

Фотокаталитические превращения органических соединений серы и H_2S

А.В.Воронцов

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)333–1617*

Обобщены современные представления о продуктах, маршрутах, кинетических закономерностях фотокаталитических реакций соединений серы на гетерогенных и гомогенных фотокатализаторах в жидкой и газовой фазах. Основное внимание уделено восстановленным алифатическим и ароматическим соединениям серы, а также пестицидам. Проанализировано влияние pH растворов, температуры, содержания катализатора, концентрации субстрата, типа растворителя, влажности воздуха и добавок окислителей на скорость реакций в жидкой и газовой фазах. Рассмотрены дезактивация фотокатализаторов и способы их реактивации.

Библиография — 130 ссылок.

Оглавление

I. Введение	973
II. Классы соединений серы, изученных в фотокаталитических процессах	974
III. Продукты фотокаталитических превращений	978
IV. Кинетика фотокаталитического окисления	982
V. Дезактивация и реактивация катализаторов	987
VI. Заключение	989

I. Введение

Фотокатализ — это пограничный раздел химии, который рассматривает фотохимические реакции, инициируемые облучаемым фотокатализатором. Фотокатализ можно также трактовать как катализ реакций, протекающих с участием квантов света в качестве одного из реагентов. Ключевым отличием фотокаталитических реакций от классических фотохимических реакций является поглощение света не реагентами, а катализатором, который затем инициирует превращения реагентов. По определению В.Н.Пармона, фотокатализ — это «изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий». ¹ Таким образом, фотокаталитические процессы включают следующие

стадии: 1) поглощение света фотокатализатором; 2) промежуточные химические взаимодействия фотокатализатора и участников реакции; 3) регенерация фотокатализатора после превращений. Фотокаталитические реакции представляют собой частный случай фотосенсибилизированных реакций, т.е. фотохимических или фотофизических изменений в веществе, происходящих в результате поглощения света другим веществом, называемым фотосенсибилизатором. ² Фотосенсибилизированные химические реакции, в которых фотосенсибилизатор не расходуется и вступает в промежуточные химические взаимодействия с участниками реакции, являются фотокаталитическими. Для решения вопроса о том, какие фотосенсибилизированные реакции следует относить к фотокаталитическим, необходимо рассматривать их механизмы.

Фотосенсибилизатор после поглощения кванта света переходит в электронно-возбужденное состояние. Возбужденный фотосенсибилизатор может инициировать химические превращения реагентов путем переноса или электрона, или энергии возбуждения. Перенос электрона, несомненно, является химическим процессом. Перенос энергии возбуждения может рассматриваться как фотофизический процесс, так как он приводит к другому (возбужденному) электронному состоянию тех же реагентов. ³ Таким образом, фотосенсибилизированные реакции с переносом электрона следует относить к фотокаталитическим реакциям, а с переносом энергии — не следует.

Однако рассмотрение таких традиционных фотосенсибилизированных реакций, как превращения при участии атомов ртути в возбужденном состоянии ($Hg(^3P_1)$), показывает, что в

А.В.Воронцов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель группы фотокатализа ИК СО РАН. Телефон: (383)326–9447, e-mail: voronts@catalysis.ru
Область научных интересов: фотокаталитические реакции на поверхности полупроводниковых материалов, получение водорода, аэрозольные и фотокаталитические методы очистки воздуха и воды.

Дата поступления 23 июля 2008 г.

ходе реакций могут возникать эксиплексы с энергией связи до $86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴). При сенсibilизированном ртутью фотолизе аренов были найдены триплетные эксиплексы ртути и аренов с энергией связи $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которые ответственны за разрыв связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$.⁵ Образование в качестве интермедиатов прочных эксиплексов с энергией связи, попадающей в диапазон энергий химических связей, следует рассматривать как промежуточное химическое взаимодействие. Следовательно, фотосенсибилизированные реакции с переносом энергии также могут быть отнесены к фотокаталитическим, если интермедиатами являются достаточно прочные комплексы реагентов и фотосенсибилизатора. Рассмотренные в настоящем обзоре фотосенсибилизаторы относятся к фотокатализаторам, так как в обсуждаемых реакциях они вступают в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и регенерируются по завершении реакции.

Бурное развитие исследований в области фотокатализа началось в 80–90-х годах XX в. как следствие растущего интереса к экономичным способам проведения реакций, которые в случае классического катализа протекают в жестких условиях (например, глубокое окисление) или совсем не идут (например, разложение воды на кислород и водород). Фотокаталитические реакции, как правило, проходят со значительными скоростями при комнатной температуре и атмосферном давлении. Усиливающийся интерес к данной области отражается в постоянно растущем числе публикаций, которое к 2008 г. превысило 10 тыс.

Прогресс в развитии фотокатализа освещен в ряде обзорных статей. Обзоры^{6,7} дают представление о состоянии исследований в области гетерогенного фотокатализа в середине 90-х годов XX в. Весьма подробный обзор⁸ посвящен исследованиям по фотокатализу на диоксиде титана и включает данные до 2004 г. В работе⁹ обсуждаются в основном механизмы поверхностных явлений, сопряженных с фотокатализом на TiO_2 . Область гетерогенного фотокатализа на диоксиде титана охватывает несколько тысяч публикаций. Естественно, что такие общие обзоры не могут содержать достаточно информации о прогрессе исследований, связанных с превращениями определенных классов химических веществ.

В настоящем обзоре рассматриваются превращения органических соединений серы и H_2S , проходящие при участии гетерогенных и гомогенных фотокатализаторов в жидкой и газовой фазах. Основное внимание уделяется соединениям серы в низких степенях окисления.

Фотокаталитические превращения соединений серы вызывают большой интерес исследователей как в области фотохимии, так и физической органической химии и прикладной экологии. Низкий потенциал ионизации соединений серы позволяет использовать фотокатализ как способ генерирования катион-радикалов с целью изучения их последующих превращений, которые имеют большое значение в биохимических процессах. Многие пестициды, боевые отравляющие вещества (БОВ), дурнопахнущие и токсичные вещества, детергенты являются соединениями серы. Фотокаталитические процессы представляют практический интерес для эффективного разрушения таких веществ, в частности под действием солнечного света.

Органические соединения серы играют двоякую роль в жизни современного общества. Создание эффективных пестицидов имело огромное значение для роста урожайности сельскохозяйственных культур. Многие восстановленные соединения серы используются в органическом синтезе, в

качестве ингибиторов биокоррозии, добавок при вулканизации резины, одорантов горючих газов и радиопротекторов. В то же время восстановленные соединения серы часто создают проблемы, и необходимо их удаление и разрушение. Распространенный пример — нежелательные зловонные серосодержащие продукты биологического разрушения органических отходов. Токсические серосодержащие пестициды загрязняют воды многих регионов. Некоторые из восстановленных соединений серы представляют собой чрезвычайно ядовитые боевые отравляющие вещества. Наконец, удаление соединений серы до уровня ниже одной миллионной доли представляет важнейшую проблему в топливной промышленности.

Большие количества (тонны) соединений серы невозможно разрушить методами фотокаталитического окисления, поскольку потребовались бы гигантские количества фотонов; в то же время эти методы весьма конкурентоспособны в случае обработки разбавленных потоков воздуха и, вероятно, воды с низким содержанием соединений серы.

Восстановленные соединения серы представляют интерес и для фундаментальных исследований. Обычно предполагается, что фотокаталитическое окисление органических и неорганических веществ на TiO_2 инициируют гидроксильные радикалы. Это верно для тех случаев, когда окисление воды фотогенерированными «дырками» проходит быстрее, чем прямое окисление субстрата. Однако для ряда субстратов с низкими окислительно-восстановительными потенциалами возможно прямое окисление фотогенерированными «дырками». Органические сульфиды — типичные восстановленные соединения серы. Их окислительно-восстановительный потенциал (E°) может составлять всего $+1.7 \text{ В}$ (здесь и далее приведены значения потенциалов относительно нормального водородного электрода).¹⁰ Это намного ниже, чем потенциал окисления воды до гидроксильного радикала ($E^\circ = 2.59\text{--}2.74 \text{ В}$).¹¹ Таким образом, органические сульфиды предоставляют уникальную возможность изучения реакций прямого окисления фотогенерированными «дырками».

II. Классы соединений серы, изученных в фотокаталитических процессах

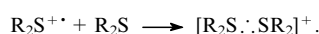
Изученные к настоящему времени в фотокаталитических реакциях органические соединения серы в основном относятся к алкан- и арентиолам, алифатическим и ароматическим сульфидам (в том числе галогензамещенным), серосодержащим гетероароматическим соединениям, особую группу составляют пестициды. В данном разделе рассмотрены основные характеристики этих классов соединений, а также их фотокаталитические реакции.

Сероводород и тиолы обладают исключительно сильным неприятным запахом. Предел обнаружения запаха составляет, например, 0.4 млрд^{-1} для H_2S , 0.07 млрд^{-1} для MeSH и 3 млрд^{-1} для Me_2S .¹² Благодаря этому свойству тиолы используют в качестве одорантов горючих газов. Вертикальные потенциалы ионизации алифатических тиолов относительно низкие (например, 9.44 эВ для MeSH). Потенциал ионизации H_2S составляет 10.5 эВ .¹³ Более крупные молекулы тиолов обладают меньшим потенциалом ионизации (9.31 эВ для EtSH). Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы тиолов при нейтральном pH составляют около -1.3 В .¹⁴ Наиболее характерное химическое свойство тиолов — это способность легко окисляться до дисульфидов. Реакция протекает быстрее всего в щелочной среде, потому что анионы RS^- окисляются очень легко:

например, $E^\circ = -0.75$ В для окисления аниона EtS^- до тиильного радикала $\text{EtS}^\bullet$ и $E^\circ = -1.3$ В для окисления EtSH .¹⁴ Тиильные радикалы димеризуются в дисульфид в диффузионно контролируемом режиме. Относительно низкая энергия связи $\text{S}-\text{H}$ (~ 360 кДж·моль⁻¹) обуславливает легкость отщепления атома водорода от тиолов. Благодаря этому свойству тиолы являются хорошими ловушками радикалов и используются в качестве радиопротекторов. Димеризация тиолов проходит еще до фотокаталитических стадий окисления.

Адиабатические потенциалы ионизации алифатических сульфидов еще ниже, чем у тиолов: 8.7 эВ для Me_2S , 8.42 эВ для Et_2S и 8.20 эВ для Pr_2S и $\text{MeSCH}=\text{CH}_2$ (база данных NIST[†]). Окислительно-восстановительный потенциал алифатических сульфидов поддается определению только с помощью быстрых методов, например импульсного радиолиза, и составляет для Me_2S -1.66 В и для Bu_2S -1.63 В (см.¹⁰). Электрохимическое окисление также может быть использовано для окисления алифатических сульфидов, но окислительно-восстановительные потенциалы не могут быть определены из-за необратимого характера процесса. Предполагается, что интермедиатами окисления являются катион-радикалы.

Катион-радикалы органических сульфидов способны взаимодействовать с нейтральными молекулами, давая димеры σ -типа с двухцентровыми трехэлектронными (2с, 3е) связями $\text{S}-\text{S}$.¹⁵



Для алифатических сульфидов ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$) энтальпия образования димеров (согласно экспериментальным данным и результатам расчетов[‡]) составляет 110–120 кДж·моль⁻¹. Катион-радикалы ароматических сульфидов, например MeSAr , формируют также димеры π -типа.¹⁵

Появление димеров в фотокаталитических реакциях до сих пор было исследовано только на примере окисления на TiO_2 4-метилтиобензойной кислоты.¹⁶ Образование димера подтверждалось изменением электронного спектра поглощения интермедиата при изменении концентрации субстрата от 1 до 10 ммоль·л⁻¹: интенсивность полосы поглощения с максимумом при 730 нм увеличивалась намного сильнее, чем полосы с максимумом при 545 нм.

Атом серы алифатических сульфидов может окисляться до сульфоксидной группы под действием различных окислителей и в фотокаталитических реакциях (табл. 1). Фотокаталитическое восстановление сульфидов приводит к тиолам и углеводородам.

Адиабатические потенциалы ионизации ароматических сульфидов, содержащих фенильные заместители, достаточно низкие (например, 7.9 эВ для Ph_2S). Ионизация гетероароматических соединений приводит к потере ароматичности, поэтому их потенциалы ионизации относительно высоки (8.9 эВ для тиофена). Окислительно-восстановительные свойства ароматических сульфидов изучены достаточно хорошо, так как они образуют относительно стабильные катион-радикалы. Несмотря на большое различие потенциалов ионизации ароматических и алифатических сульфидов, окислительно-восстановительные потенциалы ароматиче-

Таблица 1. Исследованные фотокаталитические превращения алифатических соединений серы и H_2S .

