

УДК 541.141

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ КРАСИТЕЛЯМИ РЕАКЦИЮ РАСПАДА 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА

© 2021 г. В. Л. Иванов^{а, *}, С. Ю. Ляшкевич^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: fotochem@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Показано, что при облучении красителей в присутствии поверхностно-активных веществ (СРСІ, СРВг, СТАВ, SDS, ТХ100) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада 2-меркаптобензотиазола (МВТ) в водных растворах как для молекулярной, так и для ионной формы МВТ. Предложен механизм фотосенсибилизированного распада 2-меркаптобензотиазола красителями в присутствии ПАВ.

Ключевые слова: фотолиз, 2-меркаптобензотиазол, красители, фотосенсибилизация, поверхностно-активные вещества

DOI: 10.31857/S0023119321050053

2-Меркаптобензотиазол и его производные используются в качестве фунгицидов и гербицидов в сельском хозяйстве [1, 2]. 2-Меркаптобензотиазол, являясь хорошим инициатором радикальных реакций, применяется при производстве полимерных материалов [3], а также используется при вулканизации каучука [4]. В связи с широким использованием МВТ в промышленности и сельском хозяйстве большое его количество попадает в окружающую среду. Он был обнаружен в поверхностных водах и в сточных водах очистных сооружений [5, 6]. Поскольку МВТ обладает канцерогенными свойствами [7], а его отходы попадают в окружающую среду, встает вопрос о его дезактивации. Одним из способов дезактивации МВТ является его фотохимическое разложение. В работе [8] было показано, что красители разных классов при их облучении сенсibiliзируют распад МВТ в водных растворах. Целью данной работы является изучение фотосенсибилизированного красителями распада МВТ в водных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ. Поведение некоторых красителей в присутствии ПАВ было изучено в работах Чибисова [9–11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2-Меркаптобензотиазол, C₇H₅NS₂ (97%), Sigma-Aldrich Co., красители, а также поверхностно-активные вещества использовали марки “ч. д. а”. Все эксперименты проводили в дистиллирован-

ной воде при рН 9.2 в присутствии буры (0.05 М) и при рН 5.6 в присутствии ацетатного буфера. Растворы МВТ с красителями в зависимости от их спектров поглощения облучали в видимой области спектра либо светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтрами для выделения ртутных линий, либо светом галогенной лампы с фильтрами ЖС17 + СЗС22 или ЖС11 + СЗС22. Для облучения образцов использовали кварцевые кюветы 10 × 10 мм. За кинетикой фотохимической реакции (распад МВТ) следили по спектрам поглощения. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-2101PC”.

Квантовые выходы фотохимической реакции определяли по расходу МВТ от дозы поглощенного света с помощью программы Mathcad 15. Точность определения квантовых выходов составляла 10%. Интенсивность поглощенного света при использовании ртутной лампы определяли с помощью фотоэлемента Ф 4, прокалиброванного ферриоксалатным актинометром [12]. Интенсивность света галогенной лампы с комбинацией светофильтров СС5 + ЖС4 определили с помощью фотореакции рибофлавина в растворе буры (0.05 М) с квантовым выходом 0.032 при облучении светом ртутной лампы 436 нм с известной интенсивностью и светом галогенной лампы с светофильтрами СС5 + ЖС4. Интенсивность света галогенной лампы с другими светофильтрами определили с учетом данных для светофильтров СС5 + ЖС4 и зависимости интенсивности света

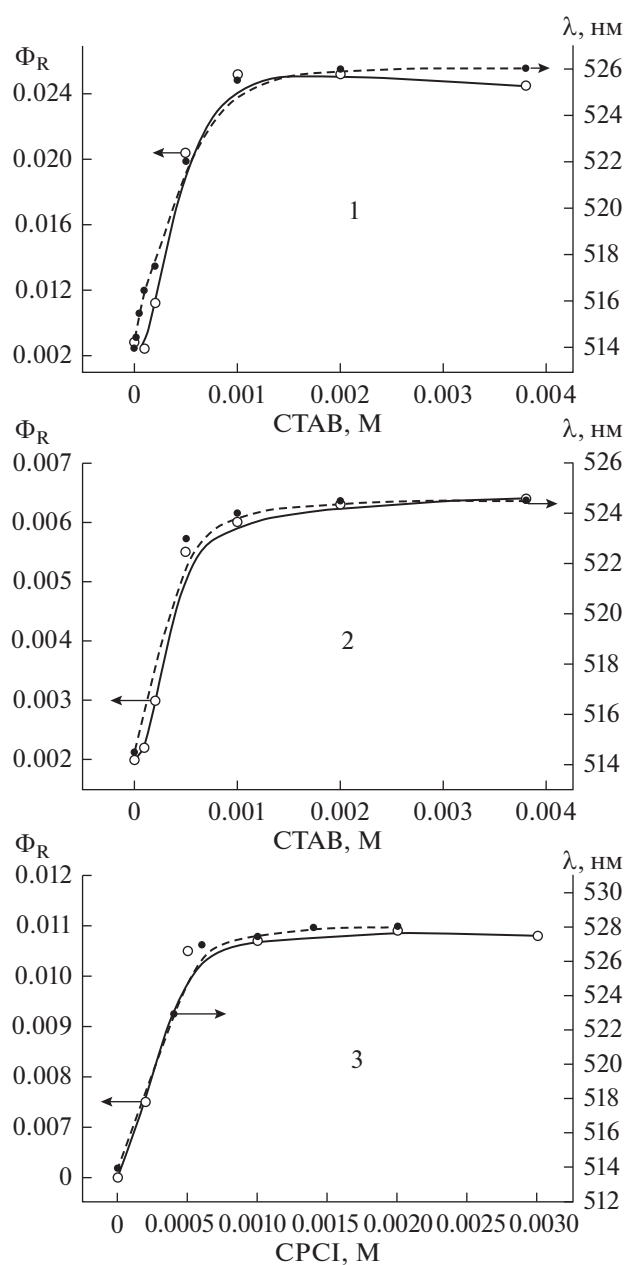


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада МВТ от концентрации СТАВ при pH 9.2 (1), при pH 5.6 (2) и от концентрации CPCl при pH 9.2 (3), а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации ПАВ.

галогенной лампы от длины волны, измеренной с помощью флуориметра Perkin Elmer LS55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] было показано, что при облучении красителей видимым светом в присутствии 2-меркаптобензотиазола как в нейтральном, так и в щелочном водном растворе наблюдается распад МВТ.

В данной работе было изучено влияние ПАВ на фотосенсибилизированную ксантоновыми (эозин, эритрозин) и тиазиновыми (метиленовый синий) красителями, реакцию распада МВТ. Обнаружено, что в присутствии ПАВ: цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), цетилпиридиний хлорида (СРС1), цетилпиридиний бромида (СРВг), додецилсульфата натрия (SDS), тритона X100 (ТХ100) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсибилизированного красителями распада МВТ как для ионной (pH 9.2), так и для молекулярной (pH 5.6) формы (рис. 1). При этом квантовый выход реакции не зависит ни от интенсивности света, ни от концентрации красителя. Следует отметить, что красители при их облучении в присутствии МВТ и ПАВ не расходятся (рис. 2). Зависимость квантового выхода реакции распада МВТ в присутствии катионных ПАВ симбатна зависимости максимума спектра поглощения красителя от концентрации ПАВ. Рост квантового выхода реакции распада МВТ и изменение максимума спектра поглощения красителя наблюдается при концентрации ПАВ в области ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), то есть когда образуются мицеллы, о чем свидетельствует, например, изменение максимума спектра поглощения красителя [13]. Максимум спектра поглощения эозина в водном растворе при концентрации ПАВ меньше ККМ равен 514 нм, а после ККМ, когда краситель находится в мицелле, максимум спектра поглощения равен 526 нм. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ как квантовый выход реакции, так и максимум спектра поглощения красителя остаются постоянными. Следует отметить, что в щелочной среде после ККМ изменяется максимум спектра поглощения МВТ. В щелочном растворе максимум спектра поглощения ионной формы МВТ при концентрации ПАВ до ККМ равен 307–308 нм, тогда как после ККМ максимум спектра поглощения равен 316–317 нм. Это связано с тем, что МВТ в мицелле находится в молекулярной форме. Зависимость квантового выхода распада МВТ, сенсибилизированного эозином или метиленовым синим в присутствии СРВг, имеет свои особенности по сравнению с СТАВ и СРС1 (рис. 3). В присутствии малых концентраций ПАВ сначала квантовый выход реакции распада МВТ падает, а затем, как и в случае других ПАВ, резко возрастает, и при дальнейшем увеличении СРВг практически остается постоянным. При этом максимальное значение квантового выхода реакции распада МВТ достигается при ККМ соответствующего ПАВ. В отличие от катионных ПАВ (СТАВ, СРС1 и СРВг) в присутствии неионогенного ПАВ (ТХ100) квантовый выход реакции распада МВТ возрастает линейно от концентрации ПАВ, а максимум спектра поглощения красителя возрастает нелинейно и не связан с ККМ (рис. 4).

