

Г. П. РОЙТМАН, А. К. ЧИБИСОВ, А. В. КАРЯКИН

**ФОТООКИСЛЕНИЕ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
n-БЕНЗОХИНОНОМ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 13 IV 1970)

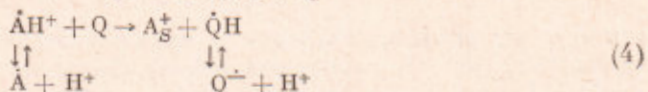
Ранее нами было показано образование промежуточных продуктов при импульсном фотовозбуждении водных растворов тиазиновых красителей (¹, ²). Импульсное освещение обескислороженных растворов метиленового голубого (МГ), метиленового зеленого (МЗ), повометиленового голубого (НМГ) и азура (АЗ) приводит к образованию триплетных состояний красителей (короткоживущий промежуточный продукт) и радикалов (долгоживущий промежуточный продукт), накапливающихся в результате реакций (1) — (3):



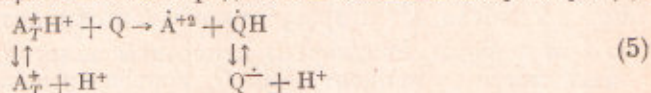
где A_T^+ и A_S^+ — катионные триплетная и синглетная (невозбужденная) формы красителей (¹). Однако изучение спектрально-кинетических характеристик радикалов, генерированных световыми импульсами в отсутствие посторонних молекул-доноров или акцепторов электронов, представляется затруднительным ввиду малых концентраций \dot{A}^{+2} , \dot{A} и $\dot{A}H^+$. Выход радикалов тиазиновых красителей значительно возрастает в присутствии доноров или акцепторов электронов (¹), в связи с чем возникает возможность прецизионных измерений их концентраций, спектральных свойств и кинетических характеристик.

Настоящая работа посвящена изучению промежуточных продуктов реакции фотоокисления тиазиновых красителей (МГ, МЗ, НМГ, АЗ) n-бензохиноном при импульсном возбуждении. Измерения спектров поглощения и кинетики превращения промежуточных продуктов фотоокисления тиазиновых красителей проводили на спектрофотометрической установке с импульсным возбуждением (³). Обескислороженные водные растворы (10^{-5} — 10^{-7} мол/л; рН 1—10, буфер) облучали световыми импульсами (1000 дж, $4 \cdot 10^{-5}$ сек.) в полосе поглощения красителя через светофильтры СЗС-22 или КС-11. Измерения проводили при комнатной температуре в 20 см вакуумной кювете. В качестве акцептора электронов использовали n-бензохинон (10^{-1} — 10^{-7} мол/л). Флуоресценцию растворов красителей возбуждали световыми импульсами (100 дж, фильтр СЗС-22) и регистрировали при 680 мμ в виде амплитуд рассеянного света. При этих измерениях источник зондирующего излучения отключали.

Импульсное освещение обескислороженных растворов тиазиновых красителей в присутствии n-бензохинона (Q) приводит к кратковременным обратимым изменениям в спектрах поглощения. Полосы поглощения при 720 и 840 мμ (\dot{A} , $\dot{A}H^+$), наблюдаемые в отсутствие n-бензохинона (1) — (3), исчезают при добавлении акцептора электронов Q



с одновременным усилением поглощения при 520 мμ и появлением поглощения в области 400—430 мμ. Поглощение при 520 мμ обусловлено промежуточным продуктом фотоокисления тиазиновых красителей \dot{A}^{2+} , поглощение при 400—430 мμ относится к радикалам семихинона $Q^{\cdot-}$ и $\dot{Q}H$ (2).



Поглощение при 520 мμ трудно приписать комплексу, который может образоваться между возбужденной молекулой красителя и *n*-бензохиноном. Мы не наблюдали корреляции между скоростью исчезновения полосы при

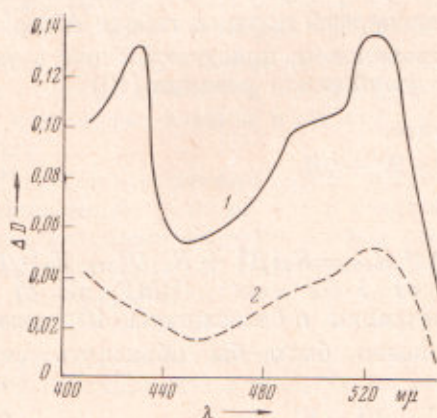


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения катион-радикала метиленового зеленого при различных значениях pH среды: 1 — pH 8, $1,8 \cdot 10^{-6}$ мол/л; 2 — pH 4, $2,5 \cdot 10^{-6}$ мол/л в присутствии *n*-бензохинона (10^{-4} мол/л)

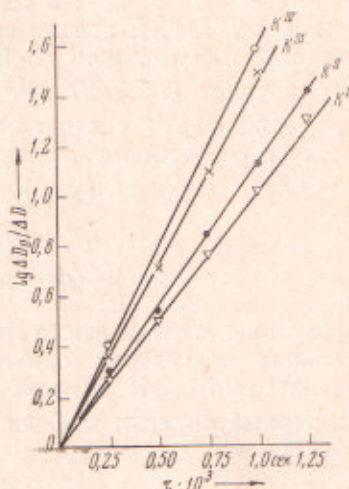
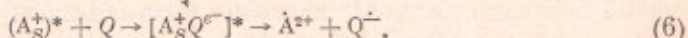


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кинетики гибели катион-радикала метиленового голубого ($1,7 \cdot 10^{-6}$ мол/л; pH 8; 520 мμ) от концентрации *n*-бензохинона:

	K ^I	K ^{II}	K ^{III}	K ^{IV}
Значение $K_{эф}$, сек ⁻¹	$2,4 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$
Концентрация <i>n</i> -бензохинона, M	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$

520 мμ и скоростью появления поглощения при 400—430 нм (накопление радикалов семихинона)



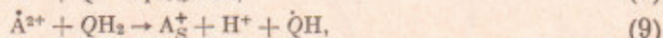
Максимальное накопление семихинонов происходит к моменту максимального поглощения при 520 мμ и, следовательно, образование семихиноновых радикалов не является результатом распада возможного комплекса по реакции (6). На рис. 1 приведены спектры поглощения радикала \dot{A}^{2+} для МЗ при pH 4 и 8, измеренные через $1,2 \cdot 10^{-4}$ сек. после инициирования вспышки. Аналогичные спектры наблюдали для \dot{A}^{2+} радикалов МГ, НМГ и АЗ. Найденные значения коэффициентов экстинкции для \dot{A}^{2+} при 520 мμ составляют: $1,1 \cdot 10^5$ см⁻¹·моль⁻¹·л (МГ); $6,0 \cdot 10^4$ см⁻¹·моль⁻¹·л (МЗ); $4,4 \cdot 10^4$ см⁻¹·моль⁻¹·л (НМГ) и $7,0 \cdot 10^4$ см⁻¹·моль⁻¹·л (АЗ) при pH 8.

Ранее нами было показано (1), что скорость гибели \dot{A}^{2+} тиазиновых красителей в отсутствие посторонних акцепторов электрона следует уравнению 1-го (псевдопервого) порядка. Предполагалось существование реак-

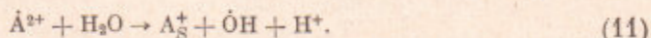
ции между \dot{A}^{2+} и неизвестным донором электронов Д (избыточная концентрация)



Кинетика гибели \dot{A}^{2+} в присутствии *n*-бензохинона также следует уравнению 1-го порядка. Результаты измерений кинетики гибели \dot{A}^{2+} для МГ в зависимости от концентрации *Q*, приведенные на рис. 2, показали, что скорость гибели \dot{A}^{2+} увеличивается пропорционально концентрации *Q* (следовательно, пропорционально концентрации QH_2 как примеси). Константа скорости гибели \dot{A}^{2+} также возрастает с числом импульсов возбуждения и составляет $4,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (1-я вспышка) и $4,9 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (10-я вспышка) для МГ. Введение гидрохинона ($2 \cdot 10^{-5}$ мол/л) в раствор МГ, содержащий *n*-бензохинон ($2 \cdot 10^{-5}$ мол/л) приводит к увеличению константы скорости до $5,3 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. Псевдопервый порядок гибели \dot{A}^{2+} обусловлен реакцией \dot{A}^{2+} с хиноном и гидрохиноном, присутствующим в виде примеси к *n*-бензохинону, а также образующимся по реакции (10)



Значение константы скорости гибели \dot{A}^{2+} $K_{\text{общ}} = K_7[D] + K_8[Q] + K_9[QH_2]$ тиазиновых красителей изменяется от $1 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ (НМГ, рН 4) до $7 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (МЗ, рН 8) при концентрации *n*-бензохинона 10^{-4} мол/л. Псевдопервый порядок гибели \dot{A}^{2+} можно было бы объяснить реакцией (11)



С целью проверки существования реакции (11) были проведены спектральные измерения (560—600 мμ) при импульсном фотовозбуждении МГ в присутствии *n*-бензохинона и Na_2CO_3 ($5 \cdot 10^{-2}$ мол/л). Ожидалось образование анион-радикала $CO_3^{\cdot -}$ в результате окисления \dot{OH} радикалом CO_3^{2-} по реакции (12)



сопровождающееся появлением кратковременного поглощения (³). Спектральные измерения в области 560—600 мμ, выполненные без и в присутствии Na_2CO_3 , не обнаружили кратковременного обратимого поглощения, обусловленного $CO_3^{\cdot -}$. Таким образом, полученные в работе результаты указывают на малую вероятность реакции (11), и, следовательно, псевдопервый порядок гибели \dot{A}^{2+} не может быть объяснен реакцией фотосенсибилизированного \dot{A}^{2+} окисления воды.

Вопрос об участии триплетного и синглетно-возбужденного состояния в реакции фотоокисления тиазиновых красителей можно решить, используя данные по тушению триплет-триплетного поглощения и флуоресценции *n*-бензохиноном. С этой целью были проведены измерения констант скоростей тушения триплетного состояния и соответственно флуоресценции красителей *n*-бензохиноном, а также выполнены измерения влияния KJ и O_2 на интенсивность флуоресценции и время жизни триплетных молекул. Измерения константы скорости тушения A_T^+ для АЗ (840 мμ, рН 10) *n*-бензохиноном (10^{-5} — 10^{-7} мол/л) дали значение $5,9 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Увеличение концентрации *n*-бензохинона до 10^{-3} мол/л приводит к исчезновению спектра триплетного поглощения A_T^+ . Проведенные измерения влияния *n*-бензохинона на интенсивность флуоресценции показали, что *n*-бензохинон в концентрациях 10^{-5} — 10^{-7} мол/л не оказывает

заметного тушения флуоресценции. Падение выхода флуоресценции наблюдается при концентрациях $\geq 10^{-3}$ мол/л *n*-бензохинона. Применение Штерн — Фольмеровской зависимости относительной интенсивности флуоресценции красителя от концентрации тушителя (*n*-бензохинон) дало значение относительной константы скорости тушения флуоресценции $K_f/\tau_0 = 45$ моль⁻¹·л для МГ. Значение $K_f = 3,4 \cdot 10^9$ сек⁻¹·моль⁻¹·л было оценено по данным τ_0 , рассчитанным из $\tau_0 = 4,5/\nu^2 f_e$, где $\nu = 1,5 \cdot 10^4$ см⁻¹ и $f_e = 1,5$ (6).

Измерения влияния КJ на интенсивность флуоресценции красителя, выход A_T^+ и A^{2+} обнаружили уменьшение интенсивности флуоресценции МГ в 2 раза, уменьшение выхода A_T^+ в 24 раза и A^{2+} в 25 раз при 10^{-1} мол/л КJ.

Известно, что O₂ является эффективным тушителем триплетных состояний органических веществ (6). Впуск воздуха в кювету с тщательно дегазированным раствором МГ, содержащим хинон, приводит к падению выхода A^{2+} в результате конкурентного с (5) процесса тушения триплетных молекул красителя кислородом воздуха. Интенсивность флуоресценции при впуске воздуха в кювету с раствором красителя заметно не изменялась.

Полученные данные дают право предполагать, что образование A^{2+} происходит по реакции (5) с участием триплетных молекул красителей. Дополнительным доказательством участия триплетных молекул в реакции фотоокисления могли быть данные по триплет-триплетному переносу энергии. Однако трудности выбора воднорастворимых доноров или акцепторов триплетной энергии не дали возможности выполнить эти опыты. Согласно реакции (5), образование радикалов A^{2+} происходит в результате диффузионных встреч A_T^+ или $A_T^+H^+$ с невозбужденной молекулой *n*-бензохинона.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Академии наук СССР
Москва

Волгоградский политехнический институт

Поступило +
9 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Чибисов, Г. П. Ройтман, А. В. Карякин, Химия высок. энергий, 4, 273 (1970). ² А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1288 (1970). ³ А. К. Чибисов, А. В. Карякин, Оптика и спектроскопия, 15, 636 (1963). ⁴ N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A244, 276 (1958). ⁵ G. E. Adams, J. W. Voag, B. D. Michael, Proc. Roy. Soc., A287, 321 (1966). ⁶ А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967.