УДК 544.52+544.526.2+547.32

Фотохимия гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты в водных растворах в присутствии циклодекстринов

М. П. ЮРКОВА, И. П. ПОЗДНЯКОВ, В. П. ГРИВИН, В. Ф. ПЛЮСНИН

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН, ул. Академика Ржанова, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: yurkova@kinetics.nsc.ru

Аннотация

Методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследована фотодеградация гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т) в водных растворах. Показано, что в первичном фотохимическом акте происходят одно- и двухфотонная ионизация гербицида и образование пары гидратированный электрон – катион-радикал. В обескислороженных растворах гидратированный электрон гибнет в реакции захвата исходным соединением, а катион-радикал гидролизуется водой с образованием долгоживущего феноксильного радикала. Также было изучено комплексообразование 2,4,5-Т с β- и γ-циклодекстринами (2,4,5-Т–β(γ)-CD) и его влияние на скорость стационарного фотолиза гербицида.

Ключевые слова: фотохимия, фотодеградация, гербициды, фотоионизация, гидратированный электрон, лазерный импульсный фотолиз, циклодекстрины, комплексы включения

ВВЕДЕНИЕ

2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) – один из широко применяемых гербицидов в сельском хозяйстве, чье мировое производство составляет десятки тысяч тонн в год [1, 2]. Будучи производным 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,5-Т является токсичным веществом, и его поступление в водоемы приводит к ухудшению качества питьевой воды [1, 3, 4]. Для очистки водных систем от токсичных органических веществ одним из перспективных подходов считается фотохимический метод [5, 6].

Циклодекстрины (CD) – циклические олигосахариды, 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. Благодаря наличию внешней гидрофильной периферии и внутренней гидрофобной полости, CD могут образовывать комплексы включения типа "гость – хозяин" с различными гидрофобными соединениями. В результате фотохимия и фотофизика молекулы "гостя" зачастую претерпевает значительные изменения. Недавно было показано, что образование таких комплексов можно использовать для разработки новых каталитических методов фотохимической очистки от загрязнений в растворах и твердой фазе [7–9].

В литературе описаны стационарный фотолиз водных растворов [2] и фотокаталитическое разложение 2,4,5-Т в присутствии диоксида титана [6, 10] с образованием основных продуктов фотодеградации: различных хлорфенолов и продуктов окисления и гидролиза ацетильной группы. Эксперименты по импульсному фотолизу 2,4,5-Т ранее не проводились.

Данная работа посвящена изучению фотохимии 2,4,5-Т в водных растворах методами стационарного и наносекундного лазерного (266 нм) импульсного фотолиза и определению влияния комплексообразования с β- и γ-циклодекстринами (2,4,5-Т–β(γ)-CD) на скорость фотодеградации 2,4,5-Т.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота (Sigma–Aldrich, >97 %), β- и γ-циклодекстрины (Wako Pure Chemical Inc., >97 %) использовались без дополнительной очистки. Эксперименты проводились в слабощелочных вод-

ных растворах (pH 9–10) в диапазоне концентраций кислоты 10^{-5}–10^{-3} моль/л. Концентрацию 2,4,5-T определяли с использованием коэффициента экстинции $\varepsilon = 2340\ M^{-1} \cdot см^{-1}$ ($\lambda = 289$ нм). Для измерения pH образцов использовали pH-метр "Анион-4100". Диапазон концентраций CD составлял 10^{-4}–10^{-2} моль/л. Химические структуры 2,4,5-T, β- и γ-CD показаны на схеме 1.

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies). Для стационарного фотолиза использовалась ртутная лампа среднего давления (ДРШ-500) с водным и хлорным фильтрами для выделения линий 313 и 254 нм. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились с использованием установки, описанной в работе [11], с возбуждением четвертой гармоникой (266 нм) неодимового лазера LS-2137U производства "Лотис ТИИ" (длительность импульса 5–6 нс, энергия в импульсе 1–20 мДж). Временное разрешение установки составляло 50 нс.

Все эксперименты проводили в кювете с длиной оптического пути 1 см в насыщенных кислородом или аргоном водных растворах при температуре 298 К и атмосферном давлении.