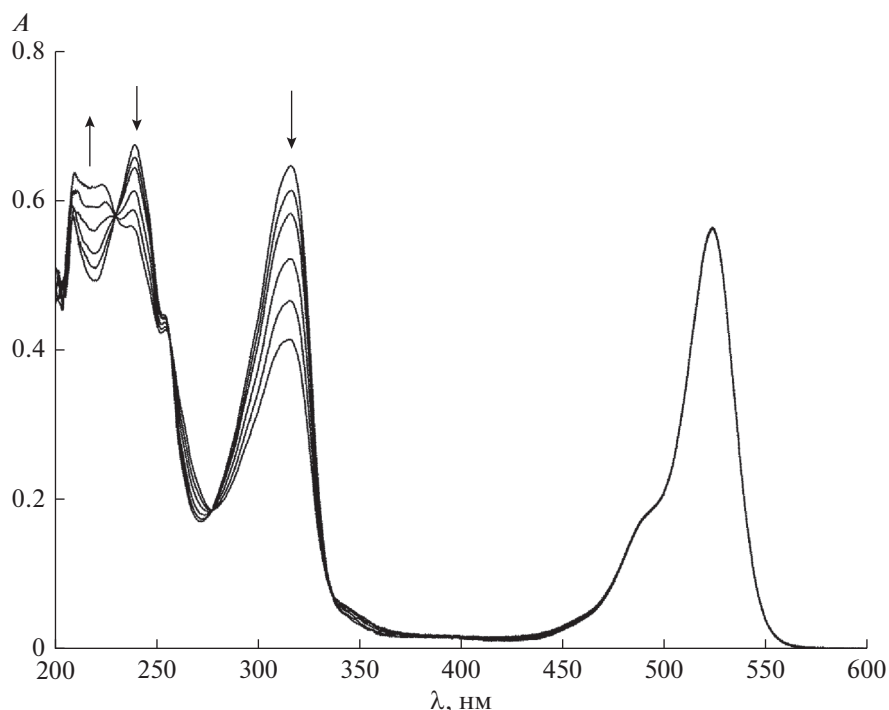


Рис. 2. Фотолиз MBT при облучении эозина галогенной лампой с фильтрами ЖС17 + СЗС22 в присутствии СТАВ (1×10^{-3} М): 0, 60, 120, 240, 360, 480 с.

Линейная зависимость квантового выхода реакции, а также зависимость максимума спектра поглощения красителя в случае TX100 обусловлена отличием структуры образующихся мицелл от мицелл катионных ПАВ. Мицеллы СТАВ, СРС1 и

СРВг имеют сферическую форму, а мицеллы TX100 имеют пластинчатую форму, которая не является замкнутой.

Принципиальным отличием от катионных ПАВ является анионное ПАВ SDS (рис. 5). В случае SDS наблюдается увеличение квантового вы-

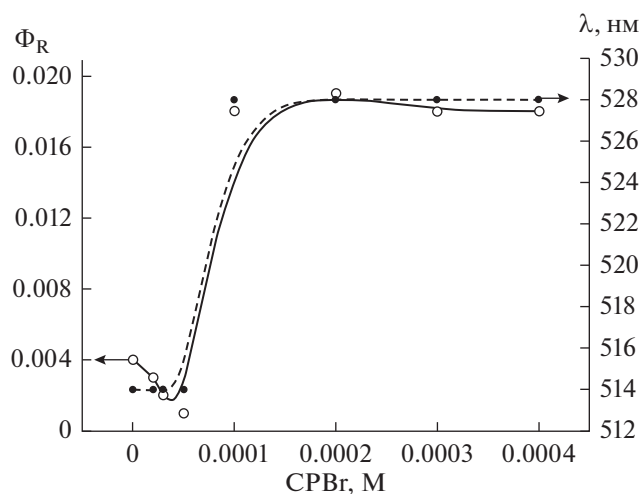


Рис. 3. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2 от концентрации СРВг, а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации ПАВ.

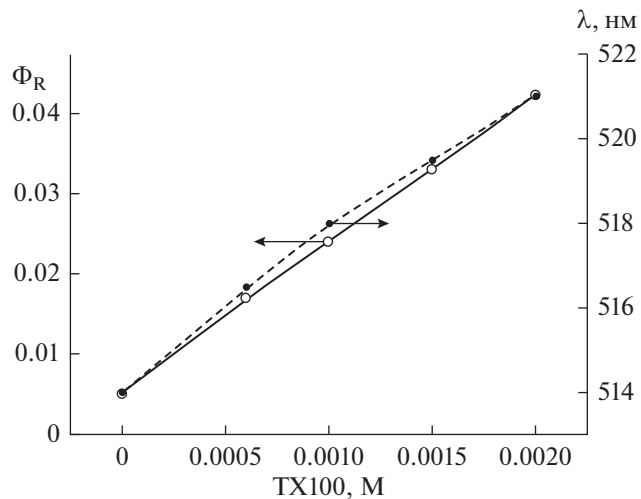


Рис. 4. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2, а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации TX100.

