

УДК 539.194:535.37

DOI: 10.17223/00213411/63/8/102

О.К. БАЗЫЛЬ, Е.Н. БОЧАРНИКОВА, О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФОТОЛИЗ БИСФЕНОЛА А В ВОДЕ *

Проведено квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств комплекса бисфенола А (ВРА) с молекулами воды. Расчеты выполнены полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с использованием комплекса программ и специальной параметризацией. Спектральное поведение ВРА в воде моделировалось комплексом с молекулами воды состава 1:2, образующими водородную связь. Полученные данные расчета сравнивались с результатами исследования изолированной молекулы ВРА. Неплоское строение ВРА приводит к сильному «смешиванию» атомных волновых функций π - и σ -типов. Главной причиной низкого квантового выхода флуоресценции является эффективный процесс синглет-триплетной конверсии в канале $S_1(\pi\pi^*) \gtrsim T_n(\pi\sigma^*)$ в молекуле ВРА и комплексе с водой. Изучение фотолиза изолированной молекулы ВРА под влиянием солнечной радиации, коротковолновая граница которой у поверхности земли находится в области ~ 290 нм (~ 34480 см $^{-1}$), показало, что энергия фотодиссоциативного состояния, локализованного на связи О–Н, значительно выше этого значения в ВРА. Для состояния $S_1(\pi\pi^*)$ характерна кривая связывания, тогда как для синглетного и триплетного состояний $\pi\sigma^*$ -типа, локализованных на одиночных С–С-связях центрального фрагмента молекулы, – кривые отталкивания с барьером. Низкая эффективность деградации ВРА под действием солнечной радиации с нашей точки зрения связана с наличием значительного потенциального барьера при протекании фотолиза в синглетном или в триплетном состояниях. Механизмы разрыва связей в комплексе ВРА+2Н $_2$ О в синглетном и триплетном состояниях различны, и именно в состоянии $S_3(\pi\sigma^*)$ разрыв происходит по механизму преддиссоциации, а в $T_n(\pi\sigma^*)$ – благодаря заселению его посредством синглет-триплетной конверсии в канале $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_n(\pi\sigma^*)$.

Ключевые слова: бисфенол А, фотофизические процессы, квантово-химический расчет, полуэмпирические методы, фотолиз.

Введение

В настоящее время все больше исследований свидетельствует о негативном влиянии бисфенола А (ВРА), применяемого в производстве поликарбонатных пластиков, на здоровье людей. Попадая в организм человека с водой или с материнским молоком [1], бисфенолы приводят к серьезным эндокринным нарушениям, проявляют генотоксичные свойства [2], приводящие к генным мутациям. Как *in vivo*, так и *in vitro* анализы показали, что бисфенолы могут ингибировать рецептор андрогена [3]. В связи с этим возникает проблема утилизации бисфенола, одним из способов которой является фотолиз молекулы. Исследование поведения бисфенола под действием солнечного света показало, что эффективное разрушение бисфенола в водном растворе происходит только в присутствии катализатора TiO $_2$, который также токсичен для живых организмов [1]. Таким образом, поиск путей утилизации бисфенола до сих пор остается чрезвычайно актуальным. Успешность решения этой проблемы требует глубокого знания физико-химических свойств молекулы ВРА не только в основном, но и в возбужденных состояниях, поскольку свет может заметно влиять на ход фотопроцессов. Известно, что после возбуждения молекулы из-за изменений в распределении электронной плотности в ней происходит изменение физико-химических свойств по сравнению с основным состоянием. Поэтому исследование физико-химических свойств и их изменений под влиянием замещения, растворителя и внешних условий чрезвычайно важно. Исследования физико-химических свойств органических соединений проводятся как экспериментальными (ИКС, СКР, УФС, хроматография, масс-спектроскопия и др.), так и теоретическими методами. К последним относятся методы квантовой химии, облегчающие интерпретацию и понимание механизмов протекания фотопроцессов как в самой молекуле, так и влияние на ее свойства замещения и окружающей среды. Одним из способов изучения физико-химических свойств и их изменений являются спектры электронного поглощения и флуоресценции исследуемых систем. Однако в большинстве случаев решение этой задачи не может быть получено только на экспериментальной основе, поскольку физико-химические свойства являются отражением состояния электронной оболочки молекул, а зависимость электронной структуры молекулы от ее строения может быть

* Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0033.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>