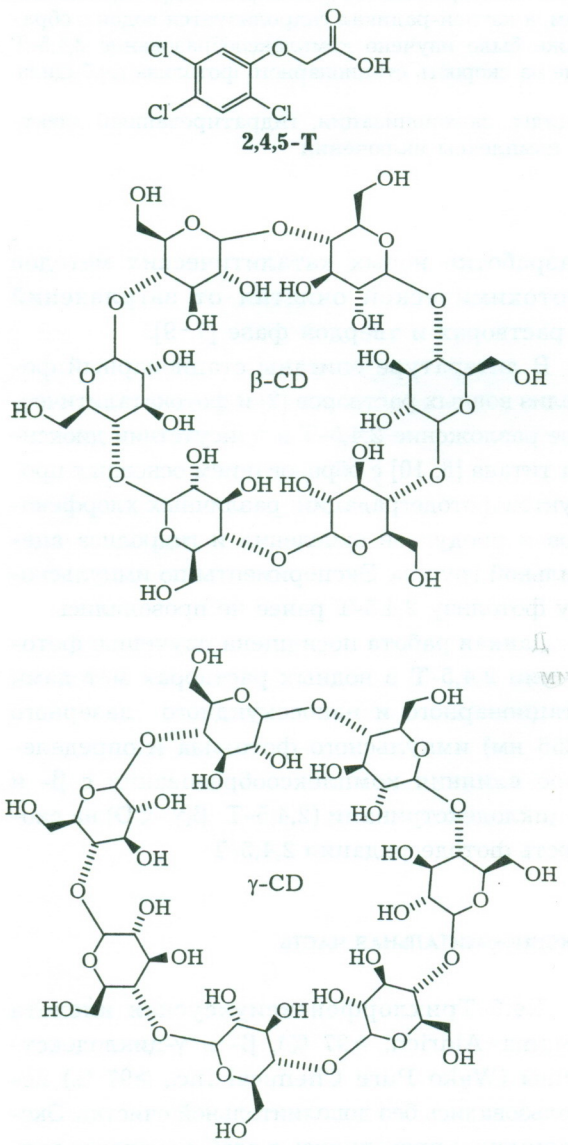

Схема 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование 2,4,5-T с β- и γ-CD

Добавление циклодекстринов приводит к небольшому изменению формы спектра 2,4,5-T, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования:

$$2,4,5\text{-T} + \text{CD} \leftrightarrow 2,4,5\text{-T–CD (комплекс)} \quad (1)$$

При этом не наблюдается существенного сдвига полосы поглощения с максимумом на 289 нм (рис. 1, *а*).

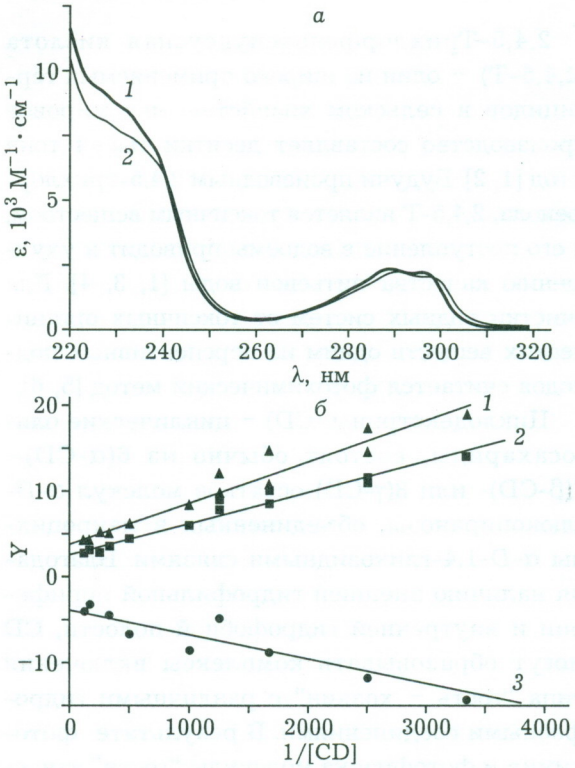

Рис. 1. Спектры поглощения (*а*) и линейные анаморфозы, вычисленные по формуле (3) на различной длине волн (*б*): *а* – 2,4,5-T (*1*), комплекс (2,4,5-T–β-CD) (*2*); *б* – длина волны, нм: 301 (*1*), 244 (*2*) и 225 (*3*).