Субстрат	Система, фотокатализатор	Ссылки
H_2S	Воздух, TiO_2	17–21
	Воздух, $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$	20
	Воздух, $\text{Ag} - \text{TiO}_2$	22
	H_2O , CdS/TiO_2	23, 24
	Пропен, TiO_2	25
MeSH	Воздух, $\text{Ag} - \text{TiO}_2$	22
	TiO_2	26, 27
EtSH	Воздух, TiO_2	28
Me_2S	Воздух, TiO_2	29–32
	Воздух, $\text{S} - \text{TiO}_2$	33
	Воздух, DCA/SiO_2	34–36
	Воздух, ANT/SiO_2	34, 36
	Воздух, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	37
Me_2S_2	Воздух, TiO_2	32, 37, 38
	Воздух, TiO_2 , ZnO	39
Et_2S	Воздух, TiO_2	40–43
	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	44
	C_6H_6 , TPP	45
	MeCN , DCA	46
$\text{MeS}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	MeCN , TiO_2	47
$\text{EtS}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	MeCN , TiO_2	47
	Воздух, TiO_2	48, 49
	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	44, 50, 51
	Сульфатированный TiO_2	52
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ (иприт)	MeCN , TiO_2	53
	Воздух, TiO_2	54
Bu_2S	MeCN , DCA/SiO_2	55
	MeCN , TiO_2	56
	MeCN , DCA/SiO_2	57
	MeCN , DCA, NMQ^+	58
Bu_2S_2	MeCN , DCA/SiO_2	57
Bu_2S	MeCN , TiO_2	56
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{S}$	MeCN , TiO_2	56
	Воздух, TiO_2	38
	Воздух, TiO_2	38
$\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NHBu}^n$	H_2O , TiO_2	59, 60

Примечание. Здесь и далее приняты следующие обозначения: DCA — 9,10-дицианоантрацен, ANT — 9,10-антрахинон, TPP — тетрафенилпорфириин, NMQ^+ — тетрафтороборат *N*-метилхинолина.

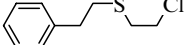
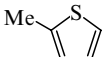
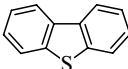
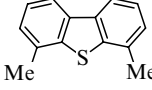
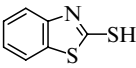
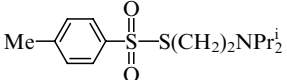
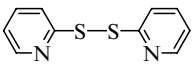
ских сульфидов только незначительно меньше (например, для Ph_2S $E^\circ = -1.53$ В).

Химические свойства ароматических тиолов и сульфидов подобны свойствам соответствующих алифатических соединений. В гетероароматических соединениях атом серы менее реакционноспособен, но они также могут быть окислены до сульфоксидов и сульфонов, в том числе и путем фотокаталитической реакции. Изученные в фотокаталитических реак-

[†] Открытая база данных NIST доступна по адресу <http://webbook.nist.gov/chemistry/ie-ser.html>

[‡] M.A.James, A.J.Illies. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15794 (1996).

Таблица 2. Изученные фотокаталитические превращения соединений серы, содержащих ароматические фрагменты.

Субстрат	Система, фотокатализатор	Ссылки	Субстрат	Система, фотокатализатор	Ссылки
Ph ₂ S	MeCN, DCA/SiO ₂	55	(4-RC ₆ H ₄ CH ₂) ₂ S	MeCN, TiO ₂	63
	MeCN, TiO ₂	56, 61	R = H, Me, OMe, Cl, Br		
(4-XC ₆ H ₄) ₂ S	MeCN-H ₂ O, TiO ₂	62		H ₂ O, TiO ₂	70
X = H, Me, OMe, Cl, Br	MeCN, TiO ₂	63		Воздух, TiO ₂	70
				Воздух, TiO ₂	38
R = Y = H: X = H, OMe;	MeCN, TiO ₂	61		CH ₂ Cl ₂ -H ₂ O, TiO ₂	71
X = R = H, Y = OMe					
R = Y = H: X = H, OMe;	MeCN, DCA	64		MeCN, FePc/SiO ₂	72
X = Y = H, R = Me					
X = Y = R = H	MeCN, TiO ₂	61		MeCN, TiO ₂	73, 74
	MeCN, TNM	65		PhMe, POM	75
	MeCN-H ₂ O, TiO ₂	62		C ₁₄ H ₃₀ , TiO ₂	76
	MeCN, NMQ ⁺ , DCN,	66		MeCN, TiO ₂	74
R = H, Ph;	TP, TCB				
X = SiMe ₃ , CO ₂ H					
4-RC ₆ H ₄ SMc				H ₂ O, TiO ₂	77
R = H	MeCN, DCA или NMQ ⁺	58		H ₂ O, La-TiO ₂	78
	MeCN, TNM	65			
	MeCN-H ₂ O, TiO ₂	62			
R = H, Me, OMe, Et,	MeCN или MeOH, TiO ₂	67, 68		MeCN, TiO ₂	79
F, Cl			(имитатор БОВ VX)		
R = OH, CH ₂ CO ₂ H,	TiO ₂ /CM-β-CD	69		MeCN-H ₂ O, TiO ₂	80
CH ₂ OH, Me					
Ph(CH ₂) ₂ SPh	MeCN, TiO ₂	61			

Примечание. Приняты следующие обозначения: TNM — тринитрометан, DCN — 1,4-дицианонафталин, TP — тетрафтороборат трифенилпирилия, TCB — 1,2,4,5-тетрацианобензол, CM-β-CD — карбоксиметил-β-циклодекстрин, FePc — фталоцианин железа, POM — полиоксометаллаты.

циях восстановленные соединения серы, содержащие ароматические фрагменты, перечислены в табл. 2.

С практической точки зрения особый интерес представляет изучение фотокаталитических превращений пестицидов (табл. 3). Пестициды — это вещества, служащие для устранения нежелательных микроорганизмов, растений или

животных. Среди них особое место занимают инсектициды, действующие против насекомых в основном посредством поражения их нервной системы. Серосодержащие инсектициды включают фосфорорганические соединения (фосфотиоаты и фосфородитиоаты), карбаматы и другие соединения с сульфидными атомами серы. Фосфорорганические

Таблица 3. Основные изученные фотокаталитические превращения серосодержащих пестицидов.

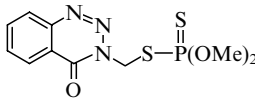
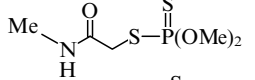
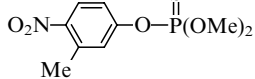
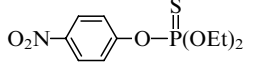
Структурная формула	Коммерческое название	Система, фотокатализатор	Ссылки
	Метилазинфос	H ₂ O, TiO ₂	81
		Fe ^{III} -H ₂ O ₂ , UV	82
	Диметоат	H ₂ O, TiO ₂	81, 83–87
	Фениртотион	H ₂ O, TiO ₂	88, 89
		H ₂ O, TiO ₂ , PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻	90, 91
	Паратион (этилпаратион)	H ₂ O, TiO ₂	92–96
		Антрацен/декстран	97

Таблица 3 (окончание).

Структурная формула	Коммерческое название	Система, фотокатализатор	Ссылки
	Метилпаратион	H ₂ O, TiO ₂ , ZnO H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ /TiO ₂ H ₂ O, ZnS/TiO ₂ H ₂ O, Bi ³⁺ /TiO ₂ TRP/Y-цеолит	98, 99 100 100 101 102 103
	Хлорпирифос	H ₂ O	104
	Малатион	H ₂ O, TiO ₂	105
	Дисульфотон	H ₂ O – MeCN, TiO ₂	106
	Метамидофос	H ₂ O, TiO ₂	107
	Цистеамин-S-фосфат	H ₂ O, TiO ₂	108
	Форат	H ₂ O, TiO ₂	92, 93, 109
	Метидатион	H ₂ O, TiO ₂	110
	Вапам	H ₂ O, TiO ₂	111
	Иргарол	H ₂ O, TiO ₂	112
	Метомил	H ₂ O, TiO ₂	85, 86, 113, 114
	Оксамил	H ₂ O, TiO ₂	85, 86, 115, 116
	Молинат	H ₂ O, TiO ₂	117

инсектициды очень ядовиты для человека. Так, летальная доза (LD₅₀) паратиона составляет 6–50 мг · кг⁻¹. Карбаматы могут быть даже более токсичными.

Среди перечисленных в табл. 3 соединений находится иргарол, являющийся серосодержащим гербицидом. Он подавляет фотосинтез и благодаря низкой токсичности для животных и низкой растворимости в воде используется для подавления роста водорослей на погруженных в воду поверхностях.

Пестициды при комнатной температуре — обычно кристаллические твердые вещества или густые жидкости с температурой кипения более 200°C. Как правило, они плохо растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. При разработке пестицидов большое внимание уделялось их устойчивости к атмосферным условиям. Именно поэтому загрязнение вод пестицидами явилось столь серьезной проблемой, которую трудно решить методами биологической очистки.

III. Продукты фотокаталитических превращений

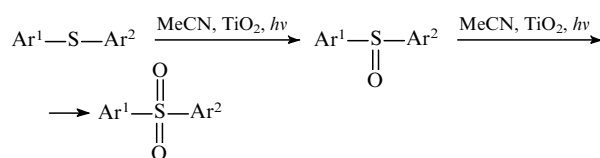
Фотокаталитические реакции соединений серы проводят в газовой или жидкой фазе. Ароматические соединения используются почти исключительно в растворенном виде, в то время как около половины работ по алифатическим соединениям выполнены в газовой фазе или на границе раздела фаз газ – твердое тело. Это связано с низкой летучестью ароматических соединений серы и достаточно высоким давлением паров алифатических соединений. Набор продуктов, образующихся в фотокаталитических реакциях, сильно зависит как от структуры соединения серы, так и от условий проведения реакции.

1. Ароматические соединения серы

Строго говоря, к этой группе соединений следует относить только те, в которых атом серы непосредственно связан хотя бы с одним ароматическим заместителем или входит в состав ароматического цикла. Однако для удобства изложения в настоящий раздел включены и данные для ряда ди(фенилалкил)сульфидов (например, для дибензилсульфида).

В более ранних исследованиях для проведения фотокаталитических реакций использовали суспензию диоксида титана в насыщенном кислородом ацетонитриле.⁵⁶ Состав наблюдаемых продуктов зависел от времени облучения, поскольку продукты фотокаталитического окисления могут быть окислены далее вплоть до неорганических веществ. Однако о полном окислении в ацетонитриле никогда не сообщалось.

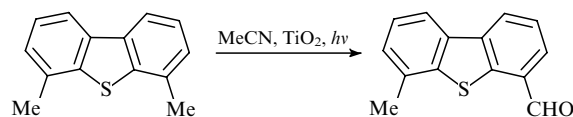
Окисление ароматических сульфидов, как правило, протекает по атому серы и последовательно приводит к сульфоксидам и сульфонам.^{61, 63}



Подобная реакция характерна и для серосодержащих гетероароматических соединений. Так, дибензотиофен претерпевает окисление атома серы с образованием сульфоксида и сульфона в качестве основных продуктов реакции.^{73, 74} Подобные продукты наблюдали при фотоокислении тиоксантона и тиантрена.⁷³ В последнем случае два атома серы, входящие в центральный цикл, подвергаются последовательному окислению с образованием сульфоксидной и сульфоновой групп. В молекуле тиоксантена в аналогичных условиях происходит окисление не только атома серы, но и CH_2 -группы центрального цикла. В результате получают те же основные продукты, что и при окислении тиоксантона.



Введение заместителей в ароматические циклы может ключевым образом изменить направление реакции окисления. Например, в 4,6-диметилдибензотиофене подвергается окислению одна из двух метильных групп, и образуется соответствующий альдегид.⁷⁴



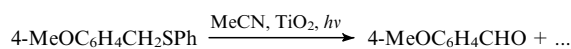
Метиларилсульфиды (например, метилфенилсульфид) подвергаются окислению по атому серы, и основными продуктами являются сульфоксид и сульфон.⁶⁷

Введение группы CH_2 между атомом серы и ароматическим заместителем изменяет состав продуктов реакции. В насыщенных кислородом ацетонитрильных суспензиях диоксида титана при УФ-облучении дибензилсульфиды в основном претерпевают разрыв связи сера – углерод.⁶³

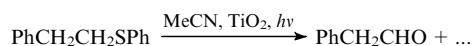


X = H, Me, OMe, Cl, Br.

Несимметричные сульфиды, содержащие фенильную и фенилалкильную группы, также, как правило, окисляются с разрывом связи $\text{C}-\text{S}$. Атом серы в продуктах в основном остается у фенильной группы.⁶¹

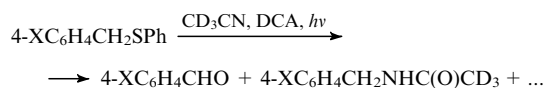


Окисление соответствующего сульфоксида (4-метоксибензилфенилсульфоксида) также приводит к разрыву связи $\text{C}-\text{S}$ со стороны фенилалкильного заместителя. Введение более длинных алкильных цепей в фенил(фенилалкил)сульфид не изменяет основного направления фотокаталитического превращения. Так, разрыв связи $\text{C}-\text{S}$ с фенетильной группой в фенетилфенилсульфиде является главным направлением превращения. При этом образуется также существенное количество сульфоксида.⁶¹



Органические сенсibilizаторы в растворенном или гетерогенизированном состоянии часто используются как гомогенные фотокатализаторы. Подобно диоксиду титана они взаимодействуют с субстратом и при поглощении квантов света вызывают химические превращения. Например, 9,10-дицианоантрацен применяли для окисления нескольких органических соединений серы; при этом получались продукты, подобные продуктам в случае фотокатализа диоксида титана.

Так, окисление бензилфенилсульфидов в дейтерированном ацетонитриле приводит к соответствующим бензальдегидам. Образуется также значительное количество дейтерированного бензилацетамида,⁶⁴ что свидетельствует о взаимодействии с растворителем.



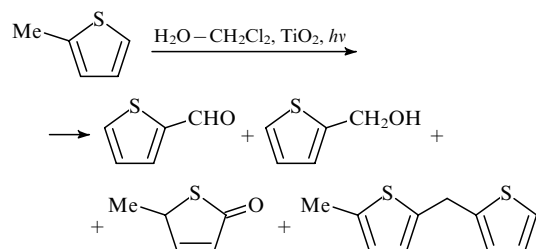
X = H, OMe.

Если атом серы связан с четвертичным атомом углерода, основным маршрутом реакции окисления также является разрыв связи $\text{C}-\text{S}$. Например, при окислении фенил(2-фенилпроп-2-ил)сульфида основным продуктом выступает 2-фенилпропан-2-ол, а метилстирол и ацетофенон образуются в меньших количествах; при этом продукты реакции с ацетонитрилом не зарегистрированы.

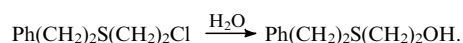


Таким образом, процессы фотокаталитического окисления восстановленных соединений серы в ацетонитриле протекают по трем главным маршрутам: окисление атома серы до сульфоксидной и сульфоновой групп, разрыв связи C—S с образованием спирта и альдегида и окисление атомов углерода, не связанных непосредственно с атомом серы.

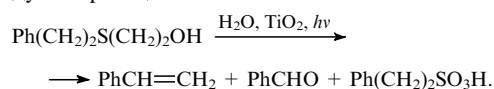
Фотокаталитические реакции органических соединений серы в водных или смешанных водно-органических растворах обычно приводят к большему разнообразию продуктов по сравнению с реакциями в чистом ацетонитриле. Авторы работы⁷¹ проводили окисление метилтиофена в суспензии TiO_2 . Поскольку метилтиофен нерастворим в чистой воде, в качестве растворителя использовали смесь воды и дихлорметана (1 : 1). Среди продуктов реакции идентифицированы альдегиды, спирты, а также димеры и тримеры метилтиофена.



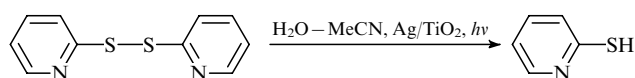
Водные растворы пригодны для проведения фотокаталитических реакций водорастворимых органических соединений серы. Такие вещества должны содержать высокополярные группы, или полярные группы могут образовываться в процессе растворения перед началом фотокаталитической реакции. Например, 2-фенил-2-хлорэтилсульфид (CEPES) при растворении в воде подвергается гидролизу.⁷⁰



Фотокаталитические превращения 2-гидроксиэтил-(2-фенил)сульфида (HEPES) приводят преимущественно к разрыву связи C—S. Стирол является основным продуктом реакции; бензальдегид и 2-фенилсульфоновая кислота также образуются в существенных количествах наряду с многочисленными менее важными продуктами. Следует отметить, что сульфоксид и сульфон не были обнаружены в продуктах реакции.

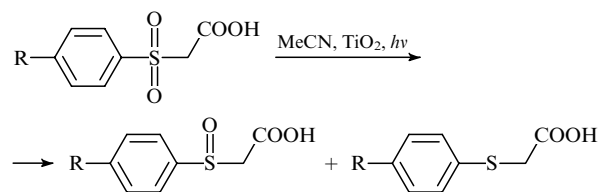


С помощью чистого и металлизированного TiO_2 удается проводить не только окисление, но и фотокаталитическое восстановление соединений серы. Так, в работе⁸⁰ на катализаторе Ag/TiO_2 в анаэробных условиях достигалось фотокаталитическое восстановление дисульфида до соответствующего тиола.



Восстановление ряда арилсульфонилуксусных кислот на диоксиде титана в метаноле приводит к соответствующим

сульфоксидам и сульфидам, причем выход сульфоксидов растет с увеличением донорного характера заместителя R.¹¹⁸



R = H, Me, OMe, F, Cl, Br.

2. Алифатические соединения серы и H_2S

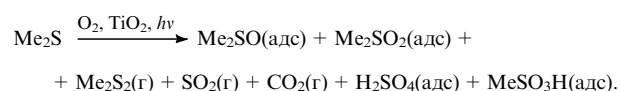
Превращения алифатических соединений серы и H_2S изучали как в растворенном виде, так и в газовой фазе. Ион HS^- является хорошим донором электрона и легко подвергается окислению в воде даже на узкозонных фотокатализаторах. В отсутствие кислорода электрон далее восстанавливает воду с образованием газообразного водорода.^{23, 24} Таким образом одновременно достигается очистка воды от сероводорода и получается ценное топливо.

Фотокаталитическое окисление сероводорода в газовой фазе может быть использовано для его удаления из воздуха. В качестве промежуточного продукта окисления был обнаружен адсорбированный SO_2 .¹⁹ Конечным продуктом фотокаталитического окисления H_2S на диоксиде титана является серная кислота, которая адсорбируется на поверхности фотокатализатора.^{17–21} Для увеличения скорости реакции можно модифицировать диоксид титана металлами. Добавление серебра приводит к увеличению адсорбции сероводорода и скорости его окисления в 7 раз.²²

Фотокаталитические превращения можно применять для газофазного органического синтеза. Так, присоединение сероводорода к пропену на поверхности облучаемого диоксида титана приводит к пропан-1-тиолу.²⁵

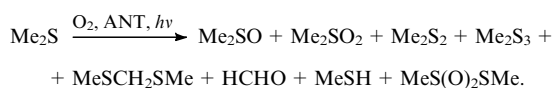
Метан- и этантиол являются низкокипящими соединениями. Фотокаталитическое окисление этих веществ изучали в газовой фазе. При фотокаталитическом окислении этантиола образуются следующие газообразные продукты: SO_2 , AcOH , CO и CO_2 . Поверхностные продукты реакции не анализировали.²⁸

Фотокаталитическому окислению в газовой фазе простейшего органического сульфида — диметилсульфида — посвящен ряд исследований. В работе³⁰ подробно изучены газообразные и адсорбированные продукты его фотокаталитического окисления на диоксиде титана. В газовой фазе обнаружены диметилдисульфид, диоксид серы и углекислый газ. На поверхности диоксида титана найдены диметилсульфоксид, диметилсульфон, метансульфоновая и серная кислоты.



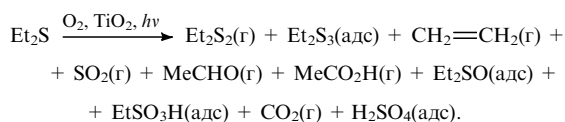
Данные продукты свидетельствуют о протекании реакции по двум основным маршрутам: окисление серы и разрыв связи углерод—сера. Продукт, обусловленный разрывом связи C—S (диметилдисульфид),^{30, 33} зарегистрирован в количестве, приблизительно равном суммарному количеству диметилсульфоксида и диметилсульфона. Таким образом, окисление атома серы и разрыв связи углерод—сера имеют одинаковое значение для этой реакции.

При использовании в качестве фотокатализатора закрепленного на силикагеле органического сенсibilизатора (антрахинона или дицианоантрацена) в газовой фазе и на поверхности фотокатализатора регистрируются преимущественно продукты неполного окисления.^{34, 36}



Главным образом получаются диметилсульфоксид, диметилсульфон и диметилдисульфид, т.е. основные продукты превращений те же, что и в случае фотокаталитических реакций на TiO_2 . Вероятно, механизмы окисления на фотокатализаторах обоих типов схожи. В работе³⁵ установлены существенные различия в выходах продуктов фотокаталитического окисления Me_2S на диоксиде титана и DCA. На TiO_2 преобладают продукты глубокого окисления, диметилдисульфид и -трисульфид, в то время как на DCA образуется больше сульфона и сульфоксида. Это различие может свидетельствовать об участии синглетного кислорода в окислении на DCA.

Фотокаталитическое окисление паров диэтилсульфида на TiO_2 изучено достаточно подробно.^{40–44} Распределение продуктов окисления зависит от влажности воздуха, интенсивности света, времени контакта с катализатором, массы катализатора, а также от времени от начала реакции до дезактивации фотокатализатора.^{41, 42} Основные газообразные промежуточные продукты — диэтилдисульфид, этилен, ацетальдегид, уксусная кислота, SO_2 . Основные поверхностные промежуточные продукты — диэтилтрисульфид, диэтилсульфоксид и этансульфоновая кислота.



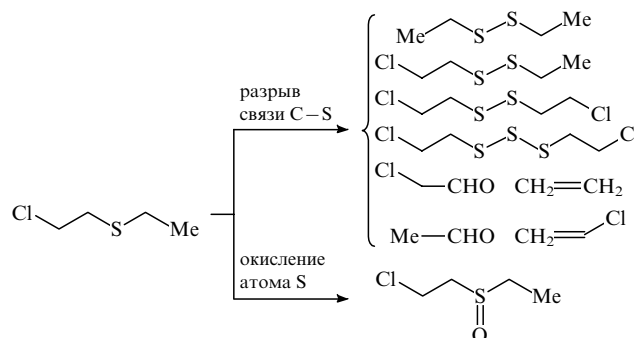
В целом состав продуктов реакции напоминает состав продуктов окисления диметилсульфида. Отличие состоит в образовании этилена из диэтилсульфида, что невозможно в случае диметилсульфида.

Превращения хлорсодержащих алифатических сульфидов изучены на примере 2-хлорэтилсульфидов. Эти вещества мало растворимы в воде, поэтому их фотокаталитическое окисление проводили в ацетонитриле, смеси ацетонитрила с водой и газовой фазе. Окисление в ацетонитриле на облученном TiO_2 приводит к соответствующим сульфоксидам и сульфонам.⁴⁷ Однако попытки найти другие более летучие продукты, такие как этилен, хлорэтилен, ацетальдегид и др., в указанной работе не предпринимались. Поэтому весьма вероятно, что в этом случае преимущественным каналом реакции мог быть разрыв связи углерод–сера. При окислении метил(2-хлорэтил)сульфида найдены также различные дисульфиды — Me_2S_2 , $\text{MeS}_2(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}_2$.⁵³ При окислении в смеси H_2O – MeCN в результате гидролиза (2-хлорэтил)этилсульфида (CEES) и метил(2-хлорэтил)сульфида получались соответствующие 2-гидроксиэтилсульфиды. Помимо сульфоксида и сульфона окисление давало другие неидентифицированные продукты реакции.

При газофазном фотокаталитическом окислении CEES присутствующая на поверхности TiO_2 и в газовой фазе вода обуславливала гидролиз, приводящий к (2-гидроксиэтил)этилсульфиду. Однако существенное количество негидроли-

зованного CEES также принимает непосредственное участие в фотокаталитических реакциях, что следует из состава обнаруженных продуктов (схема 1).^{48, 49} Поскольку молекула CEES содержит два разных алкильных радикала у атома серы, разрыв связей $\text{C}-\text{S}$ приводит к двум наборам продуктов. Таким образом, этилен и хлорэтилен, ацетальдегид и хлорацетальдегид, а также SO_2 присутствуют в газообразных промежуточных продуктах, а диэтилдисульфид, (2-хлорэтил)этилдисульфид, бис(2-хлорэтил)дисульфид и хлорэтилэтилсульфоксид являются основными промежуточными продуктами, экстрагированными с поверхности фотокатализатора.

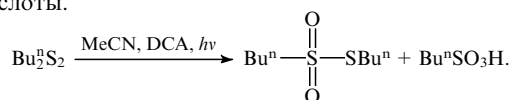
Схема 1



В работе⁵³ исследовалось фотокаталитическое окисление иприта в ацетонитрильной суспензии TiO_2 с целью выяснения возможности использования этой реакции для дегазации. В качестве основных продуктов были найдены сульфоксид иприта ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) и дисульфид иприта ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Отмечено, что прямой фотолиз проходит быстрее, чем фотокаталитическое окисление. К аналогичному выводу пришли авторы работы⁵⁴, изучавшие фотолиз и фотокаталитическое окисление иприта в газовой фазе. Среди всех исследованных БОВ только иприт продемонстрировал более высокую скорость фотолиза по сравнению со скоростью фотокаталитического окисления. Однако при фотолизе могут образовываться столь же токсичные нелетучие продукты и детоксикация не достигается.

Реакции дибутилсульфида и дибутилдисульфид изучали на чистых и привитых на силикагель фотосенсибилизаторах в насыщенном кислородом ацетонитриле.^{55–57} Основным продуктом превращений дибутилсульфида является дибутилсульфоксид. Зарегистрированы также небольшие количества дибутилсульфона и дибутилдисульфид.

Образование дисульфид происходит вследствие разрыва связи $\text{C}-\text{S}$. Фотокаталитическая реакция дибутилдисульфид на закрепленном DCA приводит к преимущественному образованию дибутилтиосульфоната и бутансульфоновой кислоты.

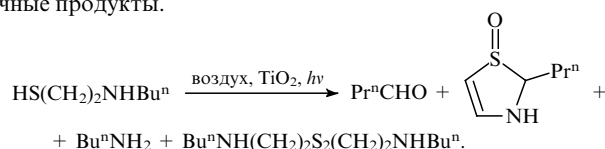


Фотокаталитические превращения в газовой фазе могут протекать по совсем иному маршруту по сравнению с жидкофазными реакциями. Соединения с низкой летучестью не могут покинуть поверхность фотокатализатора другим путем, кроме превращения в более летучие продукты. В то же время органические соединения восстановленной серы при глубоком окислении превращаются в полярные продукты окисления и, наконец, в H_2SO_4 . В ряду продуктов последовательного окисления серы только SO_2 обладает высокой

летучестью и способен покинуть поверхность катализатора при комнатной температуре. Другие продукты накапливаются на поверхности фотокатализатора. Адсорбированные продукты ограничивают доступность реакционных центров для дальнейшей реакции, поэтому неизбежно происходит дезактивация фотокатализатора после превращения определенного количества соединений серы. Несмотря на дезактивацию, газофазный фотокатализ более привлекателен для практического использования, потому что квантовая эффективность газофазных реакций часто на порядок превышает квантовую эффективность аналогичных жидкофазных реакций.

Так, фотокаталитическое окисление CEPES на TiO_2 происходит со значительно большей квантовой эффективностью, чем в жидкой фазе.⁷⁰ Однако основным продуктом окисления по-прежнему остается стирол. В случае газофазной реакции этот продукт полностью находится на поверхности фотокатализатора.

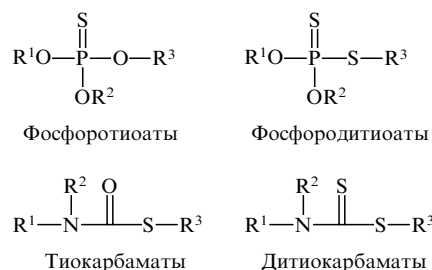
Присутствие в окисляемом сераорганическом веществе других гетероатомов сильно усложняет состав продуктов реакции. При фотокаталитическом окислении 2-(бутиламино)этантиола (БАЕТ) в водной суспензии TiO_2 получается более 30 промежуточных продуктов.⁵⁹ Конечными продуктами окисления являются CO_2 и сульфат аммония. На приведенной схеме реакции показаны основные промежуточные продукты.



Димеризация исходного тиола с образованием дисульфида происходит перед началом реакции. Дальнейшие превращения приводят к различным линейным и циклическим продуктам, среди которых преобладает 2-пропилдигидро-1,2,4-тиазол-S-оксид.

3. Пестициды

Очистка воды от пестицидов является очень важной задачей, так как эти соединения высокотоксичны и широко применяются в сельском хозяйстве. Поэтому число работ по фотокаталитической очистке воды от растворенных пестицидов достаточно велико. Серосодержащие пестициды представлены следующими основными классами соединений:

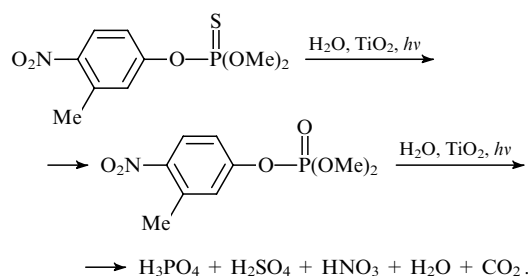


Существуют также пестициды, содержащие сульфидную группу; например, прометрин¹¹⁹ и иргарол¹¹² (см. табл. 3) содержат метилсульфидную группу, присоединенную к триазиновому кольцу. Фотокаталитическое окисление этих соединений обычно проходит с окислением атома серы до сульфоксидной и сульфоновой групп. Дальнейшие превращения сульфонов следуют маршрутам, описанным в предыдущих разделах этой главы. Дополнительные пути реакции

обусловлены присутствием триазинового кольца и заместителей в нем.

Серосодержащие пестициды, показанные выше, представляют принципиально иные классы соединений. Фосфоротиоаты содержат связь $\text{P}=\text{S}$, фосфородитиоаты включают группу $\text{S}-\text{P}=\text{S}$, а тиокарбаматы и дитиокарбаматы — фрагменты $\text{N}-\text{C}-\text{S}$ и $\text{N}-\text{CS}_2$ соответственно.

Фотокаталитическое окисление фосфоротиоатов в водной суспензии TiO_2 в качестве основного промежуточного продукта дает соответствующий фосфат, т.е. преимущественно происходит окисление атома серы и его замена на атом кислорода. Дальнейшее более глубокое окисление ведет к полной минерализации и образованию диоксида углерода, воды и неорганических кислот — серной, азотной, азотистой и фосфорной. Фотокаталитическое окисление фосфоротиоатов показано на примере инсектицида фенитротриона.⁹⁰

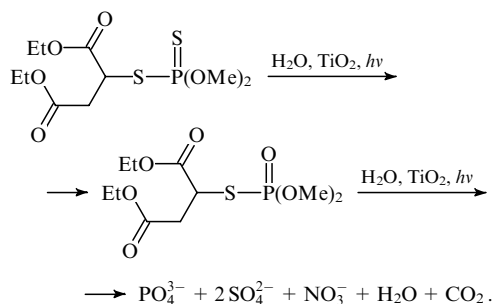


Параллельно с окислением атома серы с образованием фенитрооксона может протекать окисление метильной группы, присоединенной к бензольному кольцу, с образованием формилфенитротриона. При использовании гомогенного фотокатализатора $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ образуются аналогичные промежуточные продукты и также достигается полная минерализация фенитротриона.

Аналогичные реакции изучены для метилпаратиона⁹⁸ и паратиона.^{96,97} Преимущественное окисление атома серы подтверждается ростом концентрации параоксона^{96,98} и тем, что на кинетических кривых концентрация сульфатов выходит на плато до выхода на плато концентрации фосфатов.⁹⁹ С помощью масс-спектрометрии были найдены также промежуточные продукты, содержащие атом серы, — *O,O,O*- и *O,O,S*-триметилтиофосфаты. Кроме того, параллельно с параоксоном образуется *n*-нитрофенол. К тому же выход на плато концентрации сульфатов существенно отстает по времени от образования параоксона и расходования исходного паратиона.⁹⁸ Следовательно, существует альтернативный окислению атома серы начальный маршрут превращения паратиона, и сульфаты образуются не сразу из паратиона, а из некоего промежуточного неорганического соединения серы, например из сульфитов. Измерением биOLUMИнесценции *Vibrio fischeri* и активности *Daphnia magna* было показано, что по мере фотокаталитического окисления токсичность реакционной смеси уменьшается.⁹⁶

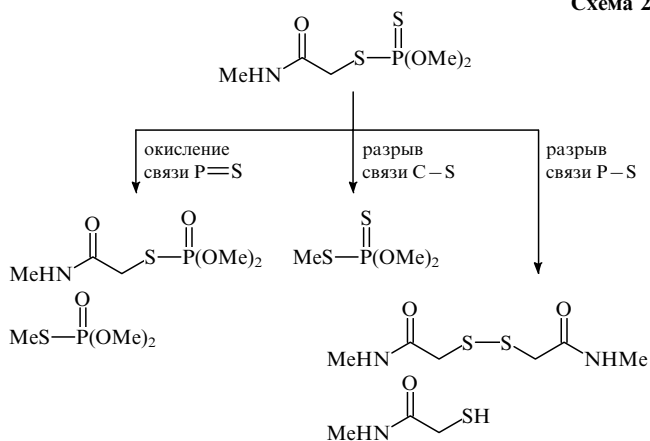
Фотокаталитическое окисление фосфородитиоатов изучено для ряда инсектицидов (метилдинфоса, диметоата, малатиона, дисульфотона, фората и метидатиона, см. табл. 3). Промежуточные продукты окисления зарегистрировали только в нескольких исследованиях.

Наиболее простая ситуация в случае малатиона, который не содержит легко окисляемых атомов в заместителе у атома серы. При его окислении образуется малаоксон, который далее окисляется до неорганических веществ.¹⁰⁵ В качестве промежуточных продуктов зарегистрированы также *O,O,S*-триметилфосфоротиоат, дитил(метил)сульфонилсукцинат, ряд органических кислот и их эфиров.



Были тщательно изучены серосодержащие продукты фотокаталитических превращений диметоата. По данным работы⁸⁴ можно составить схему начальных маршрутов фотокаталитических превращений этого вещества (схема 2). Первый канал приводит к замене группы P=S на P=O и образованию диметоксона (ометоата). По второму и третьему каналу происходит разрыв связи сера—углерод или фосфор—сера. Соответствующие продукты были идентифицированы методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии.

Схема 2



Преимущественное расщепление связи фосфор—сера было выявлено при фотокаталитическом окислении модельного вещества цистеамин-S-фосфата (см. табл. 3).¹⁰⁸ Установлено, что уменьшение концентрации исходного субстрата происходит одновременно с ростом концентрации фосфатионов. Следовательно, разрыв связи P—S является первой стадией окисления данного вещества и, вероятно, аналогичных веществ при фотокаталитическом окислении фосфотионов и фосфородитионов.

Пестициды, относящиеся к тиокарбаматам и дитиокарбаматам, представлены в табл. 3 вапамом, метомилом, оксамиллом и молинатом. Маршруты фотокаталитического разрушения этих веществ включают помимо реакций у атомов серы разрыв связей с атомами азота. Так, при фотокаталитическом окислении метомила были обнаружены продукты, соответствующие разрыву связей C—S (ацетамид и ацетонитрил) и N—C, а также гидролизу связи N—O (метомилоксим).¹¹³

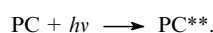
Фотокаталитическое окисление молината, содержащего атом азота в углеродном цикле (см. табл. 3), приводит к продуктам, которые могут образовываться по следующим маршрутам: окисление атома серы (молинатсульфоксид), окисление атомов углерода в α-положении к атому азота (кетон), разрыв связи сера—углерод (тиолы), разрыв связи азот—углерод (гексагидроазепин).¹¹⁷ Регистрируют также различные карбоновые кислоты. Большое разнообразие про-

дуктов и путей превращения связано с наличием двух или более атомов-доноров электронов — азота и серы. Полное окисление атома серы завершается намного быстрее, чем окисление атомов азота и углерода.

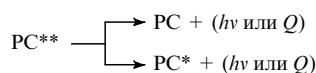
IV. Кинетика фотокаталитического окисления

1. Механизмы фотокаталитических превращений

Фотокаталитические реакции принципиально отличаются от других типов каталитических реакций тем, что в них кванты света выступают как один из реагентов. Поэтому помимо условий проведения реакции и концентраций реагентов и катализатора нужно учитывать также интенсивность падающего или поглощенного света. Механизм реакций отличается от механизмов традиционных каталитических реакций тем, что фотокатализатор (PC) поглощает кванты света, переходя в возбужденное состояние.



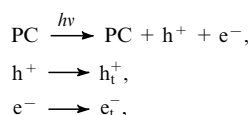
Электронно-возбужденное состояние обычно имеет малое время жизни и может претерпевать излучательные или безызлучательные переходы в основное состояние или в более низкое по энергии (т.е. в более стабильное) другое возбужденное состояние.



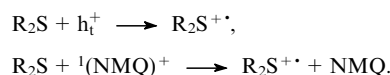
Q — тепловая энергия.

Так, 9,10-дицианоантрацен при возбуждении светом с длиной волны $\lambda < 425$ нм переходит в синглетное состояние $^1(\text{DCA})$, которое с характерным временем 11–15 нс и квантовым выходом 0.23 превращается в триплетное состояние $^3(\text{DCA})$ (см.¹²⁰).

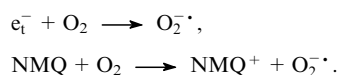
Аналогичные процессы в фотокатализе на полупроводниках соответствуют образованию пары электрон—дырка и стабилизации (захвату) этих носителей заряда на дефектах.



где h_t^+ и e_t^- обозначают захваченные носители заряда. Фотокатализатор в возбужденном состоянии обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Так, «дырки» в TiO_2 имеют потенциал $\sim +3$ В,¹²¹ а для $^1(\text{NMQ})^+$ $E^\circ = +2.7$ В.⁵⁸ Эти потенциалы существенно превышают окислительно-восстановительные потенциалы соединений серы (см. раздел II). Таким образом, термодинамически возможно прямое окисление соединений серы с образованием катион-радикалов.

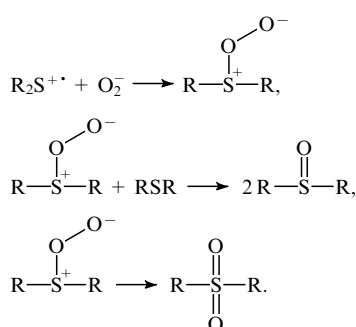


Электроны в полупроводнике или восстановленные молекулы фотокатализатора могут затем реагировать с присутствующим в системе молекулярным кислородом.^{57, 58}

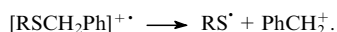


Катион-радикалы соединений серы, образование которых при фотокаталитических превращениях предполагалось еще в 1983 г.,⁵⁶ были до сих пор надежно зарегистрированы лишь для ароматических соединений^{68, 69, 122} и, возможно, дибутилсульфида.⁵⁸ Это связано с большим временем жизни ароматических катион-радикалов при комнатной температуре (микросекунды) и удобным для регистрации электронным спектром поглощения с максимумом в области 500–550 нм. Однако косвенные данные свидетельствуют об участии катион-радикалов и в фотокаталитических реакциях алифатических соединений серы.

Механизмы превращений катион-радикалов соединений серы могут быть выяснены путем изучения распределения продуктов фотокаталитических реакций. Согласно наборам продуктов реакций ароматических и алифатических сульфидов, которые обсуждались в разделе III, катион-радикал может претерпевать несколько типов превращений. Первый тип — это реакции окисления по атому серы.^{57, 123}



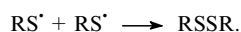
Второй тип реакций катион-радикала — разрыв связи C—S. Эта реакция протекает, если есть возможность образования достаточно стабильного катиона фрагмента, например бензильного катиона.⁶³



Образующийся катион подвергается депротонированию и далее может превращаться в альдегид.

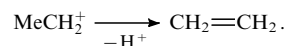


Иногда в продуктах также регистрируют спирт, что свидетельствует о реакции катиона с водой с присоединением к катиону гидроксильной группы.⁶⁴ Тиольные радикалы димеризуются с образованием дисульфидов.⁴¹



Третий тип превращений связан с окислением атомов углерода субстрата. Атомы углерода, примыкающие к атомам серы, могут подвергаться окислению после депротонирования катион-радикала.¹²⁴ Другие атомы углерода, по видимому, окисляются вследствие взаимодействия с гидроксильными радикалами. Следует отметить, что взаимодействие с фотокатализаторами может сильно изменить маршруты превращений катион-радикала, например, изменяя относительный вклад реакций разрыва связи C—S и окисления атома серы^{46, 65} или изменяя положения расщепления сложных катион-радикалов на фрагменты.⁷⁹ Так, фотокаталитическое расщепление замещенных дитианов в присутствии гомогенного фотокатализатора бензофенона протекает при взаимодействии серосодержащего катион-

радикала с отрицательно заряженной молекулой фотокатализатора, что ведет к эффективному депротонированию катион-радикала.¹²⁵ Аналогичное нуклеофильное взаимодействие с TiO_2 , вероятно, ведет к депротонированию катион-радикалов, приводящему, например, к «аномальному» выделению этилена из диэтилсульфида.^{41, 48}



2. Кинетические зависимости реакций в жидкой фазе

Окисление органических соединений серы может проходить в жидкой фазе со стабильной скоростью, поскольку дезактивация катализатора в жидкой фазе обычно не наблюдается. Из-за этого изучение кинетики в жидкой фазе — задача относительно легкая. Для изучения кинетики применяют статические и проточные реакторы. При проведении реакций в статических системах зависимость концентрации исходного субстрата от времени обычно хорошо описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка.^{74, 84, 97, 113, 117} Среди испытанных фотокатализаторов наиболее активен TiO_2 , в некоторых условиях так же активен $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$; оксид цинка менее активен.^{99, 126} Среди образцов диоксида титана наибольшую активность показывает TiO_2 Degussa P25 (см.⁶⁰). Допирование TiO_2 металлическим серебром⁸⁰ или солями лантана(III) (см.⁷⁸) увеличивает скорость фотокаталитических реакций соединений серы.

К факторам, от которых зависит скорость фотокаталитических реакций в жидкой фазе, относятся pH реакционной смеси, температура, природа растворителя, концентрация суспензии или раствора фотокатализатора, концентрация растворенного кислорода, начальные концентрации субстрата и добавок. Далее рассмотрено влияние некоторых из этих факторов.

а. Влияние pH раствора

Кислотность раствора оказывает сильное влияние на скорость жидкофазных фотокаталитических реакций в воде и полярных растворителях. Этот эффект связан с протонированием или депротонированием окисляемого субстрата и поверхности либо молекул фотокатализатора. В результате протонирования изменяются потенциал ионизации, окислительно-восстановительный потенциал и адсорбционные свойства субстрата. Для протекания фотокаталитической реакции считается необходимым сближение субстрата и фотокатализатора на расстояние в несколько ангстрем. Поэтому уменьшение их электростатического отталкивания увеличивает скорость реакции.

При pH раствора выше pK_a фотокатализатора и субстрата последние находятся в депротонированном состоянии. Если депротонированный субстрат не заряжен, то обычно в таких условиях достигается высокая скорость реакции. Так, скорость фотокаталитического восстановления бис(2-бипиридил)дисульфида растет с увеличением pH и выходит на плато при $\text{pH} > 8$.⁸⁰ Минерализация метилпара-тиона существенно ускоряется при повышении pH до 9.⁹⁸ Фотокаталитическое окисление метилфенилсульфида, 2-меркаптобензотиазола, 2-меркаптобензимидазола, 2-меркаптобензоксазола, *n*-толилмеркаптана на TiO_2 протекает наиболее быстро при $\text{pH} 8-9$.^{62, 66-69, 77} Скорость реакции уменьшается при более высоких и более низких значениях pH. Однако фотокаталитическое окисление бензимидазол-2-илметилсульфида, бензимидазол-2-илпропилсульфида и

бензимидазол-2-ил(пропен-3-ил)сульфида происходит с наибольшей скоростью при $\text{pH} \sim 6$.¹²⁶

При фотокаталитическом окислении обычно образуется большое количество промежуточных продуктов, среди которых присутствуют разнообразные кислоты. Поэтому pH раствора уменьшается по мере протекания процесса.⁸⁹ Так, фотокаталитическое разрушение тиосульфата, содержащего аминогруппу, останавливается на определенной степени превращения вследствие протонирования аминогруппы образующейся сульфоновой кислотой.⁷⁹

Другая сложность учета влияния pH связана с различиями в значениях pK_a промежуточных продуктов фотокаталитического окисления. Они могут иметь более низкое значение pK_a , чем исходное вещество, и оптимальное значение pH для разрушения продуктов может оказаться ниже, чем оптимальное значение pH для окисления исходного субстрата. В качестве примера сложной зависимости скорости окисления от pH раствора рассмотрим фотокаталитическое окисление 2-(бутиламино)этантиола в водной суспензии TiO_2 Degussa P25. Окисление не происходит, если pH исходного раствора < 9 . Это, по-видимому, связано с протонированием вторичной аминогруппы ВАЕТ и поверхности TiO_2 . Раствор ВАЕТ с концентрацией $250 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ имеет $\text{pH} \sim 9$, и максимальная скорость минерализации ВАЕТ зарегистрирована именно при этом значении pH . Изучена кинетика окисления при начальном значении pH 11. Содержание общего органического углерода (ТОС) постоянно в течение первых 100 мин реакции, т.е. полного окисления в этот период не происходит. Затем резко начинается полное окисление с такой высокой скоростью, что к 250-й минуте реакции достигается та же конверсия ТОС, что и при окислении с начальным значением pH 9. При этом найдено, что при начальном pH 11 образуются большие количества промежуточных продуктов. В то время как молекула ВАЕТ обладает слегка основной природой и не заряжена при pH 11, продукты ее окисления, такие как сульфоновые, сульфиновые и карбоновые кислоты, заряжены отрицательно. Поэтому они отталкиваются от отрицательно заряженной поверхности диоксида титана и не окисляются до тех пор, пока pH раствора не понизится.⁶⁰

б. Влияние концентрации фотокатализатора

Скорость окисления увеличивается с ростом концентрации фотокатализатора. При концентрации TiO_2 200–2500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ она выходит на плато,^{77,99,126} или обнаруживается ее максимум при концентрации 500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁶⁰). Оптимальная концентрация зависит от растворителя и типа используемого TiO_2 . В неводных растворителях оптимальная концентрация TiO_2 намного выше, чем в воде, по-видимому, из-за более быстрого оседания суспензии фотокатализатора.⁴⁷ При фотокаталитическом окислении метил(2-хлорэтил)сульфида и (2-хлорэтил)этилсульфида в ацетонитриле скорость расходования субстратов росла при увеличении концентрации суспензии диоксида титана до 400 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$. При фотокаталитическом окислении ряда тиолов в водном растворе скорость расходования субстратов достигала плато, после того как концентрация TiO_2 Degussa P25 становилась выше 2500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁷⁷). Однако фотокаталитическое разрушение 2-(бутиламино)этантиола проходило с максимальной скоростью при концентрации фотокатализатора TiO_2 Degussa P25 в суспензии 500 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁶⁰). При фотокаталитическом разрушении метилпарагидроксибензоата начальная скорость увеличивалась и выходила на плато при концентрации катализатора в суспензии $\sim 200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ в случае TiO_2 и

$\sim 800 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ при использовании в качестве фотокатализатора оксида цинка.⁹⁹ Столь большой разброс в количественных характеристиках пока не получил объяснения.

в. Влияние концентрации кислорода

При фотокаталитическом окислении кислород выступает в качестве реагента. Поэтому изменение его концентрации в растворенном виде должно изменять скорость окисления. Однако измерения концентрации растворенного кислорода, как правило, для фотокаталитических экспериментов не проводятся. Концентрация растворенного кислорода пропорциональна его концентрации в газе, пропускаемом через реакционную смесь. При замене воздуха на кислород наблюдалось небольшое увеличение скорости разрушения метилфенилсульфида и бензимидазол-2-илметилсульфида.¹²² Окисление ряда тиолов проводили с варьированием скорости пропускания потока кислорода через суспензию TiO_2 Degussa P25 объемом 20 мл. Оказалось, что скорость расходования субстратов достигает максимального значения при потоке 1 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Увеличение потока кислорода выше этого значения немного уменьшало скорость реакции.⁷⁷ Возможно, это связано с вытеснением пузырьками кислорода облучаемой суспензии и уменьшением поглощения света фотокатализатором, так как был использован очень небольшой объем реакционной смеси.

г. Влияние концентрации субстрата

Скорость жидкофазных фотокаталитических реакций обычно увеличивается с ростом концентрации субстрата. В ходе фотокаталитического окисления образуются многочисленные промежуточные и конечные продукты. Скорость окисления (W) исходного субстрата на гетерогенных фотокатализаторах часто может быть описана следующим уравнением:

$$W = \frac{kK_S C_S}{1 + K_S C_S + \sum_i K_i C_i},$$

где индекс S относится к исходному субстрату, а индекс i — к разнообразным веществам, образующимся в ходе реакции либо присутствующим изначально в виде буферного раствора; k — константа скорости лимитирующей стадии, K — константы адсорбции, C — концентрации. Обычно значения K_i и C_i неизвестны, и это сильно усложняет описание кинетики окисления при больших степенях превращения. В начале реакции присутствуют только субстрат S и, возможно, компоненты буферного раствора. Поэтому начальная скорость окисления часто хорошо описывается существенно более простым уравнением:⁹⁹

$$W = \frac{kK_S C_S}{1 + K_S C_S}. \quad (1)$$

Скорость окисления увеличивается с ростом концентрации субстрата и выходит на плато при концентрации, соответствующей монослойному покрытию поверхности катализатора. Соответственно, при высоких начальных концентрациях субстрата начальная часть кинетических кривых линейная. При низких начальных концентрациях кинетическая кривая должна аппроксимироваться экспоненциальным спадом. В действительности кинетические кривые часто описываются экспоненциальным спадом даже при больших начальных концентрациях субстрата, что может объясняться

образованием промежуточных продуктов, конкурирующих с исходным субстратом.

д. Влияние растворителя

Фотокаталитические реакции являются фактически реакциями переноса заряда. В случае TiO_2 фотогенерированные электроны и «дырки» взаимодействуют с частицами реагентов, расположенными около поверхности TiO_2 , с образованием соответствующих восстановленных и окисленных продуктов. Соединения восстановленной серы обычно имеют стандартный потенциал образования катион-радикалов существенно меньше, чем потенциал образования гидроксильных радикалов из воды. Поэтому прямое окисление сераорганических веществ должно преобладать над реакциями образования гидроксильных радикалов. Получающиеся гидроксильные радикалы также способны проводить окисление соединений восстановленной серы с образованием катион-радикалов, что было зарегистрировано при фотокалалитическом окислении ароматических соединений серы нескольких типов.^{68, 69}

Влияние полярности растворителя на энергию сольватации катион-радикалов приблизительно описывается уравнением Борна. Следовательно, растворители с высокой диэлектрической постоянной (ϵ) благоприятствуют образованию катион-радикалов. Корреляция скорости фотокаталитического окисления с диэлектрической постоянной растворителя установлена экспериментально в случае реакций метилфенилсульфида и бензимидазол-2-илметилсульфида на TiO_2 .¹²⁶ Наибольшая скорость окисления наблюдалась в воде ($\epsilon = 80$) и сильно уменьшалась в следующем ряду растворителей: ацетонитрил ($\epsilon = 38$) > метанол ($\epsilon = 33$) > этанол ($\epsilon = 24$) > CCl_4 ($\epsilon = 2.2$). Эти данные согласуются с необходимостью стабилизации катион-радикала растворителем для эффективного протекания реакции.

е. Влияние добавок окислителей

Пероксид водорода способен непосредственно реагировать с органическими соединениями восстановленной серы в растворах под действием ультрафиолетового излучения. Реакция H_2O_2 с сульфидами приводит к сульфоксидам и сульфонам. Конверсия дибензотиофена достигала 54% в течение 8 ч облучения при использовании 3%-ного раствора H_2O_2 в ацетонитриле при начальной концентрации дибензотиофена $0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁷⁴). Фотокаталитическое окисление дибензотиофена ускоряется в два раза в присутствии H_2O_2 , однако такой результат достижим и при прямом окислении дибензотиофена пероксидом водорода под действием излучения ртутно-ксеноновой лампы.⁷⁴ Скорость прямого окисления 4,6-диметилдибензотиофена в аналогичных условиях уменьшалась после добавления диоксида титана. Поэтому добавки H_2O_2 , вероятно, неэффективны при фотокаталитическом окислении органических соединений серы в низких степенях окисления в жидкой фазе по сравнению с процессом фотолиза. Ситуация может существенно измениться, если использовать ультрафиолетовое излучение с длиной волны > 300 нм. В этих условиях распад H_2O_2 под действием излучения не происходит, и реакция может протекать только по фотокаталитическому или термическому маршруту.

Добавление персульфатов способно увеличивать скорость фотокаталитического окисления соединений серы. При окислении метилпара-тиофена на TiO_2 скорость окисления

выросла примерно в 1.5 раза при добавлении $0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, но не увеличивалась при дальнейшем росте концентрации этого окислителя.⁹⁹

3. Кинетические зависимости реакций в газовой фазе

Газофазные реакции соединений серы при нормальных условиях неизбежно ведут к дезактивации катализатора. Однако характерные черты кинетики окисления могут быть изучены до наступления дезактивации. Наиболее активным фотокаталитизатором является диоксид титана с высокой площадью поверхности.⁴¹ Модифицирование TiO_2 катионами аммония может увеличить скорость реакции, что наблюдалось для метантиола.²⁷ Такое влияние, вероятно, связано с большей адсорбцией MeSH на $\text{NH}_4^+/\text{TiO}_2$. Нанесение серебра на TiO_2 увеличивало конверсию H_2S и MeSH , по-видимому, также вследствие более сильной адсорбции субстратов.²² Влияние ключевых факторов на скорость реакций газофазного гетерогенного фотокаталитического окисления соединений серы рассмотрено ниже.

а. Влияние температуры

Повышение температуры обычно приводит к увеличению скорости окисления серосодержащих соединений. При фотокаталитическом окислении этантиола изменение температуры от 100 до 180°C привело к увеличению константы скорости реакции от 0.4 до $5.0 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как константа адсорбции Ленгмюра уменьшилась с 371 до $24 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Противоположное влияние констант скорости реакции и адсорбции привело к небольшому увеличению конверсии этантиола при повышении температуры.²⁸ Наблюдаемая энергия активации составила $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как энтропия адсорбции была оценена в $-70 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а энтальпия адсорбции в $-45 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При фотокаталитическом окислении 2-фенетил-2-хлорэтилсульфида повышение температуры от 40 до 60–70°C увеличивало начальную скорость реакции, но намного уменьшало время до наступления дезактивации фотокаталитизатора.⁷⁰ Сообщалось⁴⁸ об уменьшении квантовых выходов окисления (2-хлорэтил)этилсульфида при повышении температуры от 20 до 80°C. По-видимому, это было связано с более быстрой дезактивацией фотокаталитизатора вследствие накопления промежуточных и конечных продуктов реакции при повышенных температурах. Повышение температуры сильно уменьшает количество адсорбированной воды, что приводит к усилению чувствительности фотокаталитизатора к накоплению продуктов реакции. Предполагается, что полярные продукты реакции могут накапливаться в растворенном виде в полислойной пленке воды, покрывающей поверхность фотокаталитизатора.⁴²

б. Влияние количества фотокаталитизатора

Скорость газофазных фотокаталитических реакций увеличивается с ростом массы фотокаталитизатора в связи с увеличением доли поглощенного света. При достижении количества фотокаталитизатора, соответствующего полной непрозрачности для света, график скорости выходит на плато.²⁷ В исследовании³⁹ зависимость скорости окисления диметилдисульфида от массы диоксида титана и оксида цинка практически одновременно выходила на плато при массе фотокаталитизатора выше $5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$. Однако авторы работы⁴²

обнаружили, что дальнейший рост массы TiO_2 приводит к увеличению скорости полного окисления и количества превращенного диэтилсульфида до наступления дезактивации фотокатализатора. Причина в том, что увеличение количества фотокатализатора приводит к увеличению количества адсорбционных мест для размещения промежуточных и конечных продуктов фотокаталитических превращений субстратов. По-видимому, продукты могут перемещаться по слою фотокатализатора относительно свободно.

в. Влияние влажности воздуха

Влияние влажности воздуха нередко исследуют при фотокаталитическом окислении органических соединений восстановленной серы. Фотокаталитическое окисление метантиола проходит с максимальной скоростью при относительной влажности воздуха 43%.²⁷ При более низкой и более высокой влажности конверсия MeSH уменьшалась. Метантиол является слабой кислотой ($\text{pK}_a = 10.3$). Умеренные количества адсорбированной воды, по-видимому, растворяют субстрат и увеличивают его концентрацию на поверхности. Кроме того, вода способна растворять продукты реакции. Сульфидные, сульфоновые и серная кислоты могут освобождать реакционные центры, растворяясь в полислоях адсорбированной воды.

При фотокаталитическом окислении диэтилсульфида (DES) в реакторе с малым временем контакта было обнаружено, что оптимальна высокая относительная влажность воздуха ($> 19\%$), если интенсивность освещения невелика ($1.1 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$). Наоборот, при относительно высокой интенсивности УФ-излучения ($11 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) низкий уровень влажности способствовал поглощению наибольшего количества DES за заданный промежуток времени.⁴⁰ Такой эффект отчасти может быть объяснен нагревом поверхности фотокатализатора. Но в основном он, вероятно, связан с разной скоростью генерирования продуктов реакции: при высокой интенсивности света образуется существенное количество паров воды, что увеличивает ее исходную концентрацию.

При окислении диметилсульфида наибольшая скорость превращения достигалась при относительной влажности около 20% (при 25°C).³⁰ Однако при фотокаталитическом окислении диметилдисульфидом на диоксиде титана в дифференциальном реакторе скорость глубокого окисления снижалась с ростом концентрации паров воды.³⁹ Из приведенных результатов следует, что оптимальный уровень влажности зависит от других условий проведения реакций.

г. Влияние концентрации субстрата

Влияние концентрации окисляемого вещества традиционно описывается моделью Ленгмюра – Хиншельвуда с центрами адсорбции одного типа. Обычно достигается удовлетворительное соответствие теории и эксперимента, особенно если используется узкий диапазон концентраций субстрата.³⁹ Для проверки справедливости применения модели используют линейную форму уравнения (1):

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k}.$$

Так, зависимость скорости фотокаталитического окисления диметилдисульфидом хорошо описывается этим уравнением и выходит на плато при концентрации выше 100 млн^{-1} (см^3).³⁹

При низкой концентрации окисляемого субстрата скорость окисления часто соответствует реакции первого порядка. Это согласуется с уравнением Ленгмюра – Хиншельвуда, если степень покрытия поверхности много меньше монослоя, т.е. $KC \ll 1$. Линейная зависимость скорости окисления от концентрации наблюдалась для H_2S .¹⁷

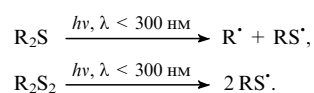
При проведении реакции в статической системе кинетическую кривую концентрации диметилсульфида хорошо описывает кинетическое уравнение реакции первого порядка. При этом константа скорости первого порядка уменьшается с увеличением начальной концентрации диметилсульфида.³³ Такое поведение связано с более быстрым развитием дезактивации фотокатализатора при увеличении начальной концентрации субстрата. Окисление адсорбированного монослоя CEES также хорошо описывается кинетикой первого порядка как по исходному веществу, так и по накопленным на поверхности продуктам окисления, причем характерные времена этих процессов разные.⁴⁴

д. Влияние добавок окислителей

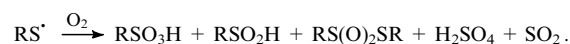
Добавление паров пероксида водорода при фотокаталитическом окислении в газовой фазе может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на скорость реакции.¹²⁷ Различный характер влияния связан с разной скоростью реакций субстратов с пероксидом водорода. Например, ацетон быстро реагирует с парами H_2O_2 , а бензол практически не реагирует с ними без добавок катализаторов. Известно, что органические соединения серы подвергаются окислению в присутствии пероксида водорода. По-видимому, из-за этого добавление паров H_2O_2 в исходную реакционную смесь при окислении диэтилсульфида увеличивало скорость реакции на 10–20%.⁴¹ Небольшой эффект связан, вероятно, с малой концентрацией H_2O_2 , достигающего реактора. В дальнейших исследованиях следует использовать насыщенные пары H_2O_2 , что может позволить проводить фотокаталитическое окисление с существенно большей скоростью и достигать более медленной дезактивации фотокатализатора.

4. Роль фотохимических реакций

Органические соединения восстановленной серы претерпевают фотохимическое окисление даже в отсутствие какого-либо сенсibilизатора или фотокатализатора. Поглощение кванта УФ-излучения сульфидами и дисульфидами приводит к разрыву связей $\text{C}-\text{S}$ или $\text{S}-\text{S}$.¹²⁸



Образующиеся тиольные радикалы $\text{RS}^\bullet$ реагируют с молекулярным кислородом с образованием тиолпероксильных радикалов $\text{RSO}_2^\bullet$, которые далее превращаются в разнообразные продукты фотолиза. Основные серосодержащие продукты, найденные при фотолизе сульфидов и дисульфидов, следующие:¹²⁸



Следует отметить, что продукты чисто фотохимических превращений сульфидов и дисульфидов очень похожи на

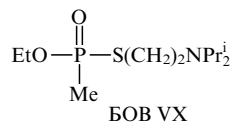
продукты фотокаталитического окисления. Это подразумевает сходство механизмов реакций.

Фотокаталитические реакции часто проводят с использованием света ртутных ламп. Ртутные лампы низкого давления излучают в основном свет длиной волны 253.7 нм, а ртутные лампы среднего и высокого давления — с максимумами при 254, 365 нм и др. Фотокатализ на TiO_2 требует облучения с длиной волны менее 400 нм, а прямой фотолиз может проходить при облучении светом с длиной волны 254 нм. Ртутные лампы среднего давления излучают наиболее интенсивно в области 365 нм. Поэтому при равных квантовых эффективностях фотокатализа и фотолиза скорость фотокаталитической реакции должна быть выше при облучении ртутной лампой среднего давления. Однако квантовая эффективность прямого фотолиза, по-видимому, существенно выше, чем фотокаталитического окисления.

В частности, было найдено, что CEPES претерпевает как фотолиз, так и фотокаталитическое окисление при облучении ртутной лампой среднего давления в суспензии TiO_2 . Это соединение при растворении в воде подвергается гидролизу. При УФ-облучении как сам CEPES, так и продукт его гидролиза (NEPES) превращаются в неорганические продукты. Одновременный фотолиз и фотокатализ при действии полного излучения ртутной лампы среднего давления приводят к полной минерализации в течение 250 мин. Если свет $\lambda < 300$ нм отфильтровать с помощью пирексового фильтра, то полное окисление занимает более 600 мин. Фотолиз при облучении таким светом не происходит.⁷⁰ Таким образом, под действием света ртутных ламп среднего давления фотолиз может происходить намного эффективнее, чем фотокаталитическое окисление.

Предложено использовать фотолиз в качестве способа дегазации. Облучение паров и капель иприта приводило к их химическим превращениям. Фотолиз в газовой фазе при облучении светом с длиной волны 254 нм шел быстрее, чем фотокаталитическое окисление,⁵⁴ и приводил к образованию нелетучих продуктов предположительно полимерной природы, которые осаждались на стенках реактора и на кварцевом окне для облучения. Основными идентифицированными продуктами были бис(2-хлорэтил)дисульфид и бис(2-хлорэтил)сульфоксид. Полимер содержал группы $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $-\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и также входил в число основных продуктов превращений.¹²⁹ Высокая токсичность иприта обусловлена присутствием групп $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, которые алкилируют белки кожи и вызывают нарывы. Поскольку фотолиз не приводит к устранению этих групп, то он не может рассматриваться как эффективный метод дегазации. Образование дисульфида в качестве одного из основных продуктов свидетельствует о том, что разрыв связи углерод—серы и в этом случае является основным маршрутом фотолиза.

Другое БОВ — VX — подвергали фотолизу в жидком состоянии. Это соединение интенсивно поглощает излучение с длиной волны 230 нм. Облучение бактерицидной лампой приводило к разнообразным продуктам в жидкой и газовой фазах.¹³⁰ Основными зарегистрированными продуктами были диизопропиламиноэтантиол, (тиоэтил)этилметилфосфонат и другие соединения, содержащие связь фосфор—серы. Состав образующихся продуктов подразумевает разрыв нескольких связей в ходе первичных фотохимических реакций, а именно P—S, S—C и C—N. Реакции изомеризации также происходят при участии как исходного БОВ VX, так и продуктов его фотохимических превращений.



В разрушении газообразных органических соединений серы в воздухе под действием света ртутной бактерицидной лампы, возможно, участвует озон, образующийся при УФ-облучении. Метантиол достаточно эффективно удаляется из воздуха при облучении светом с длиной волны 253.7 нм, в то время как при облучении светом с длиной волны 365 нм реакция не происходит.²⁷ Метантиол имеет две полосы поглощения (при 230 и 205 нм), которые расположены достаточно далеко от полосы испускания ртутной лампы низкого давления. Поэтому нельзя исключить вклад реакций метантиола с озоном в процесс фотолиза.

В отличие от сульфидов и дисульфидов фотолиз пестицидов (например, инсектицида фенитротиона) происходит существенно медленнее, чем фотокаталитическое окисление, и приводит к образованию других промежуточных продуктов.⁹⁰ Причина, по-видимому, в том, что бензольное кольцо является хромофором фенитротиона, а атака гидроксильных радикалов при фотокаталитическом окислении происходит преимущественно на атом серы.

V. Дезактивация и реактивация катализаторов

1. Реакции в жидкой фазе

В реакциях жидкофазного фотокаталитического окисления дезактивации фотокатализатора часто не наблюдается. Продукты реакции могут быть эффективно удалены с поверхности фотокатализатора в раствор. Однако в ряде случаев фотокаталитическое окисление приводит к дезактивации фотокатализатора. Продукты таких реакций оказываются нерастворимыми в используемых растворителях. Одним из примеров является деструкция пестицида вапам в водной суспензии TiO_2 . Осаждение серы на поверхности катализатора было обнаружено методами фотоэлектронной спектроскопии после деструкции фотокатализатора. Изменения в поверхности фотокатализатора ответственны за постепенный спад каталитической активности в пяти последовательных процессах разрушения вапама.¹¹¹

Другим примером служит фотокаталитическое окисление соединения CEPES — имитатора БОВ. При разрушении этого вещества в водной суспензии TiO_2 обнаружено, что на поверхности фотокатализатора накапливаются многочисленные продукты, среди которых преобладал 2-фенетилдисульфид (75%) и 2-фенетилсульфиновая кислота (10%).⁷⁰ Сравнение фотокаталитической активности окисления CEPES и диметилметилфосфоната (DMMP) показало, что скорость окисления последнего намного выше. Этот факт может быть объяснен тем, что при окислении DMMP не образуются нерастворимые продукты, которые занимают реакционные центры на поверхности катализатора.

2. Реакции в газовой фазе

Дезактивация фотокатализатора часто наблюдается в реакциях газофазного фотокаталитического окисления соединений серы на твердых фотокатализаторах. Конечный продукт окисления соединения серы на диоксиде титана — серная

кислота. Будучи нелетучей при комнатной температуре, она накапливается на поверхности фотокатализатора и блокирует активные центры. Накопление промежуточных продуктов окисления также может быть ответственно за дезактивацию катализатора.

Начало дезактивации катализатора проявляется в уменьшении скорости образования CO_2 . Промежуточные продукты окисления появляются в газовой фазе в больших концентрациях. При полной дезактивации катализатора наблюдается полное отсутствие конверсии субстрата. Экспериментально дезактивация фотокатализатора наблюдалась при окислении сероводорода,¹⁷ диметилсульфида (DMS),^{30, 31} диметилдисульфида,^{37, 39} диэтилсульфида,^{40, 42, 43} CEES^{49, 51} и CEPES.⁷⁰

Дезактивация поверхности TiO_2 во время разрушения DES была изучена относительно детально с точки зрения влияния условий проведения реакции и механизма. Установлено, что доступная площадь поверхности катализатора является ключевым фактором, определяющим количество DES, которое может быть превращено до наступления дезактивации. Увеличение площади поверхности TiO_2 в ряду 50, 75, 120 и $340 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ приводило к увеличению количества поглощенного субстрата при постоянной массе катализатора в реакторе. Аналогично увеличение массы катализатора TiO_2 в реакторе от 180 до 330 мг приводило к увеличению количества превращенного DES до дезактивации от 5 до $6.5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$.

Пары воды оказывают существенное влияние на фотокаталитическое окисление DMS и DES, причем характер этого влияния зависит от условий проведения процесса. Обычно молекулы воды вытесняют другие молекулы с поверхности фотокатализатора. В случае нахождения на поверхности большого количества адсорбированных веществ вода может помочь в проведении окисления, освобождая часть центров для адсорбции кислорода. Полисплои воды могут растворять находящиеся на поверхности вещества. Если же количество подлежащих окислению молекул на поверхности мало, то вода уменьшает скорость окисления из-за излишнего удаления адсорбированных молекул. Эти закономерности наблюдаются при окислении DES. До развития дезактивации катализатора увеличение концентрации паров воды от 1900 до $22\,000 \text{ млн}^{-1}$ демонстрирует выраженный отрицательный эффект на скорость окисления. После начала дезактивации катализатора полное окисление субстрата в неорганические продукты практически останавливается. В этом случае увеличение концентрации паров воды приводит к увеличению конверсии DES. Очень сухой воздух всегда оказывает отрицательное действие на скорость окисления, так как вода является важным участником разделения фотогенерированных зарядов на поверхности TiO_2 .

Концентрация DES на входе в реактор также влияет на его конверсию, достигнутую до наступления дезактивации. Количество превращенного DES увеличивается с 6.5 до $13.7 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, если концентрация субстрата в исходной реакционной смеси уменьшается от 350 до 87 млн^{-1} (см.⁴²). Причина в том, что при низких концентрациях диэтилсульфида течение реакции ближе к равновесному. Продукт полного окисления — серная кислота — располагает большим временем для диффузии в неосвещенные части фотокатализатора. Продукты неполного окисления образуются в меньших количествах при низкой концентрации DES, оставляя больше реакционных центров для серной кислоты.

При высоких концентрациях DES процесс полного окисления затормаживается, преобладает неполное окисление. Это поведение можно легко наблюдать в статическом газовом реакторе. При фотокаталитическом окислении DES наблюдается период индукции выделения углекислого газа.⁴³ В этот период скорость выделения CO_2 очень низка. После практически полного поглощения DES из газовой фазы период индукции заканчивается и начинается быстрое выделение CO_2 . При последовательном окислении на одном и том же катализаторе нескольких порций DES наблюдается дезактивация катализатора. При этом в каждом последующем запуске период индукции становится продолжительнее. Для объяснения этого явления следует вспомнить, что DES и диэтилдисульфид (DEDS) обладают более низкими потенциалами ионизации (8.4 эВ), чем любые другие промежуточные продукты окисления DES. Фотогенерированные «дырки» поэтому преимущественно реагируют с DES и DEDS, а не с другими веществами на поверхности TiO_2 . Соответственно, окисление других промежуточных продуктов может начаться только после расходования DES и DEDS на поверхности.

Дезактивированные катализаторы обычно могут быть регенерированы с помощью той или иной процедуры. Были испытаны следующие варианты реактивации катализатора.

1. Продолжительное УФ-облучение дезактивированного фотокатализатора во влажном воздухе.⁴² Эта процедура позволяет достичь частичной реактивации катализатора: конверсия DES составила лишь $1.6 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ по сравнению с величиной $5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ до дезактивации.

2. УФ-Облучение дезактивированного фотокатализатора во влажном воздухе до прекращения выделения CO_2 ; затем промывка водой. Этот метод позволяет добиться почти полной реактивации: конверсия DES на реактивированном катализаторе составляла $4 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$. Недостатком данной процедуры является ее большая продолжительность. Однако промывные воды содержат только серную кислоту.⁴²

3. Промывка водой. Это быстрая процедура, которая позволяет добиться практически полной реактивации: конверсия DES составила $3.9 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ на реактивированном катализаторе. Однако промывная вода содержит значительные количества продуктов неполного окисления и серную кислоту. Такая промывная вода требует дальнейшей обработки.⁴²

4. Термообработка. Нагрев⁵¹ дезактивированного катализатора при 124°C привел к восстановлению исходной активности катализатора приблизительно на треть. Эта обработка эквивалентна первой из перечисленных процедур. Действительно, при термообработке удаляются с поверхности летучие продукты неполного окисления, остаются H_2SO_4 и сульфоновые кислоты.

Промывка водой позволяла получать почти полное восстановление активности катализатора. Однако часть исходной активности пропадала безвозвратно. Известно, что концентрированная серная кислота растворяет TiO_2 . Есть основания полагать, что H_2SO_4 травит поверхность TiO_2 при продолжительном окислении сульфидов. Методом ИК-спектроскопии показано, что бидентатные сульфаты присутствуют на поверхности TiO_2 после реактивации промывкой водой.⁴⁹ Это свидетельствует о том, что необратимые изменения TiO_2 развиваются при дезактивации в процессе окисления соединений серы.

VI. Заключение

Исследования фотокаталитических и фотолитических превращений соединений восстановленной серы показали разнообразие путей превращения этих веществ. Фотокаталитическим способом можно проводить как окисление, так и выделение водорода, восстановление и синтез. При окислении и выделении водорода низкий потенциал ионизации и окислительно-восстановительный потенциал делают перенос электрона с молекул соединений восстановленной серы наиболее конкурентоспособным процессом, приводящим к образованию катион-радикалов. Дальнейшие реакции приводят к разрыву связи углерод—сера или сера—сера в случае полисульфидов, а также к окислению атомов серы с образованием сульфоксидов, сульфонов, тиосульфонов. При реакциях ароматических молекул радикальный центр может оказаться далеко от атома серы, и превращения будут включать окисление боковых групп или другие реакции радикалов, в том числе полимеризацию. Присутствие в молекуле других гетероатомов, например азота, приводит к образованию гетероциклов, по-видимому, в результате радикальных реакций. Промежуточные продукты окисления подвергаются дальнейшим реакциям с образованием в конечном итоге неорганических продуктов.

Реакции фотокаталитического окисления в газовой фазе проходят со значительно более высокими квантовыми эффективностями, чем реакции в жидкой фазе. Газофазные фотокаталитические реакции соединений серы сопровождаются дезактивацией катализатора вследствие накопления продуктов окисления на поверхности катализатора. Окисление в жидкой фазе может сопровождаться дезактивацией, если продукты реакции недостаточно хорошо растворимы в растворителе либо прочно связываются с поверхностью катализатора. Эффективные способы реактивации катализаторов сводятся к смыву продуктов окисления с их поверхности. Площадь поверхности является решающим фактором для определения количества веществ, которые могут прореагировать до наступления дезактивации.

В жидкой фазе процессы окисления очень чувствительны к составу раствора, который определяет, насколько легко будет происходить взаимодействие окисляемого вещества с фотокатализатором.

Высокая эффективность газофазного фотокаталитического окисления сераорганических веществ позволяет предложить этот метод в качестве способа очистки воздуха, в том числе от высокотоксичных соединений.

Перспективность использования фотокаталитического окисления для очистки воды подтверждается опытом испанских исследователей, использующих крупные (250 л) солнечные фотокаталитические реакторы с параболическими отражателями для уничтожения растворенных пестицидов.^{107, 115}

Автор признателен руководству ИК СО РАН и сотрудникам группы фотокатализа на полупроводниках за неоценимую помощь при выполнении экспериментальных и теоретических исследований, которые вошли в данный обзор.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке НАТО (проект SfP-981461) и Международного научно-технического центра (проект № 3305).

Литература

1. В.Н.Пармон. В кн. *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 7
2. S.E.Braslavsky. *Pure Appl. Chem.*, **79**, 293 (2007)
3. N.J.Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Sausalito, CA, 1991
4. A.B.Callear. *Chem. Rev.*, **87**, 335 (1987)
5. L.A.Fowley, J.C.Lee, R.H.Crabtree, P.E.M.Siegbahn. *Organometallics*, **15**, 1157 (1996)
6. A.Mills, S.Le Hunte. *J. Photochem. Photobiol., A*, **108**, 1 (1997)
7. M.A.Fox, M.T.Dulay. *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993)
8. O.Carp, C.L.Huisman, A.Reller. *Prog. Solid State Chem.*, **32**, 33 (2004)
9. T.L.Thompson, J.T.Yates. *Chem. Rev.*, **106**, 4428 (2006)
10. R.S.Glass. In *Sulfur Radical Cations. (Topics in Current Chemistry. Vol. 205)*. Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 1
11. G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988)
12. B.Mills. *Filtration Separation*, **2**, 147 (1995)
13. F.W.Mc Lafferty, F.Turecek. *Interpretation of Mass Spectra*. University Science Books, Sausalito, CA, 1993
14. P.Wardman. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637 (1989)
15. H.Yokoi, A.Hatta, K.Ishiguro, Y.Sawaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12728 (1998)
16. T.Tachikawa, S.Tojo, M.Fujisuka, T.Majima. *Langmuir*, **20**, 4327 (2004)
17. M.R.Canela, R.M.Alberici, W.F.Jardim. *J. Photochem. Photobiol., A*, **112**, 73 (1998)
18. T.Kato, A.Nakajima, T.Watanabe, K.Hashimoto. *Res. Chem. Intermed.*, **31**, 371 (2005)
19. S.Kataoka, E.Lee, M.I.Tejedor-Tejedor, M.A.Anderson. *Appl. Catal. B*, **61**, 159 (2005)
20. R.Portela, B.Sanchez, J.M.Coronado. *J. Adv. Oxid. Tech.*, **10**, 375 (2007)
21. R.Portela, B.Sanchez, J.M.Coronado, R.Candal, S.Suarez. *Catal. Today*, **129**, 223 (2007)
22. S.Kato, Y.Hirano, M.Iwata, T.Sano, K.Takeuchi, S.Matsuzawa. *Appl. Catal. B*, **57**, 109 (2005)
23. J.S.Jang, W.Li, S.H.Oh, J.S.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **425**, 278 (2006)
24. J.S.Jang, H.G.Kim, P.H.Borse, J.S.Lee. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4786 (2007)
25. K.Schoumacher, C.Geantet, M.Lacroix, E.Puzenat, C.Guillard, J.M.Herrmann. *J. Photochem. Photobiol., A*, **152**, 147 (2002)
26. K.Suzuki, S.Satoh, T.Yoshida. *Denki Kagaku*, **59**, 521 (1991)
27. X.Z.Li, M.F.Hou, F.B.Li, H.Chua. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 487 (2006)
28. A.Kachina, S.Preis, J.Kallas. *Environ. Chem. Lett.*, **4**, 107 (2006)
29. J.Peral, D.F.Ollis. *J. Mol. Catal. A*, **115**, 347 (1997)
30. K.Demeestere, J.Dewulf, B.D.Witte, H.V.Langenhove. *Appl. Catal. B*, **60**, 93 (2005)
31. N.González-García, J.A.Ayllón, X.Doménech, J.Peral. *Appl. Catal. B*, **52**, 69 (2004)
32. T.Tanizaki, Y.Murakami, Y.Hanada, S.Ishikawa, M.Suzuki, R.Shinohara. *J. Health Sci.*, **53**, 514 (2007)
33. K.Demeestere, J.Dewulf, T.Ohno, P.H.Salgado, H.V.Langenhove. *Appl. Catal. B*, **61**, 140 (2005)
34. V.Latour, T.Pigot, P.Mocho, S.Blanc, S.Lacombe. *Catal. Today*, **101**, 359 (2005)
35. C.Cantau, T.Pigot, R.Brown, P.Mocho, M.T.Maurette, F.Benoit-Marque, S.Lacombe. *Appl. Catal. B*, **65**, 77 (2006)
36. C.Cantau, S.Larribau, T.Pigot, M.Simon, M.T.Maurette, S.Lacombe. *Catal. Today*, **122**, 27 (2007)

37. H.Nishikawa, Y.Takahara. *J. Mol. Catal. A*, **172**, 247 (2001)
38. M.C.Canella, R.M.Alberici, R.C.R.Sofia, M.N.Eberlin, W.F.Jardim. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2788 (1999)
39. C.Guillard, D.Baldassare, C.Duchamp, M.N.Ghazzal, S.Daniele. *Catal. Today*, **122**, 160 (2007)
40. A.B.Воронцов, Д.В.Козлов, П.Г.Смирнотис, В.Н.Пармон. *Кинетика и катализ*, **46**, 450 (2005)
41. A.V.Vorontsov, E.N.Savinov, L.Davydov, P.G.Smirniotis. *Appl. Catal. B*, **32**, 11 (2001)
42. A.V.Vorontsov, E.N.Savinov, C.Lion, P.G.Smirniotis. *Appl. Catal. B*, **44**, 25 (2003)
43. D.V.Kozlov, A.V.Vorontsov, P.G.Smirniotis, E.N.Savinov. *Appl. Catal. B*, **42**, 77 (2003)
44. D.A.Panayotov, D.K.Paul, J.T.Yates. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10571 (2003)
45. S.M.Bonesi, M.Freccero, A.Albini. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 703 (1999)
46. J.Eriksen, C.S.Foote, T.L.Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6455 (1977)
47. M.A.Fox, Y.-S.Kim, A.A.Abdel-Wahab. *Catal. Lett.*, **5**, 369 (1990)
48. I.N.Martyanov, K.J.Klabunde. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3448 (2003)
49. A.V.Vorontsov, C.Lion, E.N.Savinov, P.G.Smirniotis. *J. Catal.*, **220**, 414 (2003)
50. T.L.Thompson, D.A.Panayotov, J.T.Yates, I.Martyanov, K.Klabunde. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17857 (2004)
51. D.Panayotov, P.Kondratyuk, J.T.Yates. *Langmuir*, **20**, 3674 (2004)
52. S.T.Han, G.Y.Zhang, H.L.Xi, D.N.Xu, X.Z.Fu, X.X.Wang. *Catal. Lett.*, **122**, 106 (2008)
53. Y.-C.Yang. In *Photocatalytic Oxidation of Mustard Using Semiconductor Oxides*. CRDEC, 1989. P. 83
54. G.-M.Zuo, Z.-X.Cheng, G.-W.Li, W.-P.Shi, T.Miao. *Chem. Eng. J.*, **128**, 135 (2007)
55. N.Soggiu, H.Cardu, J.L.H.Jivan, I.Leray, J.P.Soumillion, S.Lacombe. *J. Photochem. Photobiol., A*, **124**, 1 (1999)
56. R.S.Davidson, J.E.Pratt. *Tetrahedron Lett.*, **52**, 5903 (1983)
57. S.Lacombe, H.Cardu, M.Simon, A.Khoukh, J.P.Soumillion, M.Ayadim. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 347 (2002)
58. E.Bacocchi, T.D.Giacco, F.Elisei, M.F.Gerini, M.Guerra, A.Lapi, P.Liberali. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16444 (2003)
59. A.V.Vorontsov, L.Davydov, E.P.Reddy, C.Lion, E.N.Savinov, P.G.Smirniotis. *New J. Chem.*, **26**, 732 (2002)
60. A.V.Vorontsov, Y.-C.Chen, P.G.Smirniotis. *J. Hazard. Mater. B*, **113**, 89 (2004)
61. E.Bacocchi, T.D.Giacco, M.I.Ferrero, C.Rol, G.V.Sebastiani. *J. Org. Chem.*, **62**, 4015 (1997)
62. H.Vosoughian, M.H.Habibi. *Int. J. Photoenergy*, 89759 (2007)
63. M.A.Fox, A.A.Abdel-Wahab. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4533 (1990)
64. E.Bacocchi, C.Crescenzi, O.Lanzalunga. *Tetrahedron*, **53**, 4469 (1997)
65. W.Adam, J.E.Arguello, A.B.Penenory. *J. Org. Chem.*, **63**, 3905 (1998)
66. E.Bacocchi, T.D.Giacco, F.Elisei, A.Lapi. *J. Org. Chem.*, **71**, 853 (2006)
67. N.Somasundaram, C.Srinivasan. *J. Photochem. Photobiol., A*, **115**, 169 (1998)
68. T.Tachikawa, S.Tojo, M.Fujitsuka, T.Majima. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 618 (2003)
69. T.Tachikawa, S.Tojo, M.Fujitsuka, T.Majima. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 7585 (2006)
70. A.V.Vorontsov, A.A.Panchenko, E.N.Savinov, C.Lion, P.G.Smirniotis. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5261 (2002)
71. M.Sokmen, D.W.Allen, A.T.Hewson, M.R.Clench. *J. Photochem. Photobiol., A*, **141**, 63 (2001)
72. M.Alvaro, E.Carbonell, M.Espla, H.Garcia. *Appl. Catal. B*, **57**, 37 (2005)
73. A.A.Abdel-Wahab, A.E.M.Gaber. *J. Photochem. Photobiol., A*, **114**, 213 (1998)
74. S.Matsuzawa, J.Tanaka, S.Sato, T.Ibusuki. *J. Photochem. Photobiol., A*, **149**, 183 (2002)
75. H.Mei, B.W.Mei, T.F.Yen. *Fuel*, **82**, 405 (2003)
76. J.Robertson, T.J.Bandos. *J. Colloid Interface Sci.*, **299**, 125 (2006)
77. M.H.Habibi, S.Tangestaninejad, B.Yadollahi. *Appl. Catal. B*, **33**, 57 (2001)
78. F.B.Li, X.Z.Li, M.F.Hou. *Appl. Catal. B*, **48**, 185 (2004)
79. A.V.Vorontsov, C.Charvy, C.Lion. *Top. Catal.*, **35**, 245 (2005)
80. H.Tada, K.Teranishi, Y.Inubushi, S.Ito. *Langmuir*, **16**, 3304 (2000)
81. C.Dominguez, J.Garcia, M.A.Pedraz, A.Torres, M.A.Galan. *Catal. Today*, **40**, 85 (1998)
82. P.L.Huston, J.J.Pignatello. *Water Res.*, **33**, 1238 (1999)
83. I.Oller, W.Gernjak, M.I.Maldonado, P.Fernandez-Ibanez, J.Blanco, J.A.Sanchez-Perez, S.Malato. *Environ. Chem. Lett.*, **3**, 118 (2005)
84. E.Evgenidou, I.Konstantinou, K.Fytianos, T.Albanis. *J. Hazard. Mