

УДК 541.141

ФОТОЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНА В ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

В. Л. Иванов, А. Б. Артюхин, С. Ю. Ляшкевич

(кафедра химической кинетики)

При облучении галогензамещенных ксантеновых красителей (эозина и эритрозина) в водном растворе сульфита натрия происходит последовательное замещение галогенов на сульфогруппы. В присутствии изопропилового спирта протекает реакция фотозамещения на водород. Обсуждается механизм реакции фотозамещения.

Ксантеновые красители часто используются в качестве сенсibilизаторов [1–3]. Ранее мы показали, что эозин и эритрозин сенсibilизируют цепные реакции замещения галогенов в галогенпроизводных нафталина [4–6]. Однако галогензамещенные красители сами могут подвергаться фотолизу, что при использовании их в качестве сенсibilизаторов приводит к снижению эффективности сенсibilизации во время фотолиза. Данная работа посвящена изучению фотохимической реакции эозина и эритрозина в водном растворе сульфита натрия.

Экспериментальная часть

Для облучения растворов красителей использовали галогенную лампу накаливания «КГМ-100», свет нужной длины волны выделяли с помощью стеклянных светофильтров ЖС-17 и СЗС-22. За протеканием фотохимической реакции следили по спектрам поглощения и люминесценции. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Specord M-40» (Carl Zeiss) и «Shimadzu UV-2101PC». Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «LS-50» (Perkin Elmer).

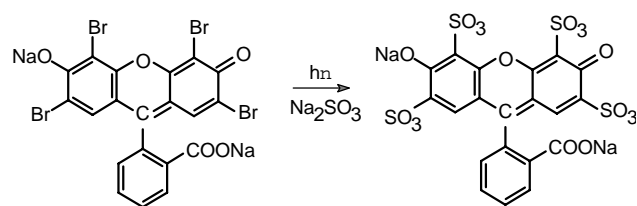
Квантовые выходы фотореакции определяли по начальному участку расходования красителя от дозы поглощенного света. Интенсивность поглощенного красителем света определяли с помощью фотоэлемента Ф-4, прокалиброванного по соли Рейнике [7].

Спектр и кинетику гибели восстановленной формы красителя (эозина) регистрировали с помощью установки импульсного фотолиза: фотолитическая лампа ИФП-2000, спектральная лампа ХВ-150 (Osram), монохроматор ДМР-4, ФЭУ-38. Сигнал с фотоумножителя регистрировали с помощью цифрового осциллографа «TDS-350» (Tektronix), соединенного с компьютером. Время затухания светового импульса фотолитической лампы составило 12 мкс. Для проведения измерений использовали цилиндрическую кварцевую кювету длиной 80 мм и диаметром 15 мм. Облучение растворов, содержащих краситель, проводили, используя комбинации светофильтров ЖС-17 и СЗС-22.

Результаты и их обсуждение

При облучении эозина и эритрозина в водном растворе сульфита натрия наблюдается изменение спектров поглощения и флуоресценции раствора. При этом в спектре поглощения во время фотолиза наблюдаются четыре изосбестические точки (рис. 1). Ранее считалось, что при фотолизе эозина в водном растворе сульфита натрия образуется флуоресцеин [8]. Однако сравнение спектров поглощения и флуоресценции продукта реакции и флуоресцеина (рис. 2, а) показывает, что они различны. Если же проводить фотохимическую реакцию в присутствии изопропилового спирта (10%), то продукт фотореакции совпадает по спектральным характеристикам с флуоресцеином (рис. 2, б). При облучении красителей в присутствии спирта также наблюдаются изосбестические точки. При этом спектры конечных продуктов реакции как при облучении красителей в водном растворе сульфита натрия, так и при их облучении в присутствии изопропилового спирта совпадают для эозина и эритрозина. Следует отметить, что спектры поглощения и флуоресценции флуоресцеина снимались в тех же условиях, при которых проводилась фотохимическая реакция.