Для определения константы устойчивости комплекса включения сняты спектры поглощения водных растворов 2,4,5-Т при варьировании концентрации CD. В присутствии CD оптическая плотность A на произвольной длине волны (λ) может быть выражена как

$$A^{\lambda} = \varepsilon_0^{\lambda} l\,[2,4,5\text{-T}] + \varepsilon^{\lambda} l[2,4,5\text{-T–CD}] \qquad (2)$$

где ε_0^{λ} – коэффициент поглощения 2,4,5-Т; ε^{λ} – коэффициент поглощения комплекса 2,4,5-Т–CD; l – длина оптического пути, см.

Для увеличения точности определения констант устойчивости целесообразно перейти к отношению оптических плотностей на длине волн измерения (λ) и 289 нм. Обратная разность этих отношений (Y) при текущей и нулевой концентраций CD может быть записана в виде

$$Y = c/a + b/a[\text{CD}]K_{\text{st}} \qquad (3)$$

где $Y = \dfrac{A_0^{289} A^{289}}{A_0^{289} A^{\lambda} - A_0^{\lambda} A^{289}}$, $a = \varepsilon_0^{289}\varepsilon^{\lambda} - \varepsilon_0^{\lambda}\varepsilon^{289}$, $b = (\varepsilon_0^{289})^2$, $c = \varepsilon_0^{289}\varepsilon^{289}$.

На рис. 1, *б* приведена линейная анаморфоза в координатах $Y - 1/[\text{CD}]$ для случая β-CD с $\lambda = 225$, 244 и 301 нм. Видно, что при этих значениях длины волны происходит наибольшее изменение оптической плотности растворов 2,4,5-Т при комплексообразовании. Полученные значения констант устойчивости для 2,4,5-Т–β-CD и 2,4,5-Т–γ-CD составляют 1100 и 150 моль/л соответственно, коэффициент поглощения (ε^{289}) – 2200 и 2100 $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

Стационарный фотолиз 2,4,5-Т и ее комплексов с CD в водном растворе

На рис. 2, *а* приведено изменение оптического спектра водного раствора 2,4,5-Т (pH 9) при стационарном облучении. Видно, что начальная стадия фотолиза характеризуется ростом поглощения в областях 245–600 нм с максимумами на 260 и 500 нм и изобестической точкой на 245 нм. Рост поглощения в области 500 нм прекращается при увеличении продолжительности засветки, что связано, по-видимому, с вторичным фотолизом продуктов фотодеградации 2,4,5-Т (см. вставку на рис. 2, *а*).

Изменение оптической плотности в ходе стационарного фотолиза 2,4,5-Т ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в присутствии γ-CD ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 43 % комплекса 2,4,5-Т–γ-CD) в водном растворе (pH 9) показано на рис. 2, *б*. Видно, что характер спектральных изменений при фотолизе практически не отличается от таковых для незакомплексованной кислоты, что свидетельствует о слабом влиянии γ-CD на состав продуктов фотодеградации. Аналогичная ситуация наблюдается и при фотолизе 2,4,5-Т ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в присутствии β-CD ($5 \cdot 10^{-3}$ М, 85 % комплекса 2,4,5-Т–β-CD). Однако скорость фотолиза, вычисленная по начальному тангенсу угла наклона зависимости изменения поглощения на 260 нм от глубины засветки, зависит от наличия в системе циклодекстринов (см. вставку на рис. 2, *б*), в 1.8 раза меньше по сравнению со скоростью фотолиза свободной кислоты в присутствии β-CD и в 1.5 раза больше по сравнению с ней в случае использования γ-CD.

