

На правах рукописи

Чайковская Ольга Николаевна

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА,
ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В
ГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ
ВОЗБУЖДЕНИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета и в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института Томского государственного университета

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор Майер Георгий Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Смирнов Вячеслав Александрович

доктор физико-математических наук,
Тайченачев Алексей Владимирович

доктор физико-математических наук,
Ипполитов Иван Иванович

Ведущая организация: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова

Защита состоится «17» мая 2007 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.267.04 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, ауд. 119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 34а.

Автореферат разослан « 1 » марта 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Пойзнер Б.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из фундаментальных проблем современной молекулярной спектроскопии и люминесценции является установление зависимости спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств многоатомных молекул от их электронного строения, природы электронно-возбужденных состояний и межмолекулярных взаимодействий. Решение ее в настоящее время имеет актуальность для создания оптических молекулярных сенсоров, а также для таких смежных областей науки как биофизика, биохимия и фотохимия окружающей среды.

В связи с ростом антропогенной нагрузки эффективность природных факторов самоочистки резко падает, поэтому растет необходимость интенсификации процессов ремедиации. Достаточно новым методом очистки сточных вод является фотоиндуцированная детоксикация, т.е. использование в ремедиационных мероприятиях ультрафиолетового (УФ) облучения. Весьма обещающим представляется комбинированное действие УФ-облучения и природных детоксицирующих факторов (гуминовые вещества, биологические агенты - микроорганизмы). Оптимизация последовательных методов утилизации экотоксикантов требует фундаментального изучения эффективности и механизмов трансформации молекул каждым фактором в отдельности, а также их комбинации.

Исследования фототрансформации гидроксиароматических соединений, в частности фенолов, в искусственных условиях и природной среде привлекают пристальное внимание ученых последние 40 лет и поднялись на новую ступень в настоящее время благодаря развитию экспериментальной техники и вычислительных методов квантовой химии. Для разработки высокочувствительного флуоресцентного метода анализа и контроля содержания ароматических соединений в сточных водах необходимо установить взаимосвязь фоторазложения экотоксикантов с особенностями структуры молекул, а также влияние рН среды, спектрального диапазона источников ультрафиолетового облучения, наличия добавок на фотолиз исследуемых молекул в воде и структурированных средах (мицеллы, гуматы).

Анализ литературных данных к моменту постановки задачи исследований, решаемых в данной работе, показал, что:

- систематических исследований влияния положения и рода заместителя в ароматическом кольце фенола на фотолиз и энергетические характеристики комплексов фенол-вода состава 1:1 и

1:2 до сих пор не проводилось; слабо отражены эффекты тяжелого атома, изомерии в первичных стадиях фотохимических процессов;

- отсутствуют данные, позволяющие объяснить влияние длины волны возбуждающего излучения на фотопроцессы, происходящие в экотоксикантах;
- отсутствуют работы по сравнительному анализу протекания процессов гомогенного фотолиза гидроксилсодержащих молекул в водных растворах в присутствии гуминовых веществ при воздействии ультрафиолетовым и видимым излучением различного спектрального состава и мощности (ртутные лампы, эксилампы, эксимерные лазеры);
- нет работ по фундаментальному исследованию фотопроцессов, происходящих в органических молекулах под действием новых перспективных источников спонтанного УФ-излучения – набор эксиплексных ламп;
- не исследовано тушение флуоресценции фенолов в водно-мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ;
- не отражено влияние длины волны УФ-предобработки на последующую биodeградацию фенолов в воде;
- не изучено влияние длины волны УФ-излучения на фотоиндуцированную детоксикацию водных растворов фенолов в присутствии гуминовых веществ.
- не изучены спектрально-кинетические характеристики короткоживущих промежуточных продуктов, образующихся при фотовозбуждении водных растворов гуминовых веществ.

Целью работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств фенолов и некоторых экотоксикантов при возбуждении ультрафиолетовым излучением различного спектрального состава.

Задачи исследований.

- провести фундаментальные теоретические исследования современными методами квантовой химии первичных механизмов фотолиза молекул замещенных фенолов (Cl, Br, F, CH₃, NH₂, OH) и родственных им соединений в водных средах и предсказать пути дальнейших фотореакций;
- экспериментально изучить механизмы фотолиза органических молекул - экотоксикантов, загрязняющих водную среду (замещенные фенолы и родственные им соединения) под действием

УФ-излучения различного спектрального состава и мощности (ртутная лампа, эксилампы, лазеры);

- изучить флуоресцентные характеристики фотопродуктов, образующихся после УФ-облучения;
- установить зависимость эффективности микробиологической деструкции фенольных соединений от длины волны УФ-предоблучения;
- выявить закономерности между структурными особенностями состава гуминовых кислот различного происхождения с их реакционной способностью. Исследовать влияние длины волны УФ-облучения на связывающую, фотосенсибилизирующую и фотостабилизирующую функции гуминовых кислот.

Объекты исследования. Соединения ряда фенола: фенол, дифенолы; 2- и 4- метилфенол; 2-амино,4-метилфенол; анизол; галогензамещенные фенолы (Cl, F, Br); метил[(4-аминофенил)сульфонил]-карбамат (азулам); дигидрохинолины.

В качестве организованных сред использовались водно-мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ и водные растворы гуминовых веществ.

Методы исследования. При решении поставленных задач использовался комплексный подход, сочетающий экспериментальные (электронная, ИК-, ЯМР спектроскопия, флуоресценция, хемилюминесценция, лазерный флешфотолиз, лазерно-индуцированная флуоресценция) и расчетные методы исследования. В работе был использован разработанный ранее в отделе фотоники молекул СФТИ ТГУ пакет квантово-химических программ расчета:

- для установления закономерностей протекания фотофизических процессов в сложных молекулярных системах;
- для исследования механизма и вероятности фотореакции разрыва химических связей в многоатомных молекулах;
- для оценки протоноакцепторных свойств молекул.

В работе для достижения поставленной цели применена следующая **схема исследования.**

- На первом этапе (Глава III) изучаются спектрально-люминесцентные свойства и способность к межмолекулярным взаимодействиям органических молекул на примере класса фенолов (моно-, дифенолы, разветвленные фенолы). Исследуются фотопротолитические реакции этих молекул в водных и водно-мицеллярных растворах при 20° С.

- На втором этапе (Главы IV и V) квантово-химическими методами изучаются фотофизические процессы, протекающие в молекулах (фенолы, хинолины, азулам) с оценкой констант скоростей фотопроцессов, определяются каналы диссипации энергии возбуждения и механизм перераспределения электронной плотности между различными функциональными фрагментами молекул. Устанавливается природа фотоактивных состояний и зависимость эффективности фотопревращений от строения молекул, энергии возбуждения и комплексообразования. В этих главах рассмотрена взаимосвязь и конкуренция механизмов первичных фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в замещенных фенолах.
- На следующем этапе (Главы VI и VII) проанализирована возможность оптимизации процессов фотоиндуцированного разложения молекул в зависимости от энергии возбуждения и pH среды. Изучены особенности кинетики и механизма быстрых реакций фенолов с триплетными состояниями различных фотосенсибилизаторов, в том числе природного происхождения (гуминовые и фульвокислоты), в водных средах и спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний гуминовых веществ в воде и их реакционная способность по отношению к фенолам.
- На последнем этапе (Глава VIII) исследуются процессы фотоиндуцированного микробиологического разложения фенолов в воде в присутствии гуминовых веществ. Выявлены закономерности детоксикации поллютантов детоксицирующими факторами (воздействие УФ-излучением, гуминовые вещества, биологические агенты). На основе фундаментальных исследований методами молекулярной спектроскопии и квантовой химии получены флуоресцентные данные для прогноза детоксицирующей способности различных природных факторов (а, особенно, их комбинации). Комплексный подход в решении поставленной проблемы является оригинальным и не имеет аналогов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Квантовый выход флуоресценции анионной формы фенола и его CH_3 -, Cl -, NH_2 -замещенных выше на порядок в мицеллярных растворах по сравнению с водными при таких же условиях.
2. Появление в схеме электронно-возбужденных уровней в комплексах с Н-связью анионных форм молекул OH^- -, CH_3 -, NH_2 -замещенного фенола $T_3(\pi\sigma^*)$ -состояния и отсутствующего в комплексе аналогичного типа нейтральной молекулы, приводит к возникновению эффективного канала дезактивации $S_1(\pi\pi^*)$ -

состояния благодаря высокой скорости синглет-триплетной конверсии $k_{ST} (S_1 \rightarrow T_3) = (1-3) \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и падению на порядок квантового выхода флуоресценции анионных форм.

3. Появление в схеме электронно-возбужденных уровней *para*-хлорфенола фотодиссоциативного $S_2(\pi\sigma^*)$ -состояния, в формировании σ^* -орбитали которого участвует атом хлора, приводит при возбуждении лазерным излучением $\lambda_{\text{изл}}=266 \text{ нм}$ (длительностью импульса 200 нс, с частотой 3 кГц, мощность излучения четвертой гармоники Nd:YAG лазера 20 мВт) к фоторазрыву C-Cl-связи по механизму прямой диссоциации и за счет этого – к увеличению эффективности фотопревращений *para*-хлорфенола по сравнению с фенолом.
4. Появление в схеме электронно-возбужденных уровней молекул OH-, CH₃-, NH₂-замещенного фенола $S_2(\pi\sigma^*)$ -состояния, в формировании σ^* -орбитали которого участвуют атомы заместителя, приводит при возбуждении $\lambda_{\text{изл}}=222 \text{ нм}$ ($0.2 \div 30 \text{ мВт/см}^2$) к увеличению на два порядка константы скорости интеркомбинационной конверсии и за счет этого – к увеличению в два раза эффективности заселения фотодиссоциативного триплетного $T(\pi\sigma^*_{\text{OH}})$ -состояния в этих молекулах по сравнению с фенолом.
5. Образование комплексов с водородной связью повышает величину энергии активации фоторазрыва OH-связи фенола и его CH₃-замещенных на 2000 см^{-1} , что вызывает снижение квантового выхода фотореакции.
6. Образование H-связанного комплекса с молекулой воды по атому водорода гидроксильной группы фенола и его замещенных приводит к разрыву OH-связи в $T(\pi\sigma^*_{\text{OH}})$ -состоянии независимо от энергии возбуждения; образование H-связанного комплекса с молекулой воды по атому кислорода гидроксильной группы – в фотодиссоциативном $S(\pi\sigma^*_{\text{OH}})$ -состоянии при возбуждении в S_1 -состояние; – как в $S(\pi\sigma^*_{\text{OH}})$ -, так и в $T(\pi\sigma^*_{\text{OH}})$ -состояниях при возбуждении в области до 50000 см^{-1} .
7. Увеличение длительности импульса возбуждающего излучения $\lambda_{\text{изл}}=222 \text{ нм}$ ($0.2 \div 30 \text{ мВт/см}^2$) с 10 нс до 1 мкс приводит к увеличению на порядок эффективности фотолиза крезолов в воде.
8. Под действием оптического излучения в диапазоне длин волн 337–520 нм (азотный лазер и перестраиваемый лазер на красителе, $E=1 \div 2 \text{ мДж}$) происходит фотолиз гуминовых кислот с об-

разованием триплетных состояний их различных фрагментов с квантовыми выходами ≤ 0.01 .

9. При возбуждении УФ-излучением КгСl эксилампы $\lambda_{\text{изл}}=222$ нм ($E=1\pm 20$ Дж/см²) происходит увеличение в 2 раза токсичности водных растворов фенолов по отношению к *Photobacterium phosphoreum* и *Colpoda steini* и снижению темпа дальнейшего микробиологического разложения экотоксикантов штаммом *Penicillium tartdum* Н-2.
10. Воздействие УФ-излучением ХеСl эксилампы $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм ($E=5$ Дж/см²) приводит к фотодетоксикации (снижение токсичности в 21 раз) водных растворов фенола и крезола.

Достоверность полученных результатов определяется:

- воспроизводимостью, в пределах 5÷10%, полученных спектров электронного поглощения, лазерно-индуцированной флуоресценции исследуемых объектов в различных экспериментальных ситуациях, например Институте биохимической физики РАН, Новосибирском государственном технологическом институте и Институте водных и экологических проблем ДВО РАН;
- при измерениях на различных спектрофотометрах и спектрофлуориметрах значения характеристических длин волн отличаются не более чем ± 2 нм;
- признанием использованного пакета квантово-химических программ учеными России, Украины и Белоруссии;
- совпадением расчетной схемы фотолиза азулама с экспериментальными данными, полученными французскими учеными (M. Sarakha, M. Bolte);
- удовлетворительным согласием схемы фотолиза галогензамещенных фенола под действием УФ-излучения ($\lambda_{\text{изл}}=226$ нм) с экспериментальными данными, полученными при фотоокислении авторами (P. Boule, K. Othmen, K. Oudjehani, R.G. Brown);
- непротиворечивостью результатов проведенных исследований по изучению ИК-спектров, фотостабилизирующей и фотосенсибилизирующей функций гуминовых кислот (Д.С. Орлов, И.В. Перминова, С. Richard, и др.) и кислотно-основного равновесия фенола, *para*-крезола и *para*-хлорфенола с данными, полученными другими авторами (G. Porter, A. Broun, A.A. Крашенинников и др.);
- совпадением продуктов фотоиндуцированного биоразложения *para*-крезола штаммом *Penicillium tartdum* Н-2 (4-метилкатехол, 1,4-бензохинон, 4-гидроксибензойная кислота) с продуктами

микробиологического разложения штаммом *Bacillus stearothermophilus* (J.A.Buswell) и другими микроорганизмами (W.J.Smolenski, A.A.Карасевич).

Научная новизна работы. Впервые:

- определены константы скоростей процессов, протекающих в молекулах гетероароматических соединений из класса фенолов и пестицидов при возбуждении. Выявлены причины экспериментально наблюдаемых изменений в каналах интеркомбинационной конверсии для различных соединений этих классов;
- прямыми импульсными методами изучены спектрально-кинетические свойства активных промежуточных продуктов реакции, образующихся при фотолизе водных и щелочных растворов гуминовых и фульвокислот;
- установлена связь структуры молекул с природой электронно-возбужденных состояний и определена длина волны УФ-возбуждения, при которой происходит наиболее вероятное фоторазложение молекул;
- получены флуоресцентные характеристики экотоксикантов в воде при возбуждении УФ-излучением эксиламп ($\lambda_{\text{изл}}=222$ нм, 283 нм и 308 нм) в присутствии природных объектов (гуминовые вещества, биоагенты);
- предложена методика фотоиндуцированного биоразложения фенолов с использованием УФ-излучения эксиламп ($\lambda_{\text{изл}}=222$ нм, 308 нм) в присутствии гуминовых кислот;
- найдена комбинация для разложения *para*-крезола в воде с применением микробиологического и УФ-воздействия, при котором происходит полная утилизация молекулы;
- получены флуоресцентные характеристики водных растворов гуминовых кислот при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{изл}}=222$ нм, 308 нм) и определена их фотосенсибилизирующая функция по отношению к экотоксикантам.

Научная ценность положений и полученных результатов

- комплексный подход, сочетающий экспериментальные исследования и теоретические квантово-химические расчеты, позволяет предсказать механизмы ранних стадий фотолиза и дальнейших фотопревращений гидроксилсодержащих молекул;
- разработанный подход позволяет получать информацию о механизме и динамике процессов с участием возбужденных состояний. Большой массив констант скоростей элементарных реакций и установленные закономерности позволяют количест-

венно предсказывать величины констант скоростей переноса электрона и атома водорода;

- результаты 2-7 защищаемых положений доказали целесообразность использования набора современных источников когерентного (лазеры) и спонтанного излучения (KгCl, ХеCl и ХеVг эксилампы) для более глубокого понимания роли и соотношения различных факторов (длина волны излучения, длительность импульса, природа окружающей среды) при оценке вклада фотофизических и фотохимических процессов в циклы фотопревращений гидроксилсодержащих органических соединений.

Практическая значимость работы

- установленная зависимость направления фотохимической реакции от длины волны возбуждающего света и кислотности среды позволяет повысить выходы целевых (менее токсичных) продуктов превращения гидроксилсодержащих органических соединений и снизить выходы побочных в системах контроля и очистки сточных вод, содержащих фенолы. Использование KгCl лампы ($\lambda_{\text{изл}}=222$ нм) для фоторазложения фенолов в нейтральной среде, ХеVг лампы ($\lambda_{\text{изл}}=283$ нм) – в средах при уменьшении или увеличении рН увеличивает эффективность фотодеградации этих молекул, что позволяет рекомендовать эти результаты для разработки системы очистки сточных вод, содержащих органические загрязнители, ПАВ, щелочь или кислоту, с применением УФ-облучения;
- созданный банк флуоресцентных данных в совокупности с методикой фотоиндуцированного микробиологического разложения фенола и крезолов полезны как для понимания механизма процессов самоочищения, происходящих в природных водных экосистемах, так и при разработке новых экологически безопасных биотехнологий очистки воды, в том числе использующих природные фотосенсибилизаторы;
- фотостабилизирующее свойство гуминовых кислот при воздействии полным светом ртутной лампы и фотосенсибилизирующее – при возбуждении излучением KгCl лампы ($\lambda_{\text{изл}}=222$ нм) по отношению к фенолам позволяют целенаправленно применять гуминовые кислоты в качестве детоксицирующих агентов в ремедиационных мероприятиях.

Связь с плановыми работами. Работа выполнялась в рамках: *госбюджетных тем* «Исследование фотоники сложных органических молекул и систем» (№01200302954), «Исследование электрон-

ных спектров и фото процессов в сложных молекулярных системах» (№01960007876),

грантов Министерства образования и науки РФ: «Квантово-химическое исследование механизмов первичных фотохимических реакций в многоатомных молекулах» (№ E00-5.0-142, 2001-2002 гг.); «Влияние природы заместителя на фотохимическое разложение фенольных микропримесей в водных средах и их лазерно-индуцированную флуоресценцию» (№ E 02-12.2-63); «Эксиламповый и лазерный фотолиз и методы оптической диагностики гидроксилсодержащих экотоксикантов в водных средах» (№ А 04-2.11-769); «Межмолекулярные взаимодействия и фото процессы в молекулярных системах» (№ E02-3.2-448, 2003-2004 гг.);

ведомственной программы Федерального агентства по образованию Российской Федерации «Развитие научного потенциала Высшей школы» по разделу 3.3, проект № 34100.

грантов РФФИ: «Исследование фотолиза фенола и его замещенных в водных средах» (№ 98-03-03059-p98сибирь), «Структура и динамика ароматических биомолекул: электронные состояния и релаксационные процессы в диапазоне от фемто- до миллисекунд» (№ 04-03-81017-Бел2004_a), «Разработка базы данных по свойствам гуминовых кислот торфов для проведения фундаментальных исследований и с целью получения новых веществ заданных параметров» (№05-07-98002-p_объ_в), «Оптимизация процессов фотоиндуцированного биоразложения устойчивых ксенобиотиков в водных средах, в том числе с участием гуминовых веществ» (№06-08-01380-a).

международных грантов: grant/scholarship of PicoQuant company (2003 г., Berlin, Germany) и Biophotonics school of NATO: «From Fundamental Principles to Health, Environment, Security and Defence Applications» (2004 г., Ottawa, Canada).

Рекомендации по внедрению результатов диссертации и их дальнейшему использованию. Результаты работы используются в Томском государственном университете в качестве учебного, методического и справочного материала при подготовке кадров высшей квалификации; а также в научно-исследовательских организациях, занимающихся экологическим мониторингом природных и сточных вод (Институт водных и экологических проблем ДВО РАН г. Хабаровск; Институт биофизики РАН, г. Красноярск), изучением физико-химических и биоактивных свойств гуминовых кислот (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск); фундаментальными проблемами

физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов (Институт биохимической физики РАН, г. Москва); фотохимией молекул и макромолекул (Universite Blaise Pascal – CNRS 6505, Clermont-Ferrand, France).

Полученные результаты рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, занимающихся установлением закономерностей связи оптических свойств молекулярных сенсоров с их электронной структурой и межмолекулярными взаимодействиями: ФГУП Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Центр фотохимии РАН, Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова.

Апробация работы. Результаты и выводы работы докладывались и были представлены на 17, 18th JUPAC Symposium on Photochemistry (Spain 1998; Germany 2000), Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана» (Томск 1999, 2000; Иркутск 2001), Int. Conference MAFS (France, Paris 1999, 2001, 2003; Portugal, Lisboa 2005), 4 Межд. конференция по Лазерной физике и спектроскопии (Беларусь, Гродно 1999), EPA GSSP (Switzerland 2000), 6 Всероссийская научная конференция физиков и молодых ученых (Россия, Екатеринбург 2000), IV Всероссийская конференция с международным участием по анализу ООС «Экоаналитика» (Россия, Краснодар 2000), Int. Conference on analytical chemistry “Euroanalysis XI» (Portugal, Lisboa 2000), IX, X, XIth, ISLS (France, Montpellier 2000; Spain, Granada 2002; China, Beijing 2004, Spain, Lugo 2006), II Симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды» (Россия, Томск 2000), Int. Conference ENVIROMIS (Russia, Tomsk 2000, 2002, 2004), II совещание «Экология пойм сибирских рек и Арктики» (Россия, Томск 2000), Int. Conference SOLAR and ENPHO (Egypt, Cairo 2001; Luxor 2003, 2005), Межд. Конф. "Экология Сибири, Дальнего Востока и Арктики" (Россия, Томск 2001, 2003), I Всероссийская конференция «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Россия, Москва 2001, 2004), 4 Сибирское Совещание по климато-экологическому мониторингу (Россия, Томск 2001), XX Int. Conference on Photochemistry (Russia, Moscow 2001), Межд. конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Россия, Ростов-на-Дону 2001, 2003), Межд. конференция по современным проблемам органической химии (Россия, Новосибирск 2001), Межд.

конференция по люминесценции (Россия, Москва 2001), Int. Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers (Russia, Tomsk 1999, 2001, 2003, 2005), VI Voevodsky Conference on Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Russia, Novosibirsk 2002), Межд. конференция, посвященная 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ (Россия, Томск 2003), Межд. конференция «Гуминовые вещества в биосфере» (Россия, Москва 2003; С.-Петербург 2005), XV Симпозиум «Современная физическая химия» (Россия, Туапсе 2003), 23th Int. Symp. "INDUSTRIAL TOXICOLOGY" (Slovak Republic, Bratislava 2003), XVI Int. Conference on Chemical Reactors (Germany, Berlin 2003), 15th Int. Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (France, Paris 2004), Межд. научная конференция «Фундаментальные проблемы современной гидрогеохимии» (Россия, Томск 2004), IV съезд фотобиологов России (Россия, Саратов 2005), 5, 7 и 8 Российско-Китайский симпозиумы «Физика лазеров и применение лазеров» (Россия, Томск 2000 и 2004; Китай, Харбин 2006).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 32 статьях в центральной печати академических, включенных в перечень ВАК, и международных журналов.

Вклад автора. Идея создания в отделе фотоники молекул СФТИ научного направления, связанного с фотоиндуцированным разложением экотоксикантов и основанного на применении оригинального подхода с рассмотрением фотореакции разрыва связей в многоатомных молекулах принадлежит проф. Г.В.Майеру и проф. И.В.Соколовой. Диссертация обобщает результаты исследований автора, проводившихся с 1998 года по настоящее время в отделе фотоники молекул Сибирского физико-технического института. В исследованиях, представленных в диссертации, автору принадлежит постановка, выбор метода и решение поставленных задач, физическая интерпретация и анализ полученных результатов, обобщение полученной информации и написание научных статей. Изучение фотореакций разрыва C...галоген, N...S, C...S и O...H связей, квантово-химическое исследование влияния комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз замещенных фенола, хинолина и азулама выполнено совместно с О.К. Базыль.

Работа по исследованию кинетики быстрых реакций фенолов в присутствии гуминовых веществ начата по инициативе автора и проведена совместно с д.х.н. П.П. Левиным и асп. Н.Б. Сультимовой (г. Москва, Институт биохимической физики РАН). Изучение фотохи-

мических свойств крезолов и гуминовых кислот при возбуждении излучением эксиплексных ламп проводилось с участием разработчика Э.А.Соснина. Экспериментальные исследования спектральных свойств молекул при возбуждении лазерным излучением были проведены совместно с В.А.Светличным.

Исследование фотоиндуцированной микробиологической деградации фенолов выполнено совместно с д.б.н. Л.М.Кондратьевой и к.б.н. Е.А.Каретниковой (Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск). Билюминесцентный анализ токсичности модельных облученных растворов с использованием *Photobacterium phosphoreum* проведен совместно с д.ф.-м.н. Н.С.Кудряшевой и асп. Е.С.Федоровой (Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск).

Исследование физико-химических свойств гуминовых и фульвокислот различного происхождения методами ИК- и ЯМР-, ЭПР-спектроскопии было проведено совместно с член-корр. РАСХН Л.И.Инишевой (ТГПУ), к.т.н. Н.В.Юдиной и к.х.н. И.В.Русских (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы, содержащего 328 наименований. Объем диссертации составляет 352 страниц, включая 150 рисунков и 67 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность, выбор объектов для исследования, сформулированы цель работы и защищаемые положения. Показана новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов.

В первой главе диссертации проанализированы литературные данные о спектральных проявлениях процесса переноса протона, электрона и атома водорода при возбуждении по сравнению со свойствами основного состояния. Показана роль синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний в фотопроцессах, протекающих в молекуле, и фотохимических реакциях. В главе дан краткий обзор данных, полученных другими учеными по исследованию физико-химических свойств фенола и родственных соединений.

Во второй главе диссертации описаны объекты исследования, методика и техника эксперимента. Спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм фенола и его замещенных, гидроксизамещенных хинолинов исследованы методами электронной спектроскопии на спектрофотометре Specord M-40 с приставкой на отражение, спектрофлуориметрах Hitachi 850 и CM2003 (Solar,

Беларусь). Рассмотрена методика определения характеристик электронных полос поглощения и флуоресценции. Для расчета электронной структуры, заселенностей химических связей и исследования фотофизических процессов, протекающих в исследуемых молекулах, были использованы квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией¹. Метод позволяет рассчитать спектр, характеристики электронных полос, константы скоростей фотофизических процессов, распределение электронной плотности и изменение ее при возбуждении. Для учета межмолекулярного взаимодействия в основном и электронно-возбужденных состояниях использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП).

В качестве источников ультрафиолетового излучения при изучении фотолиза молекул были использованы: стандартная ртутная лампа высокого давления ДРТ 240 (спектральный интервал 240-600 нм), KrCl-лазер ($\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм), XeCl-лазер ($\lambda_{\text{изл}} = 308$ нм) и 4-я гармоника Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{изл}} = 266$ нм), а также эксилампы на рабочих молекулах KrCl ($\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм), XeBr ($\lambda_{\text{изл}} = 283$ нм) и XeCl ($\lambda_{\text{изл}} = 308$ нм). Изменение спектральных свойств молекул после облучения контролировалось спектрофотометрически. Стационарный фотолиз хинолинов проводили при облучении светом ртутной лампы ДРШ-1000. Спектры поглощения и кинетику образования и гибели промежуточных частиц, образующихся в процессе фототрансформации исследуемых молекул, измеряли на установке импульсного фотолиза с временным разрешением 10 нс. Фотолизаты хинолинов анализировали методом ЯМР ¹H на спектрометре Bruker WM-250² в DMSO-d₆ или CDCl₃. Частота спектрометра 250 МГц, развертка по частоте, спектры снимали с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Эффективность фоторазложения фенолов оценивалась фотометрическим методом³. Продукты фотолиза изомеров крезолы после экстракции хлороформом

¹ Метод разработан в отделе фоники молекул Сибирского физико-технического института Томского государственного университета д. ф.-м. н., проф. Г.В. Майером и д.ф.-м.н., проф. В. Я. Артюховым.

² Анализ ЯМР ¹H проводила ст.н.с. Левина И. И., группа ЯМР Института биохимической физики (ИБХФ) РАН, г. Москва.

³ Фотометрический анализ проводила Шелковникова Т. М., гидрохимическая лаборатория ОАО «Томскмониторинг», г. Томск.

исследовались хромато-масс-спектрометрическим методом⁴ на хромато-масс-спектрометре «Nermag R-10-10С».

Для исследования кинетики реакций триплетных состояний использовали метод наносекундного лазерного фотоллиза со спектрофотометрической регистрацией.

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований спектрально-люминесцентных свойств фенолов и дигидрохинолинов.

Длинноволновая полоса поглощения фенола и его замещенных во всех растворителях (гомогенных и бинарных) является структурной (рис. 1).

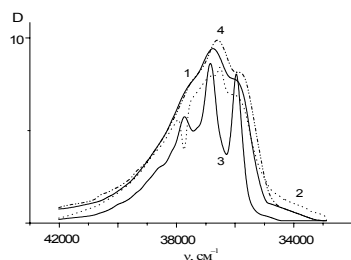


Рис. 1. Спектр поглощения фенола в различных растворителях: 1 - этанол, 2 - этанол + 2% ацетона, 3 - гексан, 4 - гексан + 10% этанола

Согласно квантово-химическим расчетам поглощение в этой области вызвано одним электронным $S_0 \rightarrow S_1$ -переходом $\pi\pi^*$ -типа, поэтому наблюдаемая структурность полосы – проявление ее колебательной структуры. Молекула фенола имеет в своей структуре ОН-группу. В зависимости от наличия другого заместителя, межмолекулярного взаимодействия и энергии возбуждения эта группа ведет себя как акцептор или как донор протонов. Заключение о взаимодействии по тому или иному атому гидроксильной группы фенола из сдвига максимума полосы в спектре поглощения в гомогенном растворителе затруднительно. По этой причине были оценены смещения трех электронно-колебательных переходов длинноволновой полосы поглощения в трехкомпонентных системах, считая, что сдвиги колебательных прогрессий, принадлежащих различным типам комплексов, будут однотипны (табл. 1 и 2). В бинарном растворителе “синий” сдвиг полосы поглощения фенола может наблюдаться, если гидроксилсодержащий растворитель выступает донором протона, а атом кислорода ОН-группы фенола – акцептором протона. Однако нельзя исключить одновременно с этим возмож-

⁴ Хромато-масс-спектрометрический анализ проводил Кадычагов П. Б., Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

ность взаимодействия по атому водорода ОН-группы, а также взаимодействия по ароматическому кольцу фенола. Например,

Таблица 1.

Положение полос поглощения фенола в зависимости от растворителя (см⁻¹)

№	растворитель	переход				
		$S_0 \rightarrow S_1$			$S_0 \rightarrow S_2$	$S_0 \rightarrow S_3$
		ν_1	ν_2	ν_3		
1	вода	38310	37590	36630	45250	47390
2	этанол	38020	36765	36100	45045	46950
3	гексан	37807	36830	35907	-	-
4	гексан+этанол (0.5%)	37590	36630	35650	-	-
5	вода+этанол (4%)	38310	37594	36630	46080	47620
6	вода+этанол (90%)	38020	37175	36230	45250	47390
7	этанол+ацетон (2%)	38168	37037	36100	45250	46950

Таблица 2. Смещение частоты ν_2 $S_0 \rightarrow S_1$ перехода фенола в различных растворителях относительно спектра паров ($\Delta\nu = \nu_2^H - \nu_2^P$)

Растворитель	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
Вода	- 460
Этанол	370
Гексан	300
Вода+этанол (4%)	- 460
Вода+этанол (90%)	- 40
Этанол+ацетон	100
Ацетонитрил	530
Диэтиловый эфир	590
Тетрагидрофуран	710
Диоксан	640
Хлороформ	640
Четыреххлористый углерод	430

для смеси фенол + гексан + этанол взаимодействие происходит по атому водорода ОН-группы фенола. По сравнению с гексаном в смеси наблюдается “красный” сдвиг всех трех пиков колебательной структуры. С увеличением концентрации этанола в смеси гексан +этанол положение пиков сохраняется. Незначительные сдвиги колебательных максимумов ν_1 и ν_2 и отсутствие сдвига ν_3 для $S_0 \rightarrow S_1$ перехода в смеси фенол + этанол + ацетон, вероятно,

обусловлен близкими значениями диэлектрической проницаемости этанола и ацетона (25.2 и 20.7).

Оценка величины смещения для каждого электронно-колебательного перехода длинноволновой полосы поглощения

(табл. 2) дает разные величины сдвигов, и даже противоположные направления их. Возможно, это связано либо с близостью других, меньших по интенсивности электронно-колебательных переходов и их различным разрешением при межмолекулярных взаимодействиях, либо с наличием прогрессий различных колебательных частот. Для протоноакцепторных растворителей величина сдвига находится в прямом соответствии с их протоноакцепторными свойствами. Образование комплексов с Н-связью приводит к тушению флуоресценции. Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что тушение флуоресценции фенола в бинарных растворителях наблюдается для добавок с основными свойствами. В смесях фенол+гексан+добавки (добавки: ацетон, диоксан, нитрометан, тетра-хлорметан) идет образование Н-связанной ионной пары. Значительное перераспределение заряда в основном состоянии подтверждается измерением дипольного момента комплекса фенол – триэтиламин в бензоле (2.96 D), который по сравнению с молекулой фенола возрастает почти в 2 раза. Резкое уменьшение интенсивности флуоресценции позволяет утверждать, что Н-связанная ионная пара обладает по сравнению с нейтральной формой фенола низкой эффективностью флуоресценции. В смеси фенол+вода+диоксан связанной ионной паре образоваться трудно из-за сильной сольватации фенола молекулами воды. Но в смеси фенол+этанол+ацетон указанный выше процесс уже возможен из-за меньшей разности диэлектрической проницаемости этанола и ацетона. Так в спектре поглощения в области 290 нм наблюдается слабая полоса (рис. 1), соответствующая связанной ионной паре, образование которой приводит к тушению флуоресценции нейтральной формы фенола (табл. 3). В спектре флуоресценции при концентрации триэтиламина в воде 0.02% полоса нейтральной формы фенола исчезает и появляется полоса в области 340 нм. Поскольку в смесях фенол+этанол+ацетон, фенол+этанол+триэтиламин полосы в области 340 нм не наблюдаются, то, вероятно, она принадлежит аниону фенола $C_6H_5O^-$, сольватированному молекулами воды, поскольку увеличение диэлектрической проницаемости растворителя облегчает диссоциацию ионной пары. Н-связанная ионная пара обладает очень низкой эффективностью флуоресценции. Сольватированный водой анион флуоресцирует эффективнее. Сравнивая значения квантового выхода флуоресценции, рассмотренные комплексы можно расположить в ряду: фенол (в гексане) < комплекс с водородной связью (гексан+спирт (этиловый, пропиловый), комплекс по атому водорода ОН-группы

Таблица 3. Особенности спектров флуоресценции фенола в различных растворителях

№	растворитель	добавка	особенности спектров
1	гексан	этанол	разгорание флуоресценции, рост относительной интенсивности флуоресценции в 3 раза
2		пропанол	
3		ацетон	тушение флуоресценции
4		диоксан	
5		нитрометан	
6		тетрахлорметан	
7	вода	диоксан	нет тушения
8		этанол	разгорание флуоресценции
9		триэтиламин	тушение флуоресценции, появление полосы в области 340 нм
10	этанол	ацетон	тушение флуоресценции
11		триэтиламин	

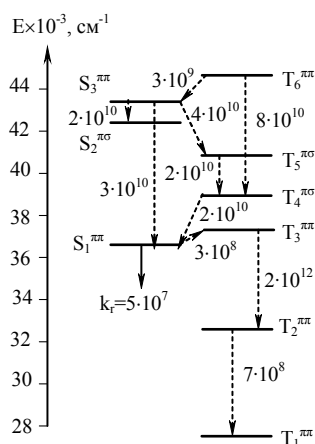
фенола) >> ионная пара (гексан+протоноакцепторный растворитель, этанол+триэтиламин, комплекс по атому кислорода ОН-группы фенола) << сольватированный водой анион фенола (вода+триэтиламин).

Для смеси фенол+этанол+триэтиламин в спектре поглощения наблюдается полоса поглощения ионной пары. Однако в спектре флуоресценции мы наблюдаем испускание только нейтральной формы фенола. Интенсивность этой полосы уменьшается с увеличением концентрации добавки. Возможно, это связано с низкой эффективностью флуоресценции этой формы в такой сложной системе, а также с процессом обратимого переноса протона в возбужденном состоянии.

Из данных квантово-химического расчета следует, что по сравнению с изолированной молекулой: спектр поглощения аниона в длинноволновой и средней областях спектра сдвигается в область низких энергий, увеличивается интенсивность электронных переходов, при этом сохраняется орбитальная природа переходов, формирующих полосы поглощения в исследуемых областях. Для правильного построения пространственной модели комплекса с водородной связью анион фенола + вода использованы результаты расчетов методом молекулярного электростатического потенциала МЭСП, позволяющего определить места наиболее сильного взаимодействия молекулы с положительно заряженной частицей. Из расчетов следует, что большая часть отрицательного заряда в молекуле аниона фе-

нола сосредоточена на атоме кислорода, вблизи которого расположены два локальных минимума МЭСП, симметричные относительно длинной оси молекулы. Это указывает на возможность одновременного присоединения двух молекул воды, то есть, комплекс состава 1:2 наиболее вероятен. Из сопоставления излучательного и безызлучательных каналов распада флуоресцентного $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса заряженной формы следует, что падение квантового выхода флуоресценции, имеющее место в комплексе молекулы аниона с молекулами воды связано с увеличением более, чем на порядок константы скорости синглет-триплетной конверсии $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\sigma^*)$. Возникновение этого эффективного канала дезактивации $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния обусловлено энергетической близостью триплетного состояния $\pi\sigma^*$ -типа, взаимодействующего с $S_1(\pi\pi^*)$ -состоянием и отсутствующего в комплексе аналогичного типа изолированной молекулы.

Рис.2. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний 4-метилфенола



В этой главе также приведены результаты исследования закономерностей образования ионных форм фенолов в основном и электронно-возбужденном состояниях в водных и водно-мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы: анионный – додецилсульфат натрия (ДДСН), катионный – N-цетилтриметил аммония бромид (ЦТАБ) и неионный – полиоксиэтиленизооктилфенол (третон) выше критической концентрации мицелло-

образования. Также были исследованы спектральные характеристики гидроксизамещенных хинолинов (ДГХ) в растворителях, обладающих различными протондонорными свойствами: вода, метиловый спирт, изопропиловый спирт и гексан.

При добавлении H_2SO_4 ($-H_0 = 0.02 \div 8.92$) или $NaOH$ ($pH = 7.54 \div 13.45$) в водные растворы фенолов наблюдаются обратимые изменения в спектрах поглощения и флуоресценции, отне-

сенные к образованию катионных или анионных

Таблица 4. Константа Штерна-Фольмера (K_{SF} , M^{-1})

растворитель	молекула						
	фенол	ани- зол	<i>n</i> -хлор- фенол	фенол	<i>n</i> - метил- фенол	<i>o</i> -метил- фенол	
тушитель	H₂O₂		щелочь				
вода	84	43	$4.7 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	
ацитонитрил	216	49	-	-	-	-	
вода+ДДСН	54	104	$1.5 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$	
вода+ЦТАБ	58	109	$8 \cdot 10^3$	$8.4 \cdot 10^3$	$8.7 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	
вода+тритон	46	43	нет ту- шения	32	4.0	2.0	
тушитель: кислота							
вода	-		0.5	2.3	1.0	4.0	
вода+ДДСН			раз- гора- ние	0.6	0.5	1.3	
вода+ЦТАБ				0.9	нет тушения		
вода+тритон				нет туше- ния	1.0	1.0	
растворитель	молекула						
	<i>n</i> -фторфенол	гидро- хинон	2-амино-4- метилфенол		<i>n</i> -бромфенол		
вода	тушитель: щелочь						
	$1.6 \cdot 10^2$		$1.4 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^5$		63	
	тушитель: кислота						
	1.2		4.8	81		0.6	

форм. На рис. 2 представлена рассчитанная энергетическая схема электронно-возбужденных состояний 4-метилфенола, где указаны наиболее вероятные фотопроцессы и константы скоростей этих процессов (s^{-1}). Эффективность процесса интеркомбинационной конверсии в ионных формах метилзамещенных фенола выше на два порядка по сравнению с их нейтральными формами. При вычислении констант ионизации было установлено, что обратная, темновая реакция рекомбинации для замещенных фенола, а, следовательно, восстановление нарушенного при возбуждении протолитического равновесия, происходит весьма быстро со скоростью $10^{-11} \div 10^{-13} c$ (для фенола 10^{-10}) по сравнению с основным состоянием – $10^{-9} c$ (для фенола 10^{-8}).

Данные табл. 4 указывают на то, что в мицеллярных растворах ионоактивного ПАВ протонодонорная способность фенола и его галогензамещенных увеличивается по сравнению с водными растворами. Введение OH и NH₂ заместителей в структуру молекулы фенола увеличивает вероятность протонирования и депротонирования этих молекул в аналогичных системах по сравнению с водными растворами и другими заместителями. Для сравнения в системах фенолы с гуминовыми веществами наблюдается слабое взаимодействие этих реагентов в возбужденном состоянии. Так значение константы бимолекулярного взаимодействия гуминовых кислот различного происхождения с фенолами составляет 0.1÷2 М⁻¹.

Возможность образования внутримолекулярной водородной связи между близко расположенными фенильной группой ароматического кольца и аминной группой гетероцикла в оксихинолинах также приводит к смене протонакцепторного центра в молекулах при возбуждении и отличию фотофизических и фотохимических свойств по сравнению с незамещенным хинолином. С увеличением протоноакцепторных центров в молекуле (азулам) приводит к тому, что зависимость эффективности заселения фотодиссоциативных состояний от энергии возбуждения становится меньше.

Четвертая и пятая главы содержат результаты квантово-химического исследования межмолекулярных взаимодействий фенолов и родственных соединений в комплексах с Н-связью различного состава и фотопроцессов, происходящих в этих молекулах. В работе проведена оценка протоноакцепторных свойств в основном и электронно-возбужденных состояниях в исследуемых молекулах, дана интерпретация электронных спектров поглощения свободных молекул и комплексов с Н-связью состава 1:1 и 1:2 с молекулами воды; выявлены закономерности заселения фотодиссоциативных состояний в молекулах фенолов от энергии возбуждения и комплекссообразования.

Квантово-химические расчеты изолированных молекул фенола и его замещенных показали, что для всех молекул в области до 50000 см⁻¹ молекулярные орбитали σ -типа, локализованные на связи OH, не участвуют в формировании волновых функций возбужденных состояний. Исследуемые молекулы в основном состоянии будут образовывать водородную связь с молекулами воды двояким образом.

В первом случае, OH-группа, проявляя протонодонорные свойства,

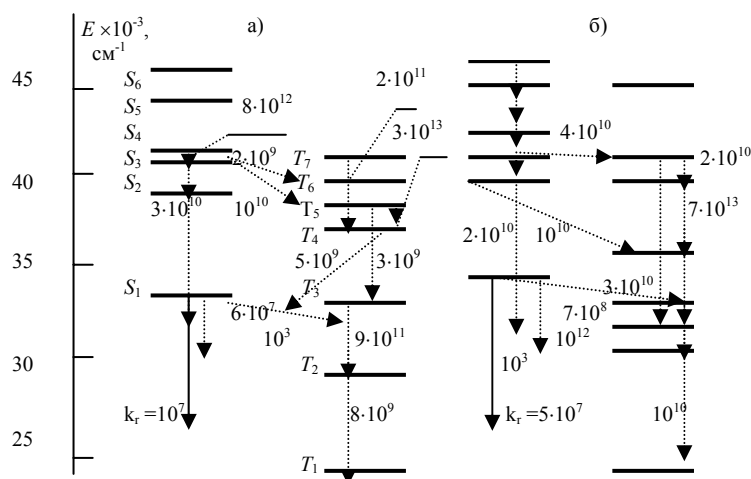


Рис. 3 и таблица 5. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний изолированной молекулы 2-амино-4-метилфенола (а) и его комплекса с молекулами воды состава 1:2 (б)

изолированная молекула				Комплекс			
состояние	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	природа состояний	состояние	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	природа состояний
$S_1(\pi\pi^*)$	33800	0.06	0.9 24→25), 0.4 23→26)	$S_1(\pi\pi^*)$	34300	0.06	0.9 32→33), 0.4 31→34)
$S_2(\pi\pi^*)$	39300	0.19	0.9 24→26), 0.3 23→25)	$S_2(\pi\pi^*)$	40400	0.18	0.9 32→34), 0.3 31→33)
$S_3(\pi\sigma^*)$	40700	0.00	0.5 24→27)	$S_3(\pi\sigma^*)$	40800	0.01	0.7 32→35), 0.6 32→36), 0.4 32→37)
$S_4(\pi\sigma^*)$	41750	0.00	0.4 24→27), 0.9 24→29)	$S_4(\pi\pi^*)$	42070	0.01	0.7 32→35), 0.5 32→36), 0.3 32→37)
$S_5(\pi\sigma^*)$	44600	0.00	0.6 23→27)	$S_5(\pi\sigma^*)$	44500	0.00	0.7 32→36), 0.4 32→37), 0.4 31→35)
$S_6(\pi\pi^*)$	45900	0.00	0.5 23→27), 0.9 24→28)	$S_6(\pi\pi^*)$	46170	0.00	0.3 32→37), 0.9 31→35)
$S_7(\pi\pi^*)$	47500	0.85	0.4 24→25), 0.4 23→25), 0.7 23→26)	$S_7(\pi\pi^*)$	48200	0.8	0.5 32→33), 0.8 31→34)
$S_8(\pi\pi^*)$	47000	0.66	0.8 23→25), 0.4 23→26)	$S_8(\pi\pi^*)$	48520	0.75	0.3 32→34), 0.8 31→33)

образует комплекс по атому водорода с молекулой воды $O \dots H-O$ в плоскости молекулы (комплекс I типа). Во втором случае атом кислорода OH-группы проявляет протоноакцепторные свойства и образуется $O \dots H-O$ связь, в которой точка максимального взаимодействия с атомом кислорода расположена в плоскости перпендикулярной плоскости молекулы фенола (над или под плоскостью молекулы) вблизи кислорода на расстоянии $\sim 0,5 \div 1 \text{ \AA}$ (комплекс II типа). Расчетные и экспериментальные спектры 2-амино-4-метилфенола в воде и гексане приведены на рис. 3, 4. Анализ природы молекулярных орбиталей (МО), участвующих в формировании волновых функций возбужденных

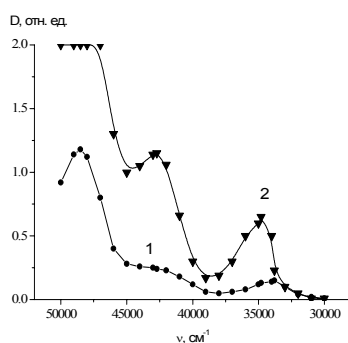


Рис. 4. Спектры поглощения 2-амино-4-метилфенола в гексане (1) и воде (2)

электронных состояний (рис. 3, 4, 5 и табл. 5) показал, что в молекуле в этих областях спектра МО σ^* -типа, в формировании которых участвовала бы $O \dots H$ связь, нет. σ^* -орбиталь состояний $S_3(\pi\sigma^*)$ и $T_4(\pi\sigma^*)$ локализована преимущественно на связях ароматического фрагмента, $C \dots N$ и $C \dots CH_3$. Электронные переходы изолированной молекулы 2-амино-4-метилфенола в возбужденные состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и $S_2(\pi\pi^*)$ из основного сопровождаются переносом электронной плотности главным образом с атома кислорода OH-группы и атома азота NH_2 -группы на атомы углерода ароматического кольца. Замещение в *para*-положении фенола атома водорода Cl или Br приводит к возникновению в области длинноволновой полосы спектра поглощения электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$, отсутствующего в спектре фенола. В формировании σ^* -орбитали этого перехода участвуют орбитали атомов связей C-Cl или C-Br. Анализ природы молекулярных орбиталей, образующих $S_3(\pi\pi^*)$ -состояние галогензамещенных фенолов показал, что орбитальная природа и локализация МО близки $S_2(\pi\pi^*)$ -состоянию фенола. Основным каналом дезактивации флуоресцентного состояния после поглощения кванта

электронных состояний (рис. 3, 4, 5 и табл. 5) показал, что в молекуле в этих областях спектра МО σ^* -типа, в формировании которых участвовала бы $O \dots H$ связь, нет. σ^* -орбиталь состояний $S_3(\pi\sigma^*)$ и $T_4(\pi\sigma^*)$ локализована преимущественно на связях ароматического фрагмента, $C \dots N$ и $C \dots CH_3$. Электронные переходы изолированной молекулы 2-амино-4-метилфенола в возбужденные состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и $S_2(\pi\pi^*)$ из основного сопровождаются переносом электронной плотности главным образом с атома кислорода OH-группы и атома азота NH_2 -группы на атомы углерода ароматического кольца. Замещение в *para*-положении фенола атома водорода Cl или Br приводит к возникновению в области длинноволновой полосы спектра поглощения электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$, отсутствующего в спектре фенола. В формировании σ^* -орбитали этого перехода участвуют орбитали атомов связей C-Cl или C-Br. Анализ природы молекулярных орбиталей, образующих $S_3(\pi\pi^*)$ -состояние галогензамещенных фенолов показал, что орбитальная природа и локализация МО близки $S_2(\pi\pi^*)$ -состоянию фенола. Основным каналом дезактивации флуоресцентного состояния после поглощения кванта

света, как и в молекулах фенола и *para*-крезола и их комплексов с водой, является синглет-триплетная конверсия в канале

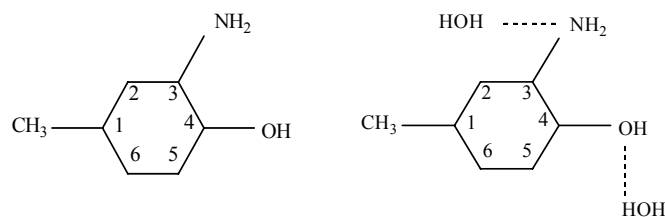


Рис. 5. Структура 2-амино-4-метилфенола и его комплекса с Н-связью с молекулами воды

$S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$ (изолированная молекула) и $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_4(\pi\pi^*)$ (комплекс). Замещение атома водорода в *орто*-положении аминогруппой в *para*-крезоле приводит к изменению эффективности как излучательного, так и безызлучательных каналов дезактивации энергии электронного возбуждения и снижению квантового выхода флуоресценции изолированной молекулы. Соотношение вероятностей дезактивации энергии $S_1(\pi\pi^*)$ -состояния по различным каналам приводит к флуоресценции 2-амино-4-метилфенола и его комплекса с водой с квантовым выходом в пределах $\gamma = 0.14 \div 0.008$, что находится в согласии с экспериментальными данными. При возбуждении в S_1 -состояние для изолированной молекулы главным каналом дезактивации энергии будет интеркомбинационная конверсия ($S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$) (рис. 3). Возбуждение в среднюю область спектра поглощения (переход $S_0 \rightarrow S_2$) приводит к частичной потере поглощенной энергии в канале триплетных состояний, поскольку, близки вероятности процессов в каналах $S_2 \rightarrow S_1$ и $S_2 \rightarrow T_5$, а также $T_4 \rightarrow S_1$ и $T_4 \rightarrow T_3$. Это приводит к зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения. Комплексообразование (рис.5) эту зависимость значительно усиливает. При возбуждении в S_2 -состояние имеет место конкуренция процессов в каналах $S_2 \rightarrow S_1$ и $S_2 \rightarrow T_5$. Часть энергии возбуждения, дезактивирующая в канал триплетных состояний путем $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_5(\pi\sigma^*)$ - конверсии, достигает состояния $T_1(\pi\pi^*)$, благодаря высокой скорости процессов внутренней конверсии по каналам $T_4 \rightarrow T_3 \rightarrow T_2$ и замедлению ее в канале $T_5 \rightarrow T_4$. Таким образом, введение аминогруппы в молекулу *para*-крезола и образование комплексов с водородными связями даже в

отсутствии фотохимических реакций приводит к заметной зависимости квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения. Расчет заселенностей ОН-связей в изолированных молекулах и их комплексах показал, что во всех состояниях $\pi\pi^*$ и $\pi\sigma^*$ -типа, образованных без участия ОН-группы, заселенность (прочность) связи при электронном возбуждении практически не меняется. В синглетных и триплетных состояниях $\pi\sigma^*_{\text{ОН}}$ - типа ($S(\pi\sigma^*_{\text{ОН}}) \equiv S_D$, $T(\pi\sigma^*_{\text{ОН}}) \equiv T_D$), σ^* - орбиталь которых локализована большей частью на ОН-связи, прочность связи значительно снижена (табл. 7).

Таблица 7. Заселенности ОН-связи в основном и некоторых возбужденных состояниях фенолов

Соединение	Состояния					
	S_0	S_1 ($\pi\pi^*$)	$S_2(S_3)$ ($\pi\pi^*$)*	S_2 ($\pi\sigma^*$)	S_D	T_4 T_D ($\pi\sigma^*$)
фенол	0.578	0.578	0.587	-	-0.176	0.570 -0.066
фенол+H ₂ O (I)	0.566	0.566	0.566	-	-0.241	0.564 -0.034
фенол+H ₂ O (II)	0.586	0.586	0.567	-	-0.083	0.579 -0.056
<i>пара</i> -крезол	0.578	0.578	0.578	0.578	0.109	0.557 -0.130
<i>пара</i> -крезол+H ₂ O(I)	0.557	0.557	0.557	0.557	-0.060	0.557 -0.124
<i>пара</i> -крезол+H ₂ O(II)	0.581	0.581	0.581	0.581	-0.027	0.581 -0.006
<i>орто</i> -крезол	0.577	0.577	0.576	0.576	0.017	0.554 0.006
<i>орто</i> -крезол+H ₂ O (I)	0.556	0.556	0.556	0.556	-0.104	0.556 0.014
<i>орто</i> -крезол+H ₂ O (II)	0.581	0.581	0.580	0.580	0.087	0.580 0.099

Таблица 8. Константы скорости перехода молекул в фотодиссоциативные состояния (с⁻¹)

Соединение	Возбужденное состояние			
	$S_1(\pi\pi^*)$		$S_2(S_3)(\pi\pi^*)$	
	$k(S_1 \rightarrow S_D)$	$k(S_1 \rightarrow T_D)$	$k(S_2 \rightarrow S_D)$	$k(S_2 \rightarrow T_D)$
фенол	10 ⁻⁷	7×10 ⁸	10 ⁻²	2×10 ¹⁰
фенол+H ₂ O (I)	10 ⁻⁵	9×10 ⁹	10 ⁻³	5×10 ¹⁰
фенол+H ₂ O (II)	2×10 ¹⁰	6×10 ⁸	10 ¹¹	2×10 ¹¹
<i>пара</i> -крезол	8×10 ⁶	2×10 ⁹	10 ⁷	5×10 ¹⁰
<i>пара</i> -крезол+H ₂ O (I)	10 ⁷	6×10 ⁹	3×10 ⁸	10 ¹¹
<i>пара</i> -крезол+H ₂ O (II)	6×10 ⁹	9×10 ⁸	2×10 ¹⁰	6×10 ¹⁰
<i>орто</i> -крезол	2×10 ⁴	2×10 ¹⁰	6×10 ⁶	5×10 ¹⁰
<i>орто</i> -крезол+H ₂ O (I)	7×10 ⁷	2×10 ¹⁰	8×10 ⁸	6×10 ¹⁰
<i>орто</i> -крезол+H ₂ O (II)	7×10 ¹⁰	2×10 ¹⁰	2×10 ¹¹	4×10 ¹⁰

Состояния $S_2(\pi\pi^)$ и $S_3(\pi\pi^*)$ принадлежат фенолу и крезолам, соответственно

Потенциальные кривые всех электронно-возбужденных состояний в области до 50000 см⁻¹ соответствуют устойчивой молекуле и только состояниям S_D и T_D – кривые распада при выборе координатой ре-

акции длины ОН-связи. Это позволяет утверждать, что возможность фоторазрыва данной связи по механизму прямой диссоциации исключена и наиболее вероятным механизмом является преддиссоциация.

Анализ констант скоростей перехода возбужденных молекул в фотодиссоциативные состояния S_D и T_D выявил следующие закономерности (табл. 8). Во-первых, эффективность заселения S_D и T_D фотодиссоциативных состояний зависит от энергии возбуждения. Возбуждение в коротковолновой области приводит к более эффективному заселению фотодиссоциативных состояний и, следовательно, к более вероятному разрыву ОН-связи. Это экспериментально подтверждено для растворов фенола и *para*-крезола в инертных растворителях и воде большим квантовым выходом фотолиза при возбуждении $\nu = 43670 \text{ см}^{-1}$ и 45450 см^{-1} , по сравнению с возбуждением $\nu = 39370 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, соотношение констант скоростей перехода в фотодиссоциативные состояния позволяет предположить, что независимо от энергии возбуждения фотолиз изолированных молекул и комплексов I типа наиболее эффективен в триплетном фотодиссоциативном состоянии. В комплексах II типа при возбуждении с $\nu = 43670 \text{ см}^{-1}$ преобладает фоторазрыв ОН-связи в состоянии S_D .

Таблица 9. Энергия активации фотореакции разрыва ОН-связи фенола, изомеров крезола и их комплексов

Соединение	$E_A(S_1)$, см^{-1}	$E_A(S_2)$, см^{-1}	$[E_A(S_1) - E_A(S_2)]$, см^{-1}
фенол	19600	17500	2100
фенол + H ₂ O (I)	22200	20000	2200
фенол + H ₂ O (II)	19600	17500	2100
<i>n</i> -крезол	19800	17500	2300
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (I)	22200	20000	2200
<i>n</i> -крезол + H ₂ O (II)	19800	17500	2300
<i>o</i> -крезол	19000	17200	1800
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (I)	21200	21000	1200
<i>o</i> -крезол + H ₂ O (II)	19000	17200	1800
Гидрохинон	16250	15500	750
Гидрохинон + 2H ₂ O (I)	20750	19250	1500
Гидрохинон + 2H ₂ O (II)	18750	17250	1500
Пирокатехин	18000	16500	1500
Пирокатехин + 2H ₂ O (I)	19250	17750	1500
Пирокатехин + 2H ₂ O (II)	19000	17250	1750

Возбуждение в коротковолновой области спектра создает близкие заселенности S_D и T_D фотодиссоциативных состояний, однако, в большинстве случаев некоторое преимущество остается за состоя-

нием T_D . Следует отметить, что $S_2(\pi\sigma^*)$ -состояние, в образовании которого заметный вклад вносит $C\cdots CH_3$ -связь, хорошо заселяется путем внутренней конверсии $S_3(\pi\pi^*) \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$, особенно в *para*-крезоле ($k_{BK} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$). Поэтому исследована возможность разрыва $C-CH_3$ -связи. Результат исследований оказался отрицательным: несмотря на снижение прочности данной связи в S_2 -состоянии ($\pi\sigma^*$ -типа) характер потенциальных кривых соответствовал устойчивой молекуле. Результаты расчета позволяют утверждать, что в комплексах I типа фотолиз имеет преимущество в триплетном состоянии T_D независимо от энергии возбуждения. В комплексах II типа при $\nu = 39370 \text{ см}^{-1}$ разрыв OH -связи с большей вероятностью следует ожидать в состоянии как S_D , так и в T_D фотодиссоциативных состояниях при $\nu = 43670 \text{ см}^{-1}$.

Эффективность фотореакции зависит не только от эффективности заселения фотодиссоциативных состояний, но также и от величины энергии активации фотореакции E^A , т.е. энергии необходимой для преодоления энергетического барьера при переходе на потенциальную кривую фотодиссоциативного состояния при условии, что в возбужденном состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ или $S_2(\pi\pi^*)$ молекула находится на нулевом колебательном уровне. Хотя полученные в расчете значения энергии активации фотореакции (табл. 9) существенно завышены, однако сравнение позволяет утверждать следующее:

1. Ведение OH , CH_3 заместителей в молекулу фенола не оказывает заметного влияния на фотофизические процессы и квантовый выход флуоресценции, но приводит к снижению энергии активации фотореакции как в изолированных молекулах, так и при образовании комплексов.
2. Зависимость квантового выхода флуоресценции фенола и его OH , CH_3 -замещенных от растворителя может быть объяснена различной величиной энергии активации фотореакции в инертных и полярных растворителях. Энергия активации фотореакции зависит от энергии возбуждения и при возбуждении в состояние $S_2(\pi\pi^*)$ она ниже на $\sim 1200-2400 \text{ см}^{-1}$, чем при возбуждении в состояние $S_1(\pi\pi^*)$ независимо от соединения.
3. Для изолированных молекул фенолов энергия активации ниже, чем для комплексов. Величина энергии активации для комплекса I типа, независимо от природы растворителя выше, чем в случае образования комплекса II типа.

4. Разные изомерные формы крезоло существенно различаются по скорости фотопревращений. Из анализа соотношения вероятностей дезактивации энергии возбуждения получено, что, благодаря высокой скорости внутренней конверсии, заселение S_D –состояния в *пара*-крезоле на два порядка выше, чем в *орто*-крезоле.

Шестая глава содержит результаты экспериментального определения зависимости фотолиза фенола и родственных соединений от энергии возбуждения в различных средах. Был исследован широкий интервал значений рН среды (-1÷14), в котором реализовались все ионные формы фенолов. В сильноокислых растворах (рН < 0.9) наблюдается флуоресценция только катиона фенолов, при переходе к нейтральным растворам появляется флуоресценция нейтральной формы. Наконец, при рН > 10.5 наблюдается флуоресценция только аниона фенолов.

Воздействие УФ-излучением как ламп, так и лазеров на водные растворы фенолов (рН=5÷7) приводит к увеличению интенсивности поглощения по всему спектру, что говорит об образовании нескольких фотопродуктов. После облучения изменения также наблюдаются и в спектрах флуоресценции: зафиксировано падение интенсивности основной полосы флуоресценции нейтральных форм фенолов в области с максимумом 296-305 нм и появление новых полос, относящихся к флуоресценции фотопродуктов (табл. 10). Сходство состава фотопродуктов, полученных в разных средах при возбуждении УФ-излучением различных источников, свидетельствует о том, что направление протекания фотохимических реакций идентичны. Спектроскопический метод определения квантового выхода фотолиза, основанный на измерении интенсивности поглощения до и после облучения в максимуме полос поглощения исследуемых молекул, является непригодным в данном случае, поскольку зафиксирован рост интенсивности поглощения в этой области. Это связано с тем, что образующиеся фотопродукты поглощают в той же области, что и исходные соединения, а это затрудняет оценку квантового выхода фотопревращений. Поэтому эффективность фотопревращений фенолов, а также влияние на эти процессы рН среды оценивалась по падению интенсивности флуоресценции фенолов в максимуме полос (в области с максимумом 296-305 нм) до и после облучения.

Анализ эффективностей фоторазложения фенола и его метилзамещенных в нейтральной среде показал, что максимальный эффект достигается при облучении КгСl-лампой с длиной волны

Таблица 10. Флуоресцентные свойства фотопродуктов метилфенолов

Раствор	рН	Источник облучения		Флуоресценция	
		$\lambda_{\text{возб}}$, нм	λ^1 , нм	λ^2 , нм	
2-метилфенол	7.1	лампа	KrCl, 222	350	–
			KrCl, 222	350*	410*
			XeBr, 283	350	–
			Hg, 240-600	350	–
			XeCl, 308	365	410
			XeCl, 308	365*	410*
		лазер	KrCl, 222	350	410
			KrCl, 222	350*	410*
			266	–	410
			–	–	–
2-метилфенол + 10^{-2} М NaOH	11.4	лампа	KrCl, 222	–	410
			XeBr, 283	–	410
			Hg, 240-600	–	–
2-метилфенол + 1 М H ₂ SO ₄	-0.2	лампа	KrCl, 222	–	–
			XeBr, 283	–	410
			Hg, 240-600	–	–
4-метилфенол	7.0	лампа	KrCl, 222	–	410
			KrCl, 222	350*	410*
			XeBr, 283	–	410
			Hg, 240-600	–	410
			XeCl, 308	365	410
			XeCl, 308	365*	405*
		лазер	KrCl, 222	–	410
			KrCl, 222	350*	410*
			266	–	410
			XeCl, 308	–	–
4-метилфенол + 10^{-2} М NaOH	11.2	лампа	KrCl, 222	–	410
			XeBr, 283	–	410
			Hg, 240-600	–	410
4-метилфенол + 1 М H ₂ SO ₄	-0.2	лампа	KrCl, 222	–	–
			XeBr, 283	–	410
			Hg, 240-600	–	–
2-амино-4-метилфенол	6.7	лампа	KrCl, 222	350	410
			XeBr, 283	–	380
			Hg, 240-600	–	380
			XeCl, 308	365	410
			XeCl, 308	365*	410*
		лазер	XeCl, 308	350	–
			XeCl, 308	350*	–*
			–	–	–
2-амино-4-метилфенол + $2.5 \cdot 10^{-3}$ М NaOH	8.2	лампа	KrCl, 222	380-400	–
			XeBr, 283	380-400	–
			Hg, 240-600	380-400	–
2-амино-4-метилфенол + $5 \cdot 10^{-3}$ М H ₂ SO ₄	2.5	лампа	KrCl, 222	380-400	–
			XeBr, 283	380	–
			Hg, 240-600	380	–

* – относится к обескислороженным растворам

возбуждения 222 нм, что соответствует $S_0 \rightarrow S_3$ -переходу в молекулах (рис. 3). Согласно данным квантово-химического расчета, при возбуждении в S_3 состояние метилфенолов происходит наибольший перенос электронной плотности в направлении с ОН-группы на атомы углеродов ароматического кольца молекулы, что способствует образованию анионных форм при возбуждении. S_2 и S_3 состояния расположены очень близко друг к другу, но имеют различную природу: $\pi\sigma^*$ и $\pi\pi^*$ -типа, благодаря чему могут смешиваться и молекула при возбуждении перейдет из S_3 в S_2 состояние, из которого выше вероятность образования аниона и эффективность заселения фотодиссоциативного триплетного состояния по каналу $S_3 \rightarrow T_D$. Количественная оценка эффективности фотопревращений фенолов в воде после облучения светом с длиной волны возбуждения 222 нм была проведена с использованием методики определения массовой концентрации суммы летучих фенолов фотометрическим методом после отгонки паром. Для 2-амино-4-метилфеннола получена наибольшая конверсия, она составляет 97%. Для *орто*- и *пара*-крезолов конверсия равна 27 и 96% соответственно. Идентификация продуктов фотолитиза проводилась хромато-масс-спектрометрическим методом после экстракции хлороформом.

Замещение хлором в *пара*-положении молекулы фенола, вызывая низкоэнергетический сдвиг $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ -перехода фенола без заметного изменения его природы, интенсивности и поляризации, а также приводит к появлению в спектре *пара*-хлорфенола новых состояний S_2 и T_2 $\pi\sigma^*$ -типа, в формировании σ^* -орбитали которых участвует C...Cl-связь. При этом переход $S_0 \rightarrow S_2(\pi\sigma^*)$ лежит в области длинноволновой полосы поглощения *пара*-хлорфенола. Заметим, что энергия состояний $S_2(\pi\sigma^*)$ и $T_2(\pi\sigma^*)$ превышает энергию диссоциации CCl-связи ($D_{C-Cl} = 393$ кДж/моль (32900 см⁻¹)), что допускает возможность фоторазрыва CCl-связи при возбуждении в вышеуказанную область. Анализ эффективности заселения фотодиссоциативных состояний $S_D(\pi\sigma^*_{CCl})$ и $T_D(\pi\sigma^*_{CCl})$ возможен по механизму прямой диссоциации, если константа скорости этого процесса выше константы $S_2(\pi\sigma^*) \rightarrow T_4(\pi\pi^*)$ -конверсии и путем преддиссоциации в состоянии $T_2(\pi\sigma^*)$, константа скорости дезактивации которого путем внутренней конверсии меньше константы скорости реакции фоторазрыва CCl-связи. Замещение хлором уменьшает вероятность фоторазрыва ОН-связи фенола, поскольку снижает эффективность заселения фотодиссоциативного состояния (за счет уменьшения

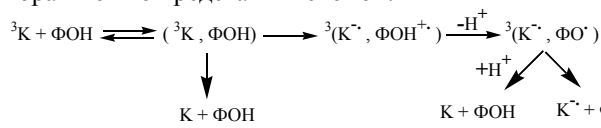
константы скорости $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_D(\pi\sigma^*_{OH})$ -конверсии с $6 \cdot 10^{11}$ до $3 \cdot 10^{11}$ s^{-1}). Это позволяет предположить, что первым шагом в цепи фотопревращений *para*-хлорфенола является разрыв CCl-связи.

Таким образом: 1. Эффективность разложения метилфенолов выше при облучении УФ-светом КгСl-лампы (при возбуждении в S_3 -состояние молекул). 2. Введение NH_2 -группы в молекулу 4-метилфенола повышает реакционную способность молекулы: эффективность фоторазложения увеличивается в ряду: 2-метилфенол < 4-метилфенол < 2-амино-4-метилфенол. 3. Обескислороживание растворов 2- и 4-метилфенолов приводит к снижению эффективности фотопревращений. Для 2-амино-4-метилфенола зафиксирована обратная зависимость. 4. Фотопревращения нейтральных водных растворов 2- и 4-метилфенолов при возбуждении УФ-излучением ламповых источников излучения приводит к образованию фотопродуктов, флуоресцирующих в области 350 и 410 нм. При изменении рН среды зафиксировано образование только одного фотопродукта, флуоресцирующего в области 410 нм.

Седьмая глава содержит результаты экспериментального исследования кинетики и механизма быстрых реакций, протекающих при фотохимических превращениях фенолов в присутствии гуминовых веществ. Для этого были исследованы кинетика и механизм фотоокисления фенолов, сенсibilизированного карбонильными соединениями методом наносекундного лазерного фотолиза. Изучена рекомбинация радикалов, возникающих при тушении триплетного состояния 4-карбоксибензофенона (К) *para*-замещенными фенола с ONH_2 , H , Cl , Br , I в качестве заместителей в водных растворах при различных значениях рН.

При импульсном фотовозбуждении растворов К ($1 \div 4$ ммоль·л⁻¹) в воде в щелочных условиях (при добавлении 0,15 моль·л⁻¹ NaOH) или в фосфатном буфере при рН 5,4 ÷ 8 (pK_a К равно 4,5, так что при данных значениях рН К находится в растворе в виде аниона) приводит за время лазерной вспышки к образованию триплетного состояния 3K , характеризующегося известным спектром поглощения с максимумом около 540 нм. Кинетика гибели 3K подчиняется закону первого порядка с константами скорости около $8 \cdot 10^5$ или $3 \cdot 10^5$ s^{-1} в щелочных или буферных растворах, соответственно. После исчезновения 3K наблюдается поглощение более долгоживущих промежуточных продуктов – в щелочных условиях $K^{\cdot-}$ ($pK_a = 8,2$), а

в буферных растворах радикалов KN^\bullet , характеризующихся спектрами поглощения с максимумами при 650 и 570 нм, соответственно. Введение в буферные растворы фенолов приводит к ускорению гибели ^3K и возрастанию (исключение составляет только 4-йодфенол) выхода относительно долгоживущих радикалов KN^\bullet . В табл. 11 приведены значения соответствующих констант скорости тушения, k_q , и квантовые выходы KN^\bullet , ϕ_{KN^\bullet} . Однако, при достаточно больших концентрациях тушителя, когда время жизни ^3K становится короче 50 нс вначале образуются относительно короткоживущие радикалы K^\bullet , причем их квантовый выход, ϕ_{K^\bullet} , практически совпадает с ϕ_{KN^\bullet} (табл. 11). Радикалы KN^\bullet образуются из K^\bullet в результате установления кислотно-основного равновесия. Кинетика гибели K^\bullet подчиняется закону первого порядка с константами скорости (k_1 , табл. 11), величины которых относительно слабо зависят от pH и на несколько порядков превышают аналогичные значения в воде в отсутствие буфера ($7 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^4$ и $2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ при pH 5, 6 и 7, соответственно). Таким образом процесс тушения ^3K фенолами (ФОН) в буферных водных растворах можно представить схемой:



где $(^3\text{K}, \text{ФОН})$ - комплекс встречи, а $(\text{K}^\bullet, \text{ФОН}^{\bullet+})$ и $(\text{K}^\bullet, \text{ФO}^\bullet)$ – соответствующие геминальные радикальные пары. Величины k_q , полученные при тушении ^3K фенолят-анионами FO^- в щелочных водных растворах, относительно слабо зависят от структуры FO^- (табл. 11). Первичным актом взаимодействия триплетных состояний 4-карбокситбензофенона с фенолами в водных растворах, в отличие от органических сред, является перенос электрона. В водно-мицеллярных растворах ДДСН кинетика гибели ^3K приобретает выраженный неэкспоненциальный характер, обусловленный распределением молекул тушителя в микрогетерогенной системе. При случайном распределении тушителя между мицеллами, которое обычно выполняется при относительно невысокой концентрации тушителя, используется формула Пуассона $P_{\langle N \rangle N} = \langle N \rangle^N / N! \exp(-\langle N \rangle)$, где $P_{\langle N \rangle N}$ – вероятность нахождения N молекул тушителя в конкретной мицелле в образце, где среднее количество молекул тушителя на одну мицеллу равно $\langle N \rangle$. При этом зависимость концентраций в мицеллярных растворах обусловлен распределением молекул тушителя в микрогетерогенной системе. При случайном распределе-

нии тушителя между мицеллами, которое обычно выполняется при относительно невысокой концентрации тушителя, используется формула Пуассона $P_{\langle N \rangle N} = \langle N \rangle^N / N! \exp(-\langle N \rangle)$, где $P_{\langle N \rangle N}$ – вероятность

Таблица 11. Константы скорости процессов тушения триплетного состояния 4-карбокисбензофенона фенолами, k_q , гибели анион-радикалов 4-карбокисбензофенона в буферных растворах, k_r , и рекомбинации радикалов, k_{RH} , квантовые выходы радикалов K^* , ϕ_{K^*} , и KH^* , ϕ_{KH^*} , а также вероятности рекомбинации первичных и вторичных триплетных радикальных пар, W_1 и W_2 , соответственно^a

Фенол	pH	$k_q \cdot 10^{-9}$, л·(моль·с) ⁻¹	ϕ_{K^*} , %	ϕ_{KH^*} , %	$k_r \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	$k_{RH} \cdot 10^{-9}$, л·(моль·с) ⁻¹	W_1	W_2
4-H	5,4	2,1	75	92	15	2,8	-	-
4-H	5,9	2,0	98	110	15	2,2	-	-
4-H	7,2	1,1	100	98	9,7	1,9	-	-
4-H	7,2 ^b	1,1	85	92	4,7	1,7	-	-
4-H	8,0	1,1	78	110	4,2	1,9	-	-
4-OCH ₃	7,2	2,0	81	97	10	1,8	-	-
4-Cl	7,2	1,8	73	90	9,7	2,1	0,0	0,0
4-Br	7,2	2,2	41	48	10	2,9	0,35±0,2	0,13±0,1
4-I	7,2	3,2	18	17	11	5,8	0,66±0,1	0,59±0,2
4-H	13	2,4	110	-	-	1,8	-	-
4-OCH ₃	13	2,3	110	-	-	2,0	-	-
4-Cl	13	2,4	110	-	-	1,8	0,0	0,0 4
Br	13	2,6	55	-	-	2,9	0,46±0,2	0,20±0,1
4-I	13	2,7	13	-	-	6,5	0,87±0,1	0,87±0,2

^a Относительные погрешности определения констант скорости и квантовых выходов ±10%.

^b В D₂O.

нахождения N молекул тушителя в конкретной мицелле в образце, где среднее количество молекул тушителя на одну мицеллу равно $\langle N \rangle$. При этом зависимость концентрации триплетных состояний ($[T]$) от времени описывается формулой:

$$[T]/[T]_0 = \exp\{-A_1 t - A_2 [1 - \exp(-A_3 t)]\} \quad (1)$$

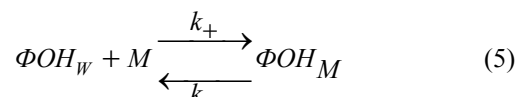
где $[T]_0$ – начальная концентрация триплетов,

$$A_1 = k_0 + k_q k \langle N \rangle / (k_q + k) \quad (2)$$

$$A_2 = k_q^2 \langle N \rangle / (k_q + k)^2 \quad (3)$$

$$A_3 = k_q + k \quad (4)$$

и k_0 , k_q и k – константы скорости первого порядка гибели триплетов в отсутствие тушителя, тушения при наличии в мицелле одной молекулы тушителя и выхода тушителя из мицеллы, соответственно. Если молекулы тушителя растворимы не только в мицеллярной, но и в водной фазах, то необходимо принять во внимание соответствующее равновесие:



где ФОН_W – тушитель в водной фазе, M – мицелла, ФОН_M – тушитель в мицеллярной фазе и k_+ – константа скорости ассоциации тушителя с мицеллой. Тогда величина $\langle N \rangle$ может быть определена по формуле:

$$\langle N \rangle = k_+ [\text{ФОН}] / (k_+ [M] + k_-) \quad (6),$$

где $[\text{ФОН}]$ – концентрация тушителя в мицеллярном растворе, а $[M]$ – концентрация мицелл. При достаточно высокой концентрации детергента (много большей критической концентрации мицеллообразования) величина $[M]$ может быть оценена как $[\text{ДДСН}] / N_A$, где N_A – число агрегации. При использовавшихся в настоящей работе условиях ($[\text{ДДСН}] = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 20°C) величина N_A была принята равной 100. Выражение (1) хорошо описывает кинетические кривые гибели ^3K в присутствии различных количеств ФОН в мицеллярных растворах ДДСН. В табл. 12 приведены значения констант скорости k_q и k , полученные при одновременной аппроксимации по формуле (1) серий соответствующих кинетических кривых, измеренных при различных $[\text{ФОН}]$. При этом значения k_q и k варьировались, а величина k_+ для всех ФОН была принята равной типичному значению $5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$. Из анализа полученных данных следует, что в гомогенных растворах, эффекты тяжелого атома на рекомбинацию первичных и вторичных радикальных пар в мицеллах близки по величине.

В кинетике рекомбинации радикальных пар кетил – феноксил эффект тяжелого атома в основном проявляется в ускорении интеркомбинационных переходов в контактном, а не пространственно-разделенном состоянии радикальных пар.

В качестве активных промежуточных частиц, ответственных за фотосенсибилизирующее действие гуминовых кислот (ГК), предпола-

гаются участие триплетных состояний различных фрагментов ГК, в том числе карбонильных и хиноидных, содержание которых в ГК составляет около 2 и 0,1 – 6 моль/кг, соответственно. В этой главе

Таблица 12. Константы скорости процессов тушения триплетного состояния 4,4'-диметилбензофенона фенолами, k_q , выхода фенолов и феноксильных радикалов из мицелл, k и k_c , соответственно, рекомбинации радикалов в мицеллах, k_r , а также квантовые выходы радикалов, φ_R , и коэффициенты распределения фенолов между мицеллярной и водной фазами, P_{MW} ^{a)}

Фенол	$k_q \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	$k \cdot 10^{-6}$, P_{MW} с ⁻¹	φ_R ,	$k_c \cdot 10^{-6}$, ^{b)} с ⁻¹	
4-H	15	30	6,7	1,0	30
4-F	9,5	10	20	1,0	18
4-Cl	8,3	2,0	100	0,95	5,1
4-Br	9,1	1,0	210	0,39	4,9
4-I	12	0,42	480	≤0,02	-

^{a)} Относительные погрешности определения констант скорости и квантовых выходов ±10%, величин P_{MW} – 20%.

^{b)} Определены при концентрации ФОН 0,05 моль•л⁻¹.

изучены спектрально-люминесцентные, лазерно-индуцируемые, кинетические характеристики, ИК-спектры гуминовых кислот различного происхождения и кинетика промежуточных продуктов природной смеси гуминовых и фульвокислот в водных щелочных растворах при длинах волн возбуждения 337, 390, 470 и 520 нм. За зарегистрировано несколько новых триплетных состояний ГФК в зависимости от длины волны возбуждения и впервые путем прямого наблюдения измерены константы скорости динамического тушения этих триплетных состояний молекулярным кислородом. Импульсное фотовозбуждение водных растворов ГК светом 470 или 520 нм приводит к возникновению слабого поглощения промежуточных продуктов, характеризующегося широким бесструктурным дифференциальным спектром со слабо выраженным максимумом около 630 нм. Соотношение квантовых выходов промежуточных продуктов при фотолизе светом 470 и 520 нм составляет 2/1. Кинетика гибели этих продуктов хорошо описывается одноэкспоненциальным

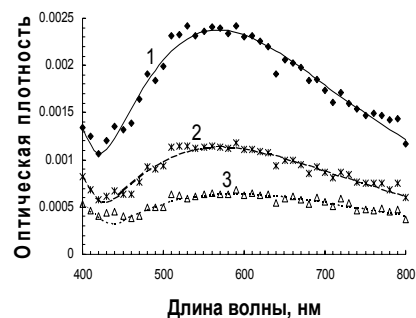


Рис. 6. Кинетика гибели промежуточных продуктов, поглощающих при 570 – 1, 750 – 2 и 400 нм – 3, полученная при лазерном фотолизе обескислороженного раствора ГФК светом 337 нм

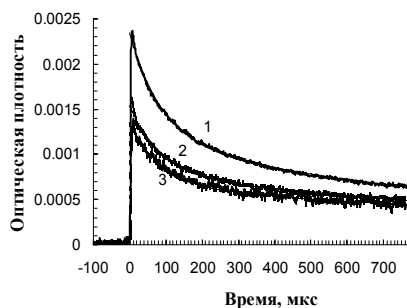


Рис. 7. Дифференциальные спектры поглощения промежуточных продуктов, полученных при лазерном фотолизе растворов ГФК светом 337 нм при разных временах после лазерного импульса: 1 – 1 мкс, 2 – 200 мкс и 3 – 800 мкс

законом с константой скорости в обескислороженных растворах около $8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, которая практически не зависит от длины волны наблюдения, что свидетельствует о том, что наблюдается один промежуточный продукт или все промежуточные продукты имеют близкую природу.

Введение в растворы кислорода воздуха сопровождается сокращением времени жизни наведенного поглощения. Кинетика гибели в воздухомонасыщенных растворах также описывается одноэкспоненциальным законом с константой скорости $2,1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, что дает константу скорости тушения промежуточного продукта молекулярным кислородом $7,2 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ (концентрация O_2 в воздухомонасыщенном водном растворе была принята равной $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$). Импульсное фотовозбуждение водных растворов ГК светом 337 нм приводит к возникновению поглощения промежуточных продуктов, характеризующегося широким бесструктурным дифференциальным

спектром с максимумом около 570 нм (рис. 6). Квантовый выход этих продуктов в 1,5 раза выше, чем выход промежуточных продуктов при фотолизе светом 470 нм (при оценке предполагалось равенство соответствующих коэффициентов экстинкции). Кинетика гибели этих продуктов описывается двухэкспоненциальным законом с константами скорости в обескислороженных растворах около $11 \cdot 10^3$ и $6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, для быстрого и медленного компонентов, соответственно характеризующихся приблизительно равными весами (рис. 7). Кинетика гибели и относительные вклады быстрого и медленного процесса не существенно зависят от длины волны наблюдения, что может свидетельствовать о том, что наблюдается совокупность промежуточных продуктов, имеющих близкую природу, но находящихся в разном молекулярном окружении. Вместе с тем, можно отметить незначительный батохромный сдвиг поглощения, отвечающего медленному компоненту, по сравнению с поглощением быстрого компонента. Введение в растворы кислорода воздуха сопровождается сокращением времени жизни наведенного поглощения.

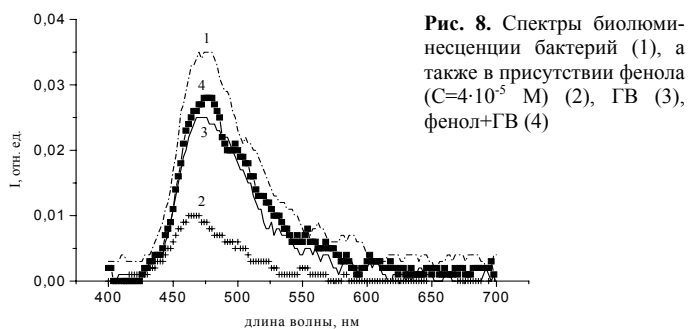
Исследования фульвокислот (ФК) методом лазерного фотолиза также выявили наличие совокупности короткоживущих промежуточных продуктов, которые эффективно тушатся молекулярным кислородом, что дает основание предположить, что это триплетные состояния различных фрагментов ФК. Полученные значения соответствующих констант скорости тушения $^3\text{ФК}$ молекулярным кислородом несколько ниже типичных величин констант скорости тушения триплетных состояний органических молекул молекулярным кислородом в водных растворах.

Введение фенолов (фенол, 4-метоксифенол, 4-хлорфенол, 4-иодфенол) в растворы гуминовых кислот в концентрациях вплоть до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ не оказывает заметного влияния на выход, кинетику гибели и спектры поглощения наблюдаемых методом лазерного фотолиза промежуточных продуктов. Следовательно, можем предположить, что наблюдающиеся в экспериментах по лазерному фотолизу триплетные состояния и радикалы ГК практически не участвуют в процессе фотосенсибилизированного разложения фенолов. Вместе с тем, многочисленные проведенные эксперименты по стационарному фотолизу фенолов продемонстрировали наличие фотосенсибилизирующего действия гуминовых кислот. Оценки относительных значений квантовых выходов фотопревращений фенола при концентрациях $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в присутствии гуминовых

веществ составляют от 0.3 до 2% по сравнению с активностью бензофенона, что соответствует выходу триплетных состояний, наблюдаемых методом лазерного фотолиза. В тоже время эффективность сенсibilизированного гуминовыми кислотами фоторазложения фенолов заметно возрастает при уменьшении концентрации фенолов от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-7} моль·л⁻¹ и практически не зависит от концентрации кислорода в растворе. Поэтому, так как при возбуждении в видимом диапазоне спектра большая часть наблюдаемых методом лазерного фотолиза триплетных состояний гуминовых и фульвокислот не реагирует с фенолами в водных растворах, то не следует ожидать фотосенсibilизированного гуминовыми веществами процесса фоторазложения фенолов. Это предполагает участие в процессе разложения фенолов долгоживущих частиц не триплетной, а, например, радикальной природы или то, что фоторазложение протекает в особых зонах гуминовых веществ, «нанореакторах», которые способны «захватывать» молекулы поллютантов.

С целью совершенствования методов детоксикации фенольных соединений **в восьмой главе** был проведен сравнительный анализ эффективности микробиологического разложения фенолов микробными сообществами, отдельными штаммами бактерий в присутствии косубстратов и гуминовых веществ при возбуждении УФ-излучением.

С помощью флуоресцентного анализа показано, что в зависимости от исходной концентрации поллютанта и времени УФ-



предоблучения, фотолиз *para*-крезола может влиять на темпы его

последующей биодegradации. При концентрации *para*-крезола 10^{-4} моль/л предварительное УФ-облучение растворов токсиканта не влияло на сроки последующей биодegradации. С увеличением концентрации *para*-крезола до 10^{-3} моль/л и времени предварительной УФ-обработки темпы биодegradации замедляются. При последовательной фото- и биодegradации *para*-крезола наблюдается изменение динамики образования и разрушения соединения, флуоресцирующего в области 400 нм, в зависимости от типа источника УФ-излучения. Использование последовательной «био-УФ» дegradации *para*-крезола позволяет не только разрушить исходный токсикант, но и снизить концентрацию образующихся метаболитов. На рис. 8. приведены спектры биолюминесценции бактерий в системах вода+фенол и вода+фенол+гуминовые кислоты. Из рисунка видно, что добавление фенола уменьшает интенсивность биолюминесценции бактерий, при этом максимум спектра сдвигается в синюю область. Известно, что за биолюминесценцию с максимумом при 470 нм отвечает голубой флуоресцентный белок люмазин-протеин, всегда присутствующий в люминесцентных бактериях, в то время как максимуму излучения при 490 нм соответствует хромофор, связанный с ферментом биолюминесцентной реакции - люциферазой. Микробиологическая дegradация *para*-крезола сопровождается образованием соединений, флуоресцирующих в области с максимумом 365 нм ($\lambda_{\text{возб.}}=280$ нм) и 400 нм ($\lambda_{\text{возб.}}=330$ нм). Соединение, флуоресцирующее в области 400 нм ($\lambda_{\text{возб.}}=330$ нм) образуется также и в ходе фотодegradации *para*-крезола. Образование этого фотопродукта при облучении растворов *para*-крезола (в концентрации 10^{-3} моль/л) ртутной лампой и КгСl эксилампой замедлялось. Вероятно, добавление токсиканта смещает метаболические процессы в бактериях и приводит к смене излучателя в спектрах люминесценции. Из рис. 8 также видно, что присутствие гуминовых веществ уменьшает токсичное действие фенолов на люминесцентные бактерии: наблюдается рост интенсивности биолюминесценции (кривая 4 по сравнению с кривой 2).

На рис. 9 и в табл. 13 приведены результаты оценки токсичности растворов фенола, показаны величины биолюминесцентных индексов (БИ) и коэффициентов детоксикации (К) в отсутствие и присутствии гуминовых кислот без облучения (рис. 9, столбцы №1 и 5) и после УФ-предоблучения: УФ+БС-8, $\lambda_{\text{изл.}}=222$ нм, $\lambda_{\text{изл.}}=308$ нм. Присутствие фенолов подавляет интенсивность биолюминесценции бактерий (БИ = 0,5) (рис. 9, столбец №1), т.е. раствор фенола явля-

ется токсичным. При облучении раствора фенола светом УФ+БС-8 или $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм наблюдается увеличение БИ (столбцы №2 и 4). Это говорит о снижении токсичности данного раствора после облучения. Максимальное значение $K=21$ соответствует раствору фенола,

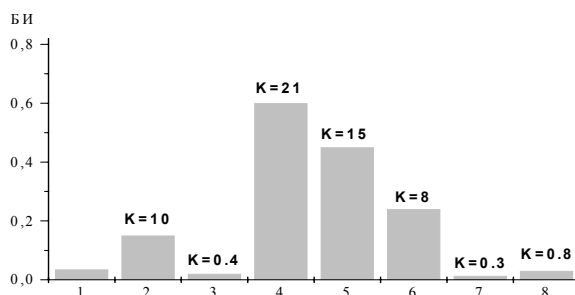


Рис. 9. Значения билюминесцентных индексов (БИ) и коэффициентов детоксикации (К) водных растворов фенола ($C=4 \cdot 10^{-5}$ М): в отсутствии (1-4) и присутствии ГВ (5-8) под действием УФ-излучения: 1 - необлученный, 2, 6 - УФ+БС-8, 3, 7 - $\lambda_{\text{изл}}=222$ нм, 4, 8- $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм

облученного $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм. Несмотря на то, что под действием излучения $\lambda_{\text{изл}}=222$ нм происходит наиболее эффективное фоторазложение фенола (табл. 13), величина БИ для этого раствора оказалась даже ниже, чем, для необлученного раствора (рис. 9, столбец №3). Это указывает на факт, что происходит увеличение токсичности ($K=0,4$) после УФ-облучения излучением КгСІ эксилампы, вероятно, за счет образования токсичных продуктов фоторазложения. Результаты билюминесцентного мониторинга токсичности показывают: 1. Добавление гуминовых веществ в облученный или необлученный водный раствор фенола приводит к детоксикации. 2. Наиболее эффективная фотоиндуцированная детоксикация раствора, содержащего экотоксикант, зафиксирована после воздействия УФ-излучения ХеСІ эксиламп с $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм.

Применение комбинированных фото-биохимических и биофотофизических методов позволило ускорить разложение не только молекул с высокой биodeградательностью (фенол, *para*-крезол), но и смеси изомеров (с различной биodeградательностью), а также соединений, которые практически не подвергаются биоразложению (*ortho*-крезол, пестициды). Полученные результаты исследования закономерностей фотоиндуцированного биоразложения фенолов в присутствии гуминовых веществ позволят с большой долей досто-

верности моделировать процессы, протекающие в окружающей среде, и закладывают основы для разработки новых технологий детоксикации гуминовыми веществами сточных вод, содержащих фенолы.

Таблица 13. Токсичность образцов после применения ультрафиолетового облучения и биоразложения

Вариант опыта	Уровень токсичности для <i>Colpoda steini</i>	
	4 часа экспозиции	6 часов экспозиции
Концентрация <i>para</i> -крезола 10^{-4} моль/л		
<i>para</i> -крезол	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=222	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2	не токсично	средний
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ + <i>P. tardum</i> H-2	средний	средний
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308 + <i>P. tardum</i> H-2	средний	средний
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=222 + <i>P. tardum</i> H-2	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2+ $\lambda_{H\beta}$	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2+ $\lambda_{H\beta}$ изл=222	средний	высокий
Концентрация <i>para</i> -крезола 10^{-3} моль/л		
<i>para</i> -крезол	высокий	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=222	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ + <i>P. tardum</i> H-2	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308 + <i>P. tardum</i> H-2	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ $\lambda_{H\beta}$ изл=222 + <i>P. tardum</i> H-2	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2+ $\lambda_{H\beta}$	средний	высокий
<i>para</i> -крезол+ <i>P. tardum</i> H-2+ $\lambda_{H\beta}$ изл=308	средний	высокий

Научные выводы:

Решена научная проблема целенаправленного влияния на каналы фотопревращений фенолов и гидроксилсодержащих хинонов с помощью возбуждения различной длиной волны УФ-излучения, а также за счет окружающей среды.

1. Образование водородной связи приводит к изменению спектрально-люминесцентных характеристик фенола и его замещенных (смещение полос поглощения, значений сил осцилляторов переходов и квантового выхода флуоресценции, исчезновение структуры полосы поглощения). Изменение этих характеристик

усиливается при образовании связанной ионной пары или аниона, сольватированного молекулами воды.

2. Эффективность образования анионных форм фенола и его замещенных в основном и возбужденном состояниях увеличивается в мицеллярных растворах катионактивного ПАВ и уменьшаются в присутствии мицелл анионактивного или неионогенного ПАВ по сравнению с водными растворами в аналогичных условиях при температуре 20°C.

3. Независимо от энергии возбуждения фотолиз изолированных молекул фенолов наиболее вероятен в триплетном фотодиссоциативном состоянии. Замещение OH-, NH₂-, галоген или CH₃-группами приводит к увеличению эффективности заселения фотодиссоциативного T_D-состояния на порядок по сравнению с фенолом.

4. Увеличение эффективности фотопревращений фенола и его Cl-, OH-, CH₃- замещенных при возбуждении в коротковолновую область поглощения ($\lambda_{изл}=222$ нм) связано с тем, что заселение фотодиссоциативных состояний увеличивается и уменьшается энергия активации фоторекции, следовательно, наиболее эффективен и разрыв OH-связи при таком возбуждении.

5. Процессы заселения фотодиссоциативных состояний в комплексах I типа эффективнее при возбуждении в коротковолновую область поглощения ($\lambda_{изл}=222$ нм) за счет увеличения эффективности заселения S_D и T_D-состояний на порядок по сравнению с изолированными молекулами. При образовании комплекса II типа зафиксировано упрочнение OH-связи при возбуждении.

Научные результаты:

1. Установлено, что эффективность флуоресценции фенола находится в следующей зависимости от растворителя: нейтральная форма в воде > анионная форма, сольватированная молекулами воды > изолированная молекула в неполярном растворителе > ионная форма.

2. Квантовый выход фоторазложения фенолов, фотосенсибилизированных гуминовыми и фульвокислотами с участием триплетных состояний, не превышает 5%.

3. Использование предварительной УФ-обработки растворов позволяет управлять фотоиндуцированным разложением гидроксилсодержащих экотоксикантов с помощью природных объектов (гуминовые вещества), которые проявляют себя как фотосенсибили-

заторы или фотостабилизаторы в зависимости от длины волны облучения.

4. Воздействие УФ-излучением ХеС1 эксилампы с $\lambda_{\text{изл}}=308$ нм или добавление гуминовых веществ в облученный раствор приводят к эффективной детоксикации фенола в воде.

5. Установлено, что различие как спектрально-люминесцентных свойств, так и механизма фотолиза в протонных растворителях изученных дигидрохинолинов обусловлено положением ОН-группы в молекуле и возможностью образования внутри-молекулярных водородных связей в случае 8-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина. У 6-окси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина механизм фотолиза определяется увеличением кислотности гидроксильной группы в возбужденном S_1 состоянии, также как у метилфенолов.

6. Введение заместителей (CH_3 , NH_2) в молекулу фенола приводит к увеличению протондонорной способности при возбуждении в ряду 2-метилфенол < 4-метил-фенол < 2-амино-4-метилфенола в воде.

7. Возбуждение в коротковолновую область поглощения нейтральных водных растворов 2-метилфенола, 4-метилфенола и 2-амино-4-метилфенола способствует максимальному разложению данных молекул. Увеличение или уменьшение рН среды (рН = 11.45 или рН = 0.25) вызывает изменение природы электронно-возбужденных состояний исследуемых молекул, и для их эффективного фотолиза необходимо возбуждение уже в длинноволновую область.

8. Увеличение времени предварительного УФ-облучения растворов или концентрации экотоксиканта, приводят к снижению их микробиологического разложения за счет образования устойчивых токсичных фотопродуктов и ингибирования ферментов, задействованных в утилизации загрязнителей.

В приложении приведены документы о внедрении результатов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Kuznetsova R., Swelichnyi V., Kopylova T., and Mayer G. Fluorescence investigations of phototransformation of phenol in aqueous solutions // J. of Fluorescence. – 2000. – Vol. 10. – No. 4. – P. 403-408.
2. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Сульtimiова Н.Б. Фотохимические методы для решения экологических проблем гидросферы // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т.13. – №3. – С. 292-296.
3. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Мизин П.А. Физико-химические свойства продуктов фотолиза фенола // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т.13. – №3. – С. 297-300.

4. Чайковская О.Н., Кузнецова Р.Т., Соколова И.В., Сульtimiова Н.Б. Протолитическое равновесие фенола в основном и возбужденном состояниях // Ж. физ. химии. – 2000. – Т. 74. – № 10. – С. 1812-1815.
5. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Kuznetsova R., Swetlichnyi V., Kopylova T., and Mayer G. Fluorescence investigations of phenols photolysis in water at various pH // Luminescence. – 2000. – V. 15. – № 2. – P. 114-117.
6. Светличный В.А., Чайковская О.Н., Базыль О.К. Соколова И.В., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П. Фотолиз фенола и *para*-хлорфенола при УФ лазерном возбуждении // Химия высоких энергий. – 2001. – Т. 35. – № 4. – С. 294-301.
7. Соколова И.В., Светличный В.А., Чайковская О.Н., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П. Влияние условий возбуждения на фотолиз фенолов // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14. – № 1. – С. 38-41.
8. Морозова Ю.П., Чайковская О.Н., Базыль О.К. Влияние бинарных растворителей на спектрально-люминесцентные свойства фенола // Изв. ВУЗов. Физика. – 2003. – №1. – С. 59-64.
9. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Kondratieva L., Karetnikova N. The role of photochemical and microbial degradation of the phenols in water // Int. J. of Photoenergy. – 2001. – V.3. – No. 4. – P.177-180.
10. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Bazyl O., Kuznetsova R., Swetlichnyi V., Kopylova T., Sultimova N., and Mayer G. The fluorescence analysis laser photolysis of phenols in water // Int. J. of Photoenergy. – 2002. – V. 4. – №2. – P.79-83.
11. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Соснин Э.А., Липатов Е.А., Тарасенко В.Ф. Фотопревращения фенолов в водных растворах при различном возбуждении // Хим. высокие энергии. – 2002. – Т. 36. – №3. – С. 311-315.
12. Чайковская О.Н., Сульtimiова Н.Б., Базыль О.К., Соколова И.В., Светличный В.А. Влияние замещения тяжёлым атомом на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз фенола // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15. – №3. – С.258-262.
13. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Сульtimiова Н.Б. Влияние pH среды на фотолиз фенола в воде // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14. – №11. – С. 1046-1050.
14. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово-химическое исследование влияния комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз изомеров крезола // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. – № 4. – С. 581-588.
15. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотолиза молекулы метил[(4-аминофенил)-сульфонил]карбамата // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97. – № 1. – С.42-47.
16. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Бегинина А.А. Спектрально-люминесцентные свойства гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – №02-03. – С.241-244.
17. Чайковская О.Н., Левин П.П., Сульtimiова Н.Б., Соколова И.В., Кузьмин А.В. Исследование триплетных состояний гуминовых веществ методом лазерного фотолиза с различными длинами волн возбуждения // Изв. АН, Сер. Хим. – 2004. – Т. 53. – № 2. – С. 313-317.
18. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я. Влияние комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойств и фотолиз молекулы метил[(4-

- аминофенил)сульфонил] карбамата // Оптика и спектроскопия. – 2005. – Т.98. – № 6. – С. 925-930.
19. Чайковская О.Н., Михалёва И.А. Исследование спектрально-люминесцентных свойств нейтральной и ионных форм фенола и *para*-хлорфенола в водно-мицеллярных растворах // Изв.ВУЗов. Физика. – 2004. – № 11. – С. 76-80.
20. Сульимова Н.Б., Левин П.П., Чайковская О.Н. Кинетика образования и гибели радикалов при фотоокислении 4-галогенфенолов сенсibilизированном 4-карбокситбензофеноном в водных растворах // Изв.АН РАН Сер.хим. – 2005. – №6. – С.1397-1402.
21. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I. V., Udina N.V. Fluorescence analysis of photoinduced degradation of ecotoxicants in presence humic acids // Luminescence (Published online inWilley InterScience). – 2005. – V.20. – P.187-191.
22. Чайковская О.Н., Соколова Т.В., Соколова И.В. Спектрально-люминесцентные свойства нейтральных и ионных форм крезолов // Ж.прикл. спектроскопии. – 2005. – Т.72. – № 2. – С.165-170.
23. Чайковская О.Н., Базыль О.К., Соколова Т.В., Соколова И.В. Влияние комплексообразования и энергии возбуждения на спектрально-люминесцентные свойства 2-амино-4-метилфенола // Изв. ВУЗов. Физика. 2005. – Т. 48. – №3. – С. 71-76.
24. Левин П.П., Чайковская О.Н., Сульимова Н.Б. Исследование кинетики быстрых реакций триплетных состояний и радикалов при фотолизе 4,4'-диметилбензофенона в присутствии 4-галогенофенолов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия в магнитном поле // Изв. АН РАН Сер.хим. – 2005. – №6. – С.1391-1396.
25. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Авдохина Н.М., Соколова И.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств нейтральной и ионной форм метилфенолов в водно-мицеллярных растворах // Изв. ВУЗов. Физика. – 2005. – Т 48. – №11. – С. 52-59.
26. Чайковская О.Н., Базыль О.К., Сульимова Н.Б. Протоноакцепторные и протонодонорные свойства фенола и его замещенных // Изв. ВУЗов Физика. – 2005. – Т. 48. – №12. – Р. 28-33.
27. Чайковская О.Н., Михалёва И.А. Тушение флуоресценции фенола и анизольа в водно-мицеллярных средах // Изв. ВУЗов Физика. – 2006. – Т. 49. – № 4. – Р. 73-79.
28. Соколова Т.В., Некипелова Т.Д., Левина И.И., Ходот Е.Н., Иванов Ю.А., Соколова И.В., Чайковская О.Н. Особенности фотолиза алкилированных окси-1,2-дигидрохинолинов в воде и метаноле // Хим. высоких энергий. – 2006. – № 1. – С. 40-48.
29. Чайковская О.Н., Соколова И.В. Флуоресцентные и фотохимические свойства гуминовых кислот // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 2-3. – С. 244-247.
30. Чайковская О.Н., Соколова И. В., Светличный В. А., Кудряшева Н.С., Федорова Е.С. Люминесцентный анализ фотоиндуцированной детоксикации фенола // Ж. прикл. спектроскопии. – 2006. – Т.73. – № 6. – С.665-670.
31. Соколова Т. В., Чайковская О.Н., Соснин Э. А., Соколова И. В. Фотопревращения 2-метилфенола, 4-метилфенола и 2-амино-4-метилфенола в воде // Ж. прикл. спектроскопии. – 2006. – Т.73. – № 5. – С.566-572.
32. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Swetlichnyi V., Karetnikova E., Fedorova E., Kudryasheva N. Fluorescent and bioluminescent analysis of sequential UV-biological degradation of *p*-cresol in water // Luminescence (Published online inWilley InterScience). – 2007. – V. 22. – P. 29-34.

Автор выражает благодарность всему коллективу отдела фотоники молекул СФТИ за внимательное отношение и помощь в проведении работы, а также аспиранткам Т.В.Соколовой и Н.Б.Сультимовой, магистрам П.А.Мизину и В.А.Жуку, дипломникам А.А.Бегининой, И.А.Михалевой и М.В.Трегубкиной.