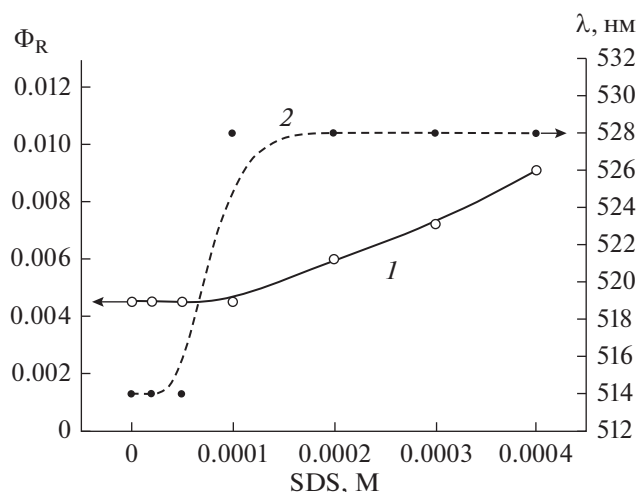


Рис. 5. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT при pH 9.2 (1), а также зависимость длины волны максимума спектра поглощения эозина (2) от концентрации SDS.

хода фотосенсибилизированного распада ионной формы MBT при pH 9.2 от концентрации ПАВ. Однако при этом, в отличие от катионных ПАВ, зависимость квантового выхода реакции не коррелирует с зависимостью изменения длины волны максимума спектра поглощения эозина от концентрации SDS. Это может быть связано с высокой поверхностной плотностью отрицательного заряда мицеллы SDS [14], что приводит к существенному локальному снижению pH в поверхностном слое мицеллы и часть MBT переходит в молекулярную форму и остается на поверхности мицеллы. Это подтверждается тем, что квантовый выход реакции для молекулярной формы MBT при pH 5.6 не меняется в присутствии SDS.

При взаимодействии MBT с триплетной молекулой красителя происходит перенос триплетной энергии с красителя на MBT [8]. Уменьшение квантового выхода фотосенсибилизированной эозином реакции распада MBT. В присутствии CPBt в водном растворе до ККМ (рис. 3), по-видимому, связано с тушением триплетной молекулы эозина анионом брома. Однако после образования мицелл ионы брома, находясь с внешней стороны мицеллы, не могут тушить триплетную молекулу красителя, которая находится внутри мицеллы. Триплетная молекула MBT диссоциирует на ра-

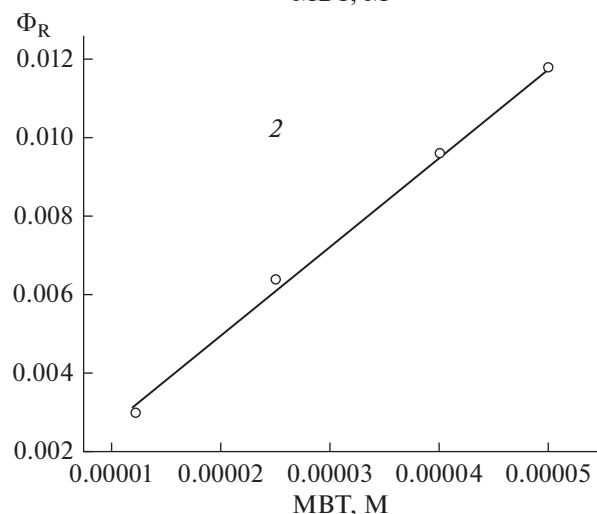
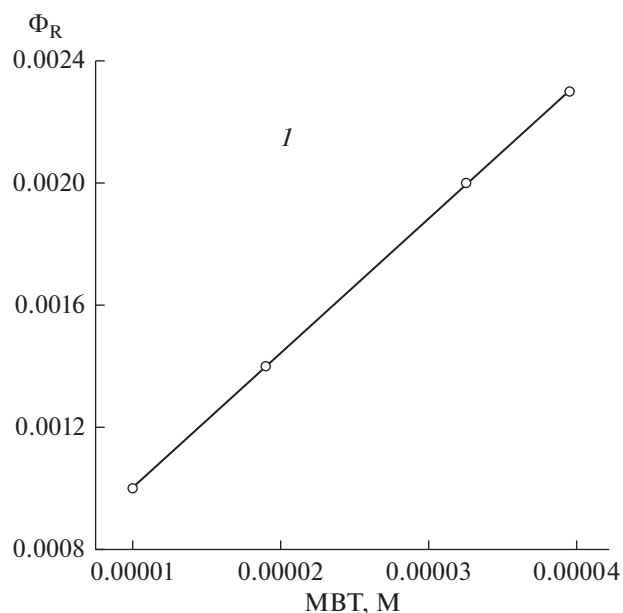
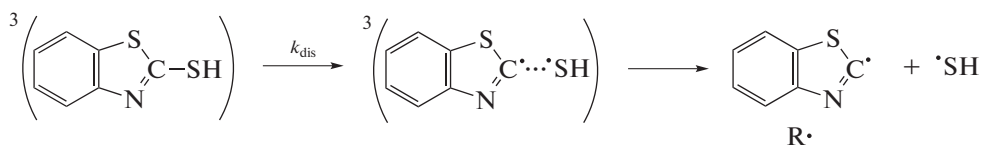


Рис. 6. Зависимость квантового выхода фотосенсибилизированного эозином распада MBT от его концентрации в присутствии СТАВ (1×10^{-3} М) при pH 5.6 (1) и фотосенсибилизированного метиленовым синим в присутствии CPBt (5×10^{-4} М) при pH 9.2 (2).

дикалы с образованием триплетной радикальной пары. Затем триплетная радикальная пара диссоциирует на свободные радикалы: радикал R^{\bullet} и радикал $\bullet SH$. Синглетные радикальные пары, которые образуются из триплетных в результате спин-

диссоциации, с большой вероятностью рекомбинируют [15].



При этом следует отметить, что квантовый выход сенсibilизированной красителями реакции распада МВТ в присутствии ПАВ линейно зависит от концентрации МВТ (рис. 6) в отличие от сенсibilизированной реакции в отсутствие ПАВ, когда наблюдалась линейная зависимость в обратных координатах квантового выхода реакции и концентрации МВТ [8]. Это различие связано с тем, что в мицеллах МВТ находится в контакте с красителем и для протекания фотосенсibilизированной реакции диффузии не требуется в отличие от реакции в водных растворах. Кроме того, образующийся радикал МВТ в мицелле находится в окружении органических цепей, поэтому быстро реагирует с образованием продукта реакции.

Таким образом, показано, что в присутствии различных ПАВ (катионных, анионных и неионных) наблюдается увеличение квантового выхода фотосенсibilизированного красителями (эозин, эритрозин, метиленовый синий) распада 2-меркаптобензотиазола, находящегося как в ионной, так и в молекулярной форме. Рост квантового выхода фотосенсibilизированного красителями распада МВТ в присутствии ПАВ связан с тем, что реакция протекает в мицеллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malouki M.A., Giry G., Besse P., Combourieu B., Sancelme M., Bonnemoy F., Richard C., Delort A.-M. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2003. V. 22. № 9. P. 2013.
2. De Wever H, Besse P., Verachtert H. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001. V. 57. № 5. P. 620.
3. Suzuki S., Emilie P., Urano T., Takahara S., Yamaoka T. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 7. P. 2238.
4. Stephensen E., Adolfsson-Erici M., Hulander M., Parkkonen J., Forlin L. // *Aquatic Toxicology.* 2005. V. 75. № 2. P.136.
5. Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I. // *Water research.* 2014. V. 53. P. 215.
6. Fries E., Gocht T., Klasmeyer J. // *J. Environ. Monit.* 2011. V. 13. № 10. P. 2838.
7. Sorahan T. // *Occup. Environ. Med.* 2009. V. 66. № 4. P. 269.
8. Ivanov V.L., Lyashkevich S.Yu. // *High Energy Chemistry.* 2018. V. 52. № 6. P. 451.
9. Atabekyan L.S., Chibisov A.K. // *High Energy Chemistry.* 2007. V. 41. № 2. P. 91.
10. Micheau J.C., Zakharova G.V., Chibisov A.K. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 9. P. 2420.
11. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Görner H. // *Chem. Phys.* 1999. V. 250. P. 47.
12. Экспериментальные методы химии высоких энергий. Под общ. ред. М.Я. Мельникова, М.: Изд-во МГУ. 2009. 824 с.
13. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isemura T. // *Colloidal Surfactants.* Academic Press, N.Y. 1963.
14. Бородин О.О., Ильяшенко Р.Ю., Дорошенко А.О. // *Химия гетероциклических соединений.* 2014. № 3. С. 413.
15. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. // *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях.* Новосибирск: Наука, 1978. 297 с.