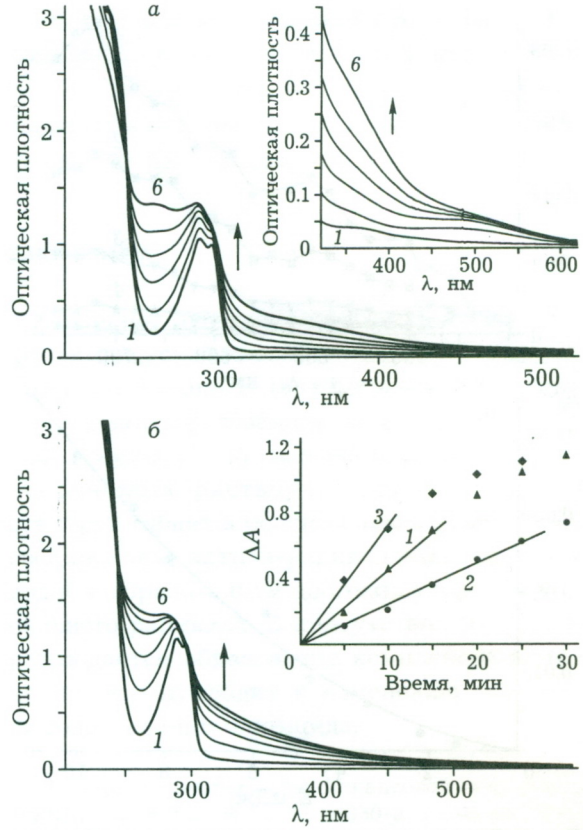

Рис. 2. Спектры поглощения при стационарном фотолизе 2,4,5-Т без (*а*) и с добавлением γ-CD ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (*б*), зарегистрированные через 0 мин (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 15 (*4*), 20 (*5*) и 30 мин (*6*) после начала облучения. Концентрация 2,4,5-Т, моль/л: $4.4 \cdot 10^{-4}$ (*а*), $4.9 \cdot 10^{-4}$ (*б*); на вставке – изменение оптической плотности на 260 нм в ходе фотолиза 2,4,5-Т без (*1*) и в присутствии β-CD (*2*) и γ-CD (*3*) в концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

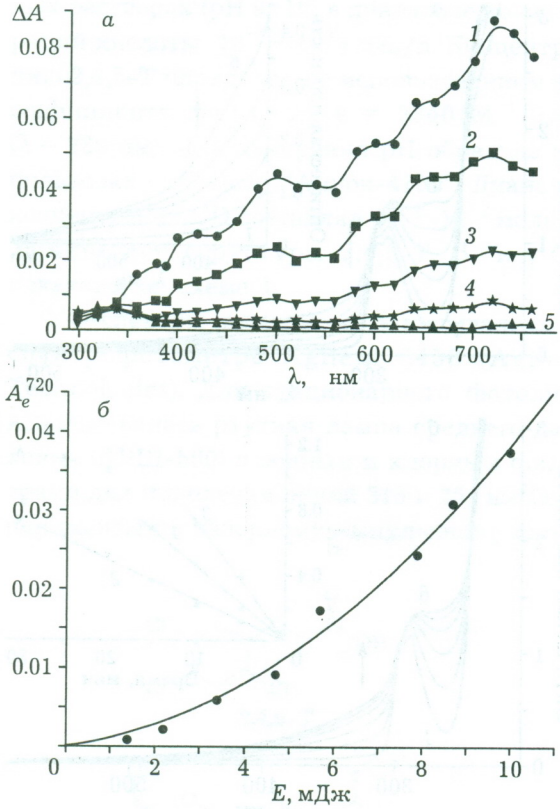

Рис. 3. Спектры промежуточного поглощения (*а*) и зависимость начального оптического поглощения гидратированного электрона на 720 нм (A_e^{720}), рассчитанная по выражению (5), от интенсивности лазерного импульса (*б*): *а* – регистрация после лазерного возбуждения 2,4,5-Т ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) через 0.05 мкс (*1*), 0.4 (*2*), 1.6 (*3*), 4 (*4*) и 48 мкс (*5*).

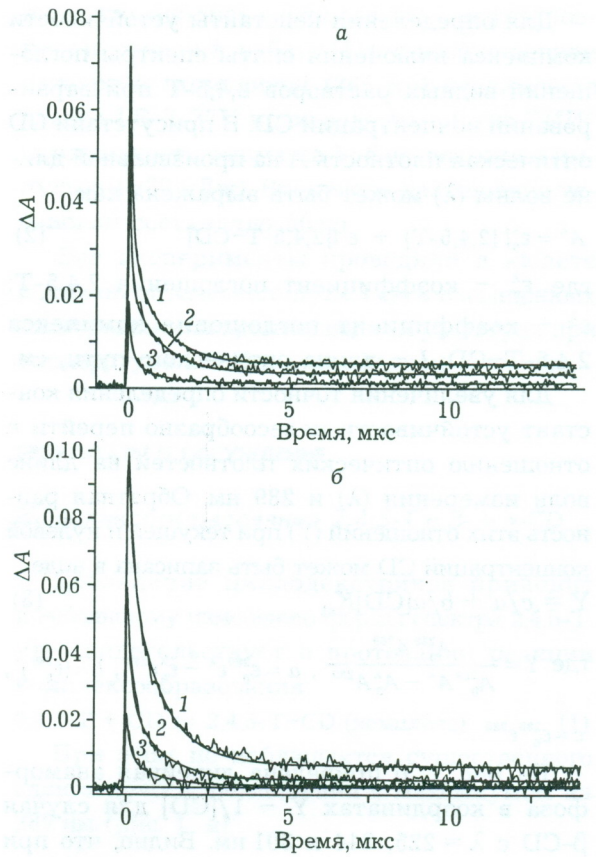

Рис. 4. Кинетические кривые поглощения гибели промежуточных частиц на 480 (*а*) и 720 нм (*б*) при разной начальной интенсивности возбуждающего импульса, мДж/имп.: 9.7 (*1*), 6.5 (*2*), 4.7 (*3*); сплошные кривые – обработка по формуле (5) (τ_1 = 130 нс, τ_2 = 1 мкс, [2,4,5-Т] = $1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Импульсный фотолиз 2,4,5-Т

Импульсное возбуждение бескислородных водных растворов 2,4,5-Т (266 нм) приводит к появлению промежуточного поглощения, состоящего из двух полос с максимумами в районе 500 и 720 нм (рис. 3, *а*). Скорость исчезновения этих полос существенно различается (рис. 4), что указывает на образование двух интермедиатов. Известно, что широкая полоса с максимумом при $\lambda = 720$ нм соответствует поглощению гидратированного электрона (e^-_{aq}, $\varepsilon^{720} = 2.27 \cdot 10^4\ M^{-1} \cdot см^{-1}$) [12, 13]. Таким образом, УФ-возбуждение 2,4,5-Т приводит к фотоионизации с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал $[ArOAc]^{+\bullet}$, что типично для фотохимии хлорфенолов в водных растворах [14–16]:

$$2,4,5\text{-T} \xrightarrow{h\nu} [ArOAc]^{+\bullet} + e^-_{aq} \quad (4)$$

Первый интермедиат характеризуется полосой поглощения с максимумом при $\lambda = 720$ нм, катион-радикал демонстрирует полосу поглощения с максимумом в районе 500 нм (см. рис. 3, *а*). Следует отметить, что для катион-радикала 4-хлоранизола, близкого аналога 2,4,5-Т, в литературе приводится максимум полосы поглощения, равный 475 нм [15]. Поглощение, наблюдаемое при времени более 8 мкс (см. рис. 3, *а*, *б*), по-видимому, соответствует образованию феноксильного радикала 2,4,5-трихлорфенола в результате атаки растворителя на катион-радикал [15].

На рис. 4, *а*, *б* представлены кинетические кривые поглощения гибели промежуточных частиц на длине волн 480 и 720 нм при различной начальной интенсивности возбуждающего импульса. Данные кривые хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной зависимостью

$$\Delta A = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \quad (5)$$

где A_1, A_2, A_3 – амплитуды поглощения катион-радикала, гидратированного электрона и феноксильного радикала соответственно; τ_1, τ_2 – наблюдаемые времена жизни катион-радикала и гидратированного электрона соответственно.

Определенные характерные времена жизни катион-радикала и гидратированного электрона составили 130 нс и 1 мкс соответственно.

По отношению амплитуд A_1 (480 нм) и A_2 (720 нм) и известному коэффициенту поглощения гидратированного электрона [12] можно оценить коэффициент поглощения катион-радикала, равный $\varepsilon^{480} \approx 2 \cdot 10^4\ \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Основными каналами гибели гидратированного электрона в бескислородных растворах могут быть захват 2,4,5-Т с образованием анион-радикала и рекомбинация с катион-радикалом с регенерацией исходного соединения. Поскольку концентрация катион-радикала существенно меньше начальной концентрации кислоты, реакцией рекомбинации можно пренебречь и оценить константу скорости захвата гидратированного электрона пестицидом как $k = (\tau_2[2,4,5\text{-T}])^{-1} \approx 7 \cdot 10^9\ \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)

Катион-радикал 2,4,5-Т, по-видимому, подвергается гидролизу молекулой воды с образованием долгоживущего феноксильного радикала, поглощение которого соответствует компоненте A_3 (см. рис. 4). Используя характерное время жизни катион-радикала (130 нс) и концентрацию растворителя, можно оценить константу скорости гидролиза ($k \approx 1.4 \cdot 10^5\ \text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Можно предполагать, что феноксильный радикал гибнет в реакции с анион-радикалом 2,4,5-Т с образованием конечных продуктов фотолиза 2,4,5-Т. Детальное определение механизма и констант скоростей гибели промежуточных частиц выходит за рамки данной статьи и будет предметом дальнейшей работы.

Выход интермедиатов демонстрирует нелинейную зависимость от интенсивности возбуждающего импульса (см. рис. 3, *б* и 4), что указывает на вклад двухфотонной ионизации при высоких мощностях лазерного импульса:

$$2,4,5\text{-T} \xrightarrow{2h\nu} [\text{ArOAc}]^{+\bullet} + e^-_{aq} \qquad (6)$$

Аппроксимация экспериментальных данных по выходам гидратированного электрона на 720 нм по формуле (см. рис. 3, *б*)

$$\Delta A = aI + bI^2 \qquad (7)$$

позволяет оценить квантовый выход однофотонной фотоионизации 2,4,5-Т $\phi(266\ \text{нм}) = 2.3 \cdot 10^{-3}$. Наблюдаемый квантовый выход фотоионизации равен 0.03 при энергии возбуждения 0.23 Дж/см^2 (см. рис. 3, *б*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерное УФ-возбуждение 2,4,5-трихлорфенокиуксусной кислоты в водных растворах приводит к одно- и двухфотонной ионизации гербицида с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал. В обескислороженных растворах гидратированный электрон гибнет в реакции захвата исходным соединением, катион-радикал гидролизуется водой с образованием долгоживущего феноксильного радикала. В присутствии β- и γ-CD наблюдается образование комплексов включения, что приводит к изменению скорости фотодеградации пестицида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00330-а, 11-03-00268-а) и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2009–2011 гг. (проект № 70).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. 4th ed. / J. M. Stellman (Ed.). Washington: Int. Labour Organization, 1998. Vol. 4. P. 287.
2 Crosby D. G., Wong A. S. // J. Agric. Food Chem. 1973. No. 21 (6). P. 1052–1054.
3 David Y., Lai J. H // J. Environ. Sci. Health. 1984. Vol. 2 P. 135–184.
4 Guidelines for Drinking-Water Quality. 2nd ed. Geneva, 1996. Vol. 2. P. 973.
5 Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahneman D. W. // Chem. Rev. 1995. No. 95. P. 69–96.
6 Tanaka K., Reddy K. S. N. // Appl. Catal. B: Env. 2002. No. 39. P. 305–310.
7 Ishiwata S, Kamiya M. // Chemosphere. 1999. Vol. 39. P. 1595–1600.
8 Villaverde J., Maqueda C., Undabeytia T., Morillo E. // Chemosphere. 2007. Vol. 69. P. 575–584.
9 Wang G., Xue X., Li H., Wu F., Deng N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. Vol. 276. P. 143–149.
10 Barbeni M., Morello M., Pramauro E., Pelizzetti E., Vincenti M., Borgarello E., Serpone N. // Chemosphere. 1987. Vol. 16, No. 6. P. 1165–1179.
11 Pozdnyakov I. P., Plyusnin V. F., Grivin V. P., Vorobyev D. Y., Bazhin N. M., Vauthey E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. Vol. 181, No. 1. P. 37–43.
12 Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Vol. 17. P. 513–887.
13 Hare P. M., Price E. A., Bartels D. M. // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. P. 6800–6802.

14 Richard C., Grabner G. // The Handbook of Environmental Chemistry / P. Boule (Ed.). Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1999. Vol. 2. Part L. P. 218–240.

15 Silva J. P. da, Jockusch S., Martinho J. M. G., Ottaviani M. F. and Turro N. J. // Org. Lett. 2010. Vol. 12, No. 13. P. 3062–3065.

16 Gadosy T. A., Shukla D., Johnston L. J. // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. P. 8834–8839.