При фотолизе эозина или эритрозина в водном растворе сульфита натрия происходит последовательное замещение атомов галогена на сульфогруппы. Об этом свидетельствует наличие во время фотолиза в спектрах поглощения четырех изосбестических точек.



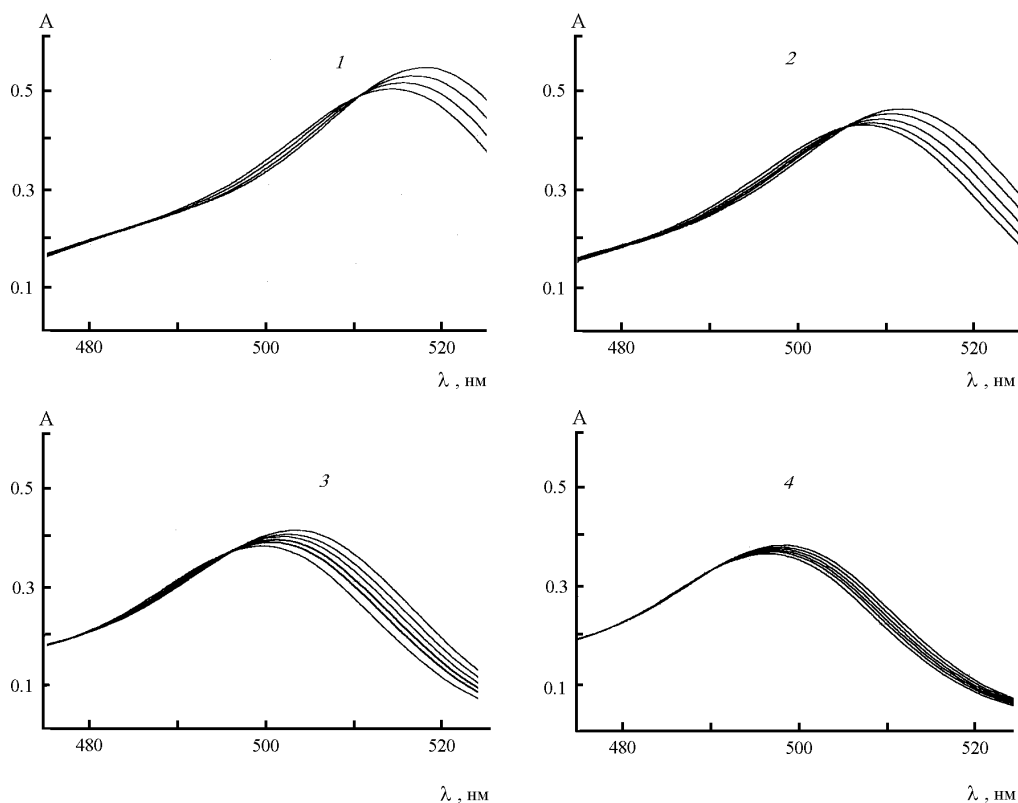


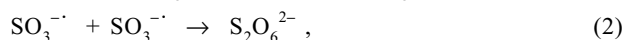
Рис. 1. Изобстические точки, наблюдаемые при фотолизе эритроцина в водном растворе сульфита натрия (0.4 моль·дм⁻³)

В присутствии изопропилового спирта атомы галогена в красителях замещаются на водород и поэтому спектры поглощения и флуоресценции конечного продукта фотолиза совпадают со спектрами поглощения и флуоресценции флуоресцеина.

Причина последовательного замещения атомов галогена сульфогруппой заключается в следующем. Поскольку спектры поглощения сульфозамещенных продуктов сдвигаются в ультрафиолетовую область, поглощенный ими свет будет перекачиваться на исходный продукт или продукт с меньшим содержанием сульфогрупп по механизму переноса энергии. При замещении первого атома галогена в красителе на сульфогруппу свет поглощается как исходным соединением, так и моносульфозамещенным продуктом фотореакции. Свет, поглощенный продуктом реакции, будет передаваться на исходный краситель до тех пор, пока скорость переноса энергии не сравняется со скоростью замещения второго атома галогена. Поскольку при фотолизе наблюдается образование изобстических точек, скорость фотозамещения каждого атома галогена мала по сравнению со скоростью переноса энергии с *n*-сульфозамещенного продукта реакции на (*n*-1)-сульфозамещенный продукт. В данном случае *n* – число атомов галогена, замещенных на сульфогруппу. Аналогичная ситуация наблюдается при замещении атомов галогена водородом в присутствии изопропилового спирта. Квантовый выход реакции фотозамещения галогена сульфогруппой для эозина и эритроцина равен $(4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ и $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$

соответственно. Следует отметить, что квантовый выход реакции фотозамещения галогена на водород в водном растворе сульфита натрия в присутствии изопропилового спирта практически совпадает с квантовым выходом фотозамещения на сульфогруппу.

Рассмотрим возможный механизм реакции замещения галогенов сульфогруппой в красителях. При возбуждении красителя наблюдается тушение триплетного состояния красителя сульфит-ионом. Константа скорости тушения триплетов эозина равна $0.7 \cdot 10^7$ дм³·моль⁻¹·с⁻¹. При этом образуется восстановленная форма красителя и анион-радикал сульфита. Далее могут протекать следующие реакции с участием образованных короткоживущих продуктов: 1) в результате обратного переноса электрона система может вернуться в исходное состояние; 2) анион-радикалы сульфита вступают в реакцию рекомбинации друг с другом; 3) восстановленная форма красителя может вступать в реакцию фрагментации с образованием радикала красителя.



Радикал красителя может реагировать с анион-радикалом сульфита давая продукт реакции замещения галогена на сульфогруппу.



Поскольку квантовые выходы реакции фотозамещения галогенов на сульфогруппу и на водород практически совпадают, можно считать, что реакция фотозамещения в данном случае протекает не по цепному механизму, а обусловлена рекомбинацией радикала красителя, который является продуктом реакции 3, с анион-радикалом сульфита (реакция 4). Образование и гибель промежуточных продуктов фотореакции красителей (эозина и эритрозина) в водном растворе сульфита натрия можно записать следующей системой дифференциальных уравнений:

$$d[\text{KpHa}\dot{\Gamma}^-]/dt = \varphi_T \cdot I_a - k_1[\text{KpHa}\dot{\Gamma}^-][\text{SO}_3^{\cdot-}] - k_5[\text{KpHa}\dot{\Gamma}^-],$$

$$d[\text{SO}_3^{\cdot-}]/dt = \varphi_T \cdot I_a - k_1[\text{KpHa}\dot{\Gamma}^-][\text{SO}_3^{\cdot-}] -$$

$$- k_4[\text{Kp}\dot{\Gamma}][\text{SO}_3^{\cdot-}] - 2k_2[\text{SO}_3^{\cdot-}]^2,$$

$$d[\text{Kp}\dot{\Gamma}]/dt = k_3[\text{KpHa}\dot{\Gamma}^-] - k_4[\text{Kp}\dot{\Gamma}][\text{SO}_3^{\cdot-}] - k_6[\text{Kp}\dot{\Gamma}],$$

где I_a – интенсивность поглощенного света, равная $1.5 \cdot 10^{-6}$ Эйншт \cdot $\text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, φ_T – квантовый выход триплетов красителя. Для эозина величина φ_T составляет 0.7, для эритрозина – 0.98 [9]. Величины констант скорости k_1 и k_5 были определены из анализа осциллограммы гибели восстановленной формы красителя при импульсном фотолизе красителя в водном растворе сульфита натрия и оказа-

лись равными $(1 \pm 0.5) \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $5 \pm 1 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Константа скорости рекомбинации анион-радикалов сульфита (k_2) равна $5.5 \cdot 10^8 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10]. Величина константы скорости взаимодействия радикала красителя с анион-радикалом сульфита принята равной диффузионной. Поскольку при импульсном фотолизе восстановленная форма красителя в основном превращается в исходную форму, можно предположить, что константа скорости фрагментации (реакция 3) составляет менее 1% от величины псевдомолекулярной константы скорости гибели восстановленной формы, т.е. $k_3 \approx 0.01 k_5$. Кроме того, поскольку при фотолизе красителя в водном растворе сульфита натрия наблюдаются изобестические точки и общая величина оптической плотности мало меняется, можно считать, что другими процессами гибели радикала красителя, составляющими менее 5%, можно пренебречь.

Решение системы дифференциальных уравнений позволяет определить стационарные концентрации промежуточных продуктов и рассчитать квантовый выход реакции по формуле

$$\Phi_R = k_4[\text{Kp}\dot{\Gamma}][\text{SO}_3^{\cdot-}] / I_a.$$

Следует отметить, что рассчитанные значения квантового выхода реакции совпадают с экспериментальными.

Таким образом, при фотолизе красителей (эозина и эритрозина) в водном растворе сульфита натрия происходит замещение галогенов на сульфогруппу. В присутствии изопропилового спирта протекает реакция фотозамещения галогенов на водород. При этом квантовые выходы реакции замещения галогенов в красителях как на сульфогруппу, так и на водород практически совпадают. Показано, что галогены красителя как при фотозамещении на сульфогруппу, так и при фотозамещении на водород замещаются последовательно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rizzuto F., Spikes J.D. // Photochem. Photobiol., 1977. **25**. P. 465.
2. Zhao Z.G., Xu H.J., Shen T., Chen D.W. // Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 1991. **56**. P. 73.
3. Sarna T., Zajac J., Bowman M.K., Truscott T.G. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 1991. **60**. P. 295.
4. Кузьмин М.Г., Иванов В.Л. // Изв. СО АН СССР Сер. хим., 1987. С. 40.
5. Ivanov V.L., Aurich J., Eggert L., Kuzmin M.G. // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry, 1989. **50**. P. 275.
6. Иванов В.Л., Аурих Й., Лангбайн Х., Кузьмин М.Г. // ЖОрХ. 1989. **25**. С. 2142.
7. Wegner E.W., Adamson A.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. **88**. P. 394.
8. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., 1967. С. 357.
9. Fleming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M., Morrison R.J.S., Robinson G.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. **99**. P. 4306.
10. Hayon E., Treinin A., Wilf J. // J. Am. Chem. Soc. 1972. **94**. P. 47.

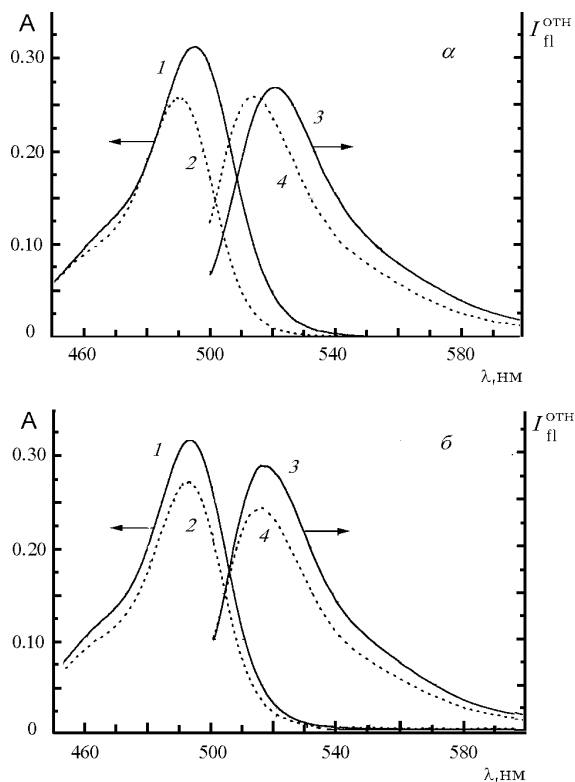


Рис. 2. Спектр поглощения (1) и флуоресценции (3) продукта фотолиза эритрозина и спектр поглощения (2) и флуоресценции (4) флуоресценца в водном растворе сульфита натрия ($0.4 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$): а – в отсутствие, б – в присутствии изопропилового спирта (10% по объему)