ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2011, том 45, № 3, с. 245–251

ФОТОХИМИЯ

УДК 544.52+544.526.2+547.32

ФОТОХИМИЯ БИСФЕНОЛА Е В ПРИСУТСТВИИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2011 г. И. П. Поздняков*, Л. Го**, Е. М. Глебов*, Ф. Ву**, В. Ф. Плюснин*, В. П. Гривин*, Н. Денг**

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3
E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru
Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2
**Университет г. Ухань. Факультет экологии
430072, Ухань, Хубэй, КНР

Поступила в редакцию 22.09.2010 г.

Методом наносекундного лазерного фотолиза и времяразрешенной флуоресценции изучена фотохимия и фотофизика водных растворов 4,4'-этиленбисфенола (BPE) и его комплекса с β-циклодекстрином. Для обеих систем первичным фотохимическим процессом является фотоионизация, приводящая к образованию пары гидратированный электрон–феноксильный радикал. Образование комплекса включения между BPE и β-циклодекстрином приводит к увеличению как квантовых выходов флуоресценции и фотоионизации (с 0.009 до 0.16), так и времени жизни флуоресценции (с 0.07 до 2.5 нс), что связано с уменьшением скорости тушения возбужденного синглетного состояния BPE молекулами растворителя.

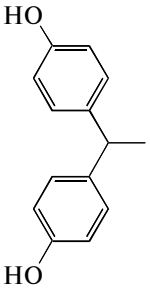
Бисфенол Е (4,4'-этиленбисфенол, BPE) широко применяется в производстве смол и пластмасс. Это соединение довольно токсично (EC_{50} = 0.91 μM) и может проявлять эстрогенную активность при концентрации в пределах 10^{-6}–10^{-4} M [1–3]. Следует отметить, что BPE поглощает в УФ-области и может подвергаться фотохимической трансформации под действием солнечного света. В связи с этим одним из перспективных методов очистки сточных вод от BPE, наряду с (био)химическими методами, может быть фотохимический метод с использованием солнечного или искусственного света.

Циклодекстрины (CD) относятся к циклическим олигосахаридам и состоят обычно из 6(α-CD), 7(β-CD) или 8(γ-CD) остатков молекул α-D-глюкопиранозы, объединенных в макроциклы α-D-1,4-гликозидными связями. Строение CD обеспечивает наличие внутренней гидрофобной полости и внешней гидрофильной периферии, что обеспечивает CD способность образовывать комплексы включения типа "гость–хозяин" с различными гидрофобными соединениями. Такое комплексообразование часто приводит к значительному изменению фотохимии и фотофизики молекулы "гостя". Было показано, что образование комплексов включения с циклодекстринами может быть использовано для разработки новых каталитических методов фотохимической очистки от загрязнений в растворах и твердой фазе [4–6].

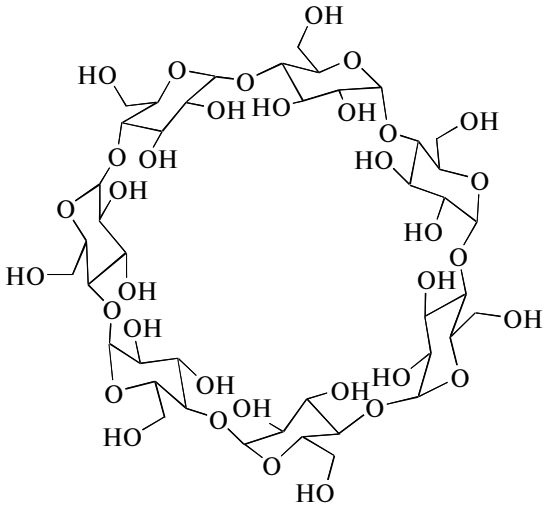
В работе [6] методами стационарного фотолиза, флуоресценции и жидкостной хроматографии было показано, что BPE образует устойчивый комплекс включения состава 1 : 1 с молекулой β-циклодекстрина (β-CD), причем комплексообразование приводит к пятикратному увеличению выхода УФ-фотодеградации BPE. Данная работа посвящена изучению фотохимии и фотофизики BPE в водных растворах в свободном состоянии и в комплексе с β-циклодекстрином (BPE-βCD) с помощью времяразрешенных методов и выяснению механизма усиления фотодеградации BPE при комплексообразовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Этиленбисфенол ("Sigma–Aldrich", >99%) и β-циклодекстрин ("Wako Pure Chemical Inc", >97%) использовали без дополнительной очистки. Характерные концентрации реагентов были 3.5×10^{-4} и 1×10^{-3} M соответственно. В этих условиях большая часть BPE связана в комплексе состава 1 : 1 с β-CD ($K = 7.8 \times 10^3$ M^{-1}) [6]. Химические структуры BPE и β-CD показаны на схеме 1:



BPE



β-CD

Схема 1.

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре "Agilent 8453" ("Agilent Technologies"). Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились на ранее описанной [7] установке с возбуждением четвертой гармоникой (266 нм) неодимового лазера LS-2137U производства ООО "Лотис ТИИ" (длительность импульса 5–6 нс, энергия в импульсе 1–20 мДж). Временное разрешение установки составляло 50 нс.

Оптические и фотофизические свойства BPE и BPE-βCD

	BPE (H_2O)	BPE-βCD (H_2O)	BPE (ACN)
λ_{max}^{abs}, нм	275	278	278
λ_{max}^{fl}, нм	305	306	304
ε_{max}, M^{-1} $см^{-1}$	4000	4300	–
ϕ_{fl}	0.009	0.16	0.07
τ_{fl}, нс	0.07	0.07 (25%) 2.5 (75%)	4.1

Спектры и кинетические кривые флуоресценции были получены на спектрофлуориметре FLSP920 ("Edinburg Instrument"). В качестве источника возбуждения использовались ксеноновая лампа Xe900 ($\lambda_{ex} = 270$ нм) и лазерный диод EPLED-280 ($\lambda_{ex} = 280$ нм, длительность импульса 800 пс) соответственно. Квантовый выход флуоресценции BPE и комплекса BPE-βCD были определены по методике [8] с использованием раствора триптофана в воде ($\phi = 0.14$) в качестве стандарта.

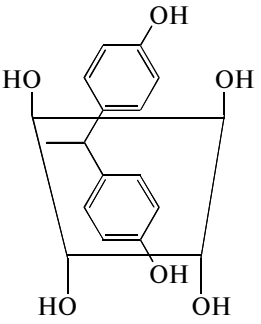
Если не оговорено особо, все эксперименты проводили в кювете с длинной оптического пути 1 см в насыщенных кислородом или аргоном водных растворах при температуре 298 K и атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

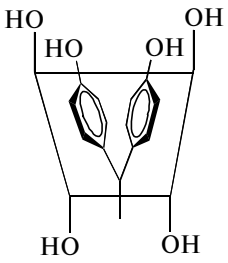
Фотофизика BPE и BPE-βCD в водном растворе

Спектры поглощения и флуоресценции BPE-βCD и BPE представлены на рис. 1а, соответствующие кинетические кривые флуоресценции – на рис. 1б, 1в. Образование комплекса между BPE и β-CD приводит к небольшому красному сдвигу длинноволновой полосы поглощения BPE (таблица) и практически не меняет форму полосы флуоресценции. Однако комплексообразование значительно увеличивает квантовый выход и времена жизни флуоресценции BPE (таблица). Этот факт может быть связан с уменьшением подвижности BPE в полости β-CD, что может приводить к падению скорости внутренней конверсии в возбужденном состоянии BPE, с экранированием этого состояния от молекул растворителя или изменением локальной полярности среды [9–11]. Чтобы сделать выбор между этими возможностями, были проведены измерения флуоресценции BPE в ацетонитриле. Данный растворитель обладает высокой полярностью, близкой к полярности воды, но не способен образовывать водородные связи и тушить возбужденные состояния молекул по механизму переноса протона. Было обнаружено, что как квантовый выход, так и время жизни флуоресценции свободного BPE в ацетонитриле значительно превышают соответствующие значения в водном растворе (таблица). Следовательно, можно сделать вывод о том, что главной причиной увеличения времени жизни возбужденного состояния BPE является экранирование этого состояния от молекул воды.

Можно предположить две возможных структуры комплекса BPE-βCD (схема 2):



А



Б

Схема 2.

А. Одно фенольное кольцо погружено в полость β-CD, второе находится в объеме растворителя.

Б. Молекула BPE полностью погружена в полость β-CD.

Структура комплекса А была предложена в работе [6] на основании расчетов методами молекулярной динамики и PM3, выполненных в среде ChemOffice 2004. В этом случае, используя известное значение константы комплексообразования, можно посчитать, что около 60% фенольных колец BPE находится в растворе. Так как коэффициенты поглощения свободного и закомплексованного BPE практически совпадают, то отношение амплитуд короткоживущей и долгоживущей компонент люминесценции должно быть 60 : 40, что не согласуется с экспериментально наблюдаемым отношением 25 : 75 (таблица). В то же время при реализации структуры Б указанное выше отношение должно быть 15 : 85. Данная величина близка к экспериментальному значению, это позволяет нам предполо-

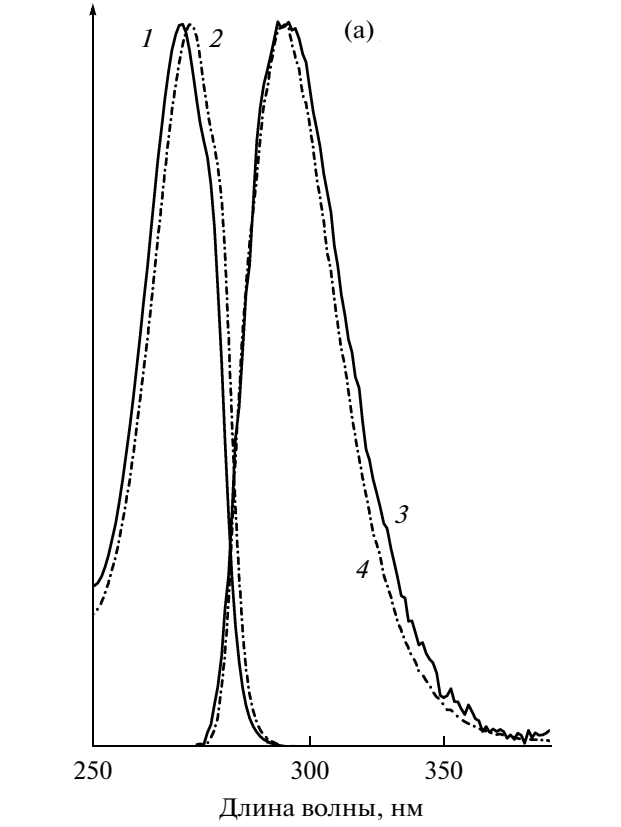


Рис. 1. а – Нормализованные спектры поглощения (*1*, *2*) и флуоресценции (*3*, *4*) BPE (*1, 3*) и комплекса BPE-βCD (*2, 4*). б – Кинетическая кривая флуоресценции BPE на 310 нм (*1*) и аппаратная функция (*2*). Сплошная линия – наилучшая подгонка биэкспоненциальной функцией со сверткой с инструментальной функцией. Вторая очень слабая компонента (0.2%) отвечает флуоресценции примеси в BPE. в – Кинетическая кривая флуоресценции BPE-βCD на 310 нм (*1*) и аппаратная функция (*2*). Сплошная линия – наилучшая подгонка биэкспоненциальной функцией со сверткой с аппаратной функцией.

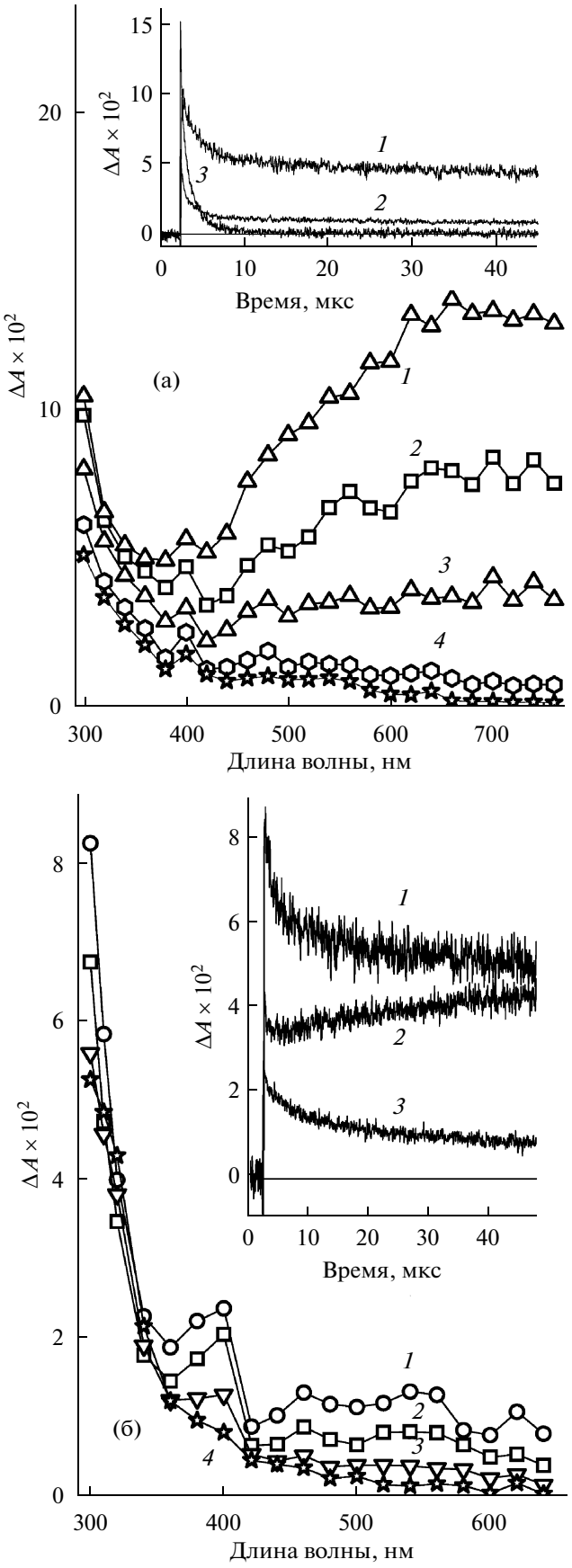


Рис. 2. а – Лазерный импульсный фотолиз BPE в обескислороженном водном растворе. Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (*1*), 0.4 (*2*), 1.2 (*3*), 3.6 (*4*) и 10 (*5*) мкс после лазерного импульса. На вставке показаны кинетические кривые на 300 (*1*), 400 (*2*) и 720 (*3*) нм. б – Лазерный импульсный фотолиз BPE в насыщенном кислородом водном растворе. Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.4 (*1*), 2 (*2*), 14 (*3*) и 48 (*4*) мкс после лазерного импульса. На вставке показаны кинетические кривые на 300 (*1*), 320 (*2*) и 400 (*3*) нм.

жить, что структура Б лучше соответствует строению BPE-βCD.

Фотохимия BPE в водном растворе

Импульсное возбуждение обескислороженных водных растворов BPE (266 нм) приводит к появлению промежуточного поглощения, состоящего из трех полос с максимумами на <300, 400 и ≈700 нм (рис. 2а). Полосы с максимумами на 400 и 700 нм исчезают с существенно разными скоростями (рис. 2а, вставка), что указывает на образование двух интермедиатов. Из работ по импульсному радиолизу известно, что широкая полоса с максимумом на 720 нм принадлежит поглощению гидратированного электрона (e^-_{aq}, $\varepsilon^{720} = 2.27 \times 10^4$ M^{-1} $см^{-1}$) [12, 13]. Таким образом, УФ-возбуждение BPE приводит к фотоионизации с образованием пары гидратированный электрон–феноксильный радикал ($ArO^\bullet$), что является типичной ситуацией в фотохимии фенолов в водных растворах [14].

В насыщенных кислородом растворах гидратированный электрон быстро гибнет в реакции с O_2 с образованием супероксид анион-радикала ($k = 2 \times 10^{10}$ M^{-1} $с^{-1}$ [12]), что позволяет зафиксировать спектр поглощения долгоживущего феноксильного радикала, образующегося при фотоионизации BPE (рис. 2б). Данный спектр состоит из трех полос с максимумами <300, 400 и ≈550 нм, что хорошо согласуется с данными по спектрам поглощения феноксильных радикалов бифенолов [15, 16].

Выходы гидратированного электрона и радикала $ArO^\bullet$ демонстрируют нелинейную зависимость от энергии лазерного импульса (рис. 3а), что указывает на появление вклада от двухфотонной ионизации при высоких интенсивностях возбуждения.

$$ArOH - h\nu \rightarrow ArO^\bullet + H^+ + e^-_{aq}, \quad (1)$$

$$ArOH - 2\,h\nu \rightarrow ArO^\bullet + H^+ + e^-_{aq}. \quad (2)$$

Аппроксимация экспериментальных данных по формуле $\Delta A = aI + bI^2$ позволяет оценить квантовый выход однофотонной фотоионизации BPE, $\phi(266\text{ нм}) = 4 \times 10^{-3}$. Коэффициент поглощения $ArO^\bullet$ ($\varepsilon^{400} = 4.7 \times 10^3$ M^{-1} $см^{-1}$) был определен путем параллельного измерения поглощения на 400 нм (ΔD^{400}) (импульсный фотолиз насыщенных кислородом растворов BPE) и концентрации гидратированного электрона (импульсный фотолиз обескис-

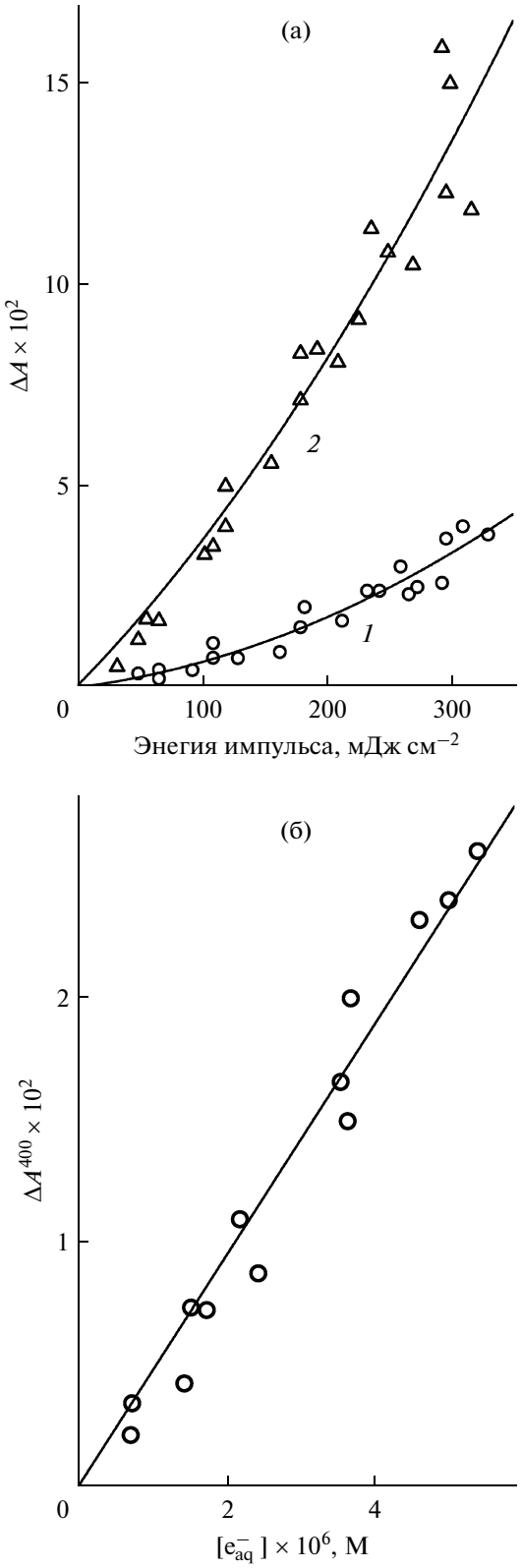


Рис. 3. а – Зависимость выхода радикала ArO$^\bullet$ (*1*) и гидратированного электрона (*2*) от энергии лазерного импульса. Сплошные кривые – наилучшая подгонка по формуле $\Delta A = aI + bI^2$. б – Зависимость ΔA^{400} от начальной концентрации гидратированного электрона.

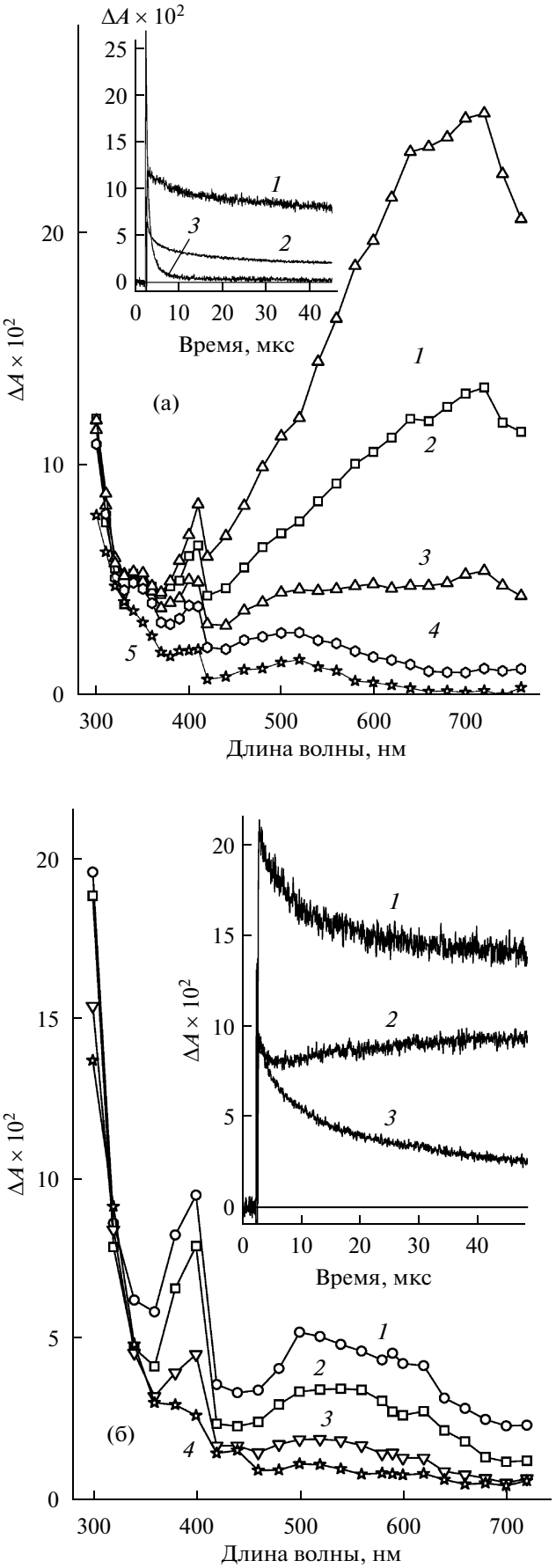


Рис. 4. а – Лазерный импульсный фотолиз BPE-βCD в обескислороженном водном растворе. Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (*1*), 0.4 (*2*), 1.2 (*3*), 4 (*4*) и 48 (*5*) мкс после лазерного импульса. На вставке показаны кинетические кривые на 300 (*1*), 400 (*2*) и 720 (*3*) нм. б – Лазерный импульсный фотолиз BPE-βCD в насыщенном кислородом водном растворе. Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.4 (*1*), 2 (*2*), 14 (*3*) и 48 (*4*) мкс после лазерного импульса. На вставке показаны кинетические кривые на 300 (*1*), 320 (*2*) и 400 (*3*) нм.

лороженных растворов BPE) при варьировании значений энергии лазерного импульса (рис. 3б).

В обескислороженных растворах гидратированный электрон может исчезать в процессе рекомбинации ($2k = 1.1 \times 10^{10}$ $M^{-1} c^{-1}$ [12]), реакциях с протоном ($2k = 1.1 \times 10^{10}$ $M^{-1} c^{-1}$ [12]), с BPE или $ArO^{\bullet}$ [7, 17].

Известно, что характерной особенностью феноксильных радикалов является их гибель в реакциях рекомбинации с образованием димерных продуктов (дигидроксибифенилов) или диспропорционирования с образованием исходного соединения и соответствующего хинона [18, 19]. Также феноксильные радикалы могут реагировать с супероксид анион-радикалом с образованием пероксид-аниона [20]:

$$ArO^{\bullet} + O_2^{-\bullet} \longrightarrow ArOO_2^{-}. \qquad (3)$$

Образование димерных продуктов и/или $ArOO_2^{-}$ может объяснять сложную кинетику гибели промежуточного поглощения, наблюдаемую в импульсных экспериментах с насыщенными кислородом растворами BPE (рис. 2б, вставка). Детальное определение механизма и констант скоростей гибели промежуточных частиц выходит за рамки данной статьи.

Фотохимия комплекса BPE-βCD в водном растворе

На рис. 4а представлены спектры промежуточного поглощения, регистрируемые при импульсном возбуждении обескислороженных водных растворов BPE-βCD (266 нм). Как и в случае свободного BPE, наблюдаются полосы поглощения гидратированного электрона и феноксильного радикала. Таким образом, фотоионизация является основным фотохимическим процессом и для комплекса BPE-βCD.

Оптический спектр поглощения $ArO^{\bullet}$ в полости β-CD ($ArO^{\bullet}$-βCD), полученный в импульсных экспериментах с насыщенными кислородом растворами (рис. 4б), по форме очень близок к спектру свободного радикала. Величина коэффициента поглощения радикала $ArO^{\bullet}$-βCD на 400 нм ($\varepsilon^{400} = 6 \times 10^3$ M^{-1} $см^{-1}$) была определена по методике, указанной выше для $ArO^{\bullet}$ (рис. 5б).

Выход гидратированного электрона и $ArO^{\bullet}$-βCD демонстрирует хорошую линейную зависимость от энергии лазерного импульса (рис. 6а), что указывает на преобладание однофотонной ионизации в использованном диапазоне энергий:

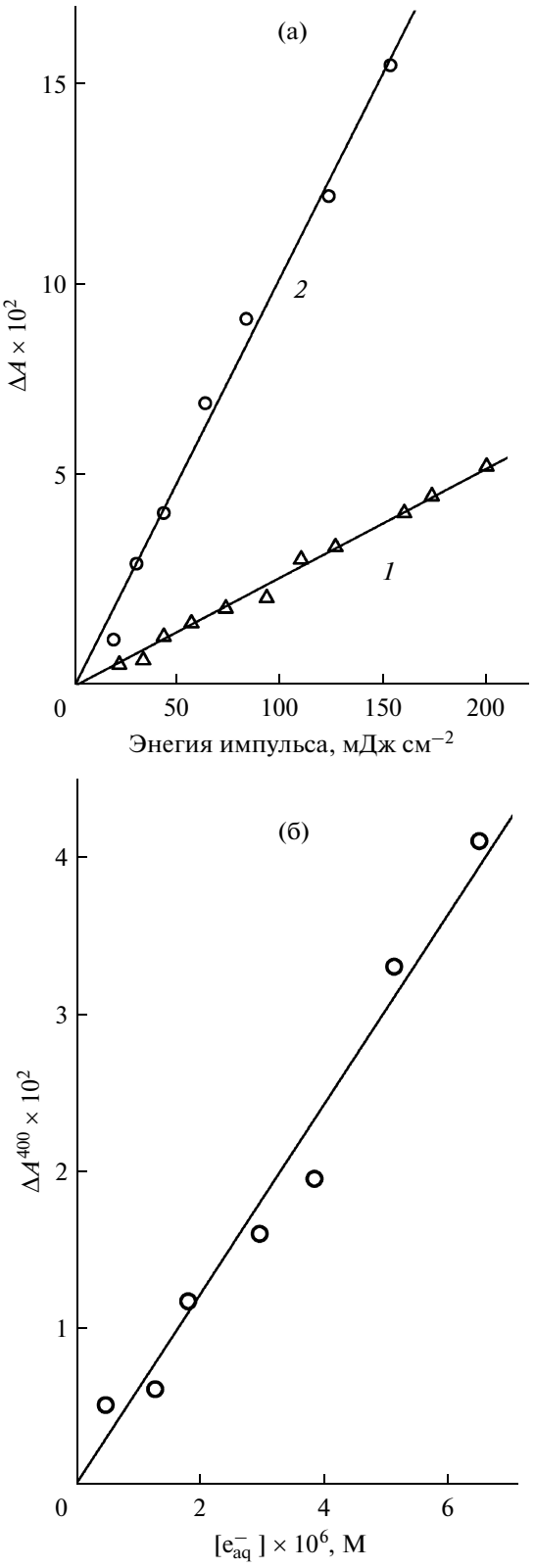


Рис. 5. а – Зависимость выходов радикала ArO$^\bullet$-βCD (*1*) и гидратированного электрона (*2*) от энергии лазерного импульса. б – Зависимость ΔA^{400} от начальной концентрации гидратированного электрона.

$$ArOH\text{-}\beta CD - h\nu \rightarrow ArO^\bullet\text{-}\beta CD + H^+ + e^-_{aq}. \quad (4)$$

Основное отличие фотохимии свободного BPE и BPE-βCD связано с пятикратным ростом квантового выхода однофотонной ионизации в случае комплекса (ϕ(266 нм) = 1.9×10^{-2}), что связано с увеличением времени жизни возбужденного состояния BPE при образовании комплекса включения. Следует отметить, что данный результат хорошо согласуется с низкой фотохимической стабильностью комплекса BPE-βCD, наблюдаемой в стационарных фотохимических экспериментах [6].

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.И. Круппе за ценные замечания и плодотворную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00313, 09-03-00330, 08-03-92205-ГФЕН), национального научного фонда КНР (грант № 40503016) и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2009–2011 гг. (грант № 70).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hashimoto Y., Moriguchi Y., Oshima H., Kawaguchi M., Miyazaki K., Nakamura M.* // Toxicol. in Vitro. 2001. V. 15. P. 421.
2. *Ike M., Chen M.-Y., Jin C.-S., Fujita M.* // Environ. Toxicol. 2002. V. 17. P. 457.
3. *Chen M.-Y., Ike M., Fujita M.* // Environ. Toxicol. 2002. V. 17. P. 80.
4. *Ishiwata S., Kamiya M.* // Chemosphere. 1999. V. 39. P. 1595.
5. *Villaverde J., Maqueda C., Undabeytia T., Morillo E.* // Chemosphere. 2007. V. 69. P. 575.
6. *Wang G., Xue X., Li H., Wu F., Deng N.* // J. Mol. Catalysis A: Chem. 2007. V. 276. P. 143.
7. *Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Pages S., Vauthey E.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 181. P. 37.
8. *Eaton D.F.* // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 1107.
9. *Coly A., Aaron J.-J.* // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 360. P. 129.
10. *Galian R.E., Veglia A.V., Rossi R.H.* // Analyst. 1998. V. 123. P. 1587.
11. *Muthu Vijayan Enoch I.V., Swaminathan M.* // J. Fluoresc. 2004. V. 14. P. 751.
12. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 17. P. 513.
13. *Hare P.M., Price E.A., Bartels D.M.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6800.
14. *Richard C., Grabner G.* // The Handbook of Environmental chemistry, V. 2., Part L, Environmental photochemistry / Ed. by Boule P. Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg, 1999.
15. *Dou D.-Y., Liu Y.-B., Zhao H.-W., Kong L., Yao S.-D.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2005. V. 171. P. 209.
16. *Sarakha M., Bolte M., Burrows H.D.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997. V. 107. P. 101.
17. *Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 14109.
18. *Joschek H.-J., Miller S.I.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3273.
19. *Ye M., Schuler R.H.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 1898.
20. *Neta P., Grodkowski J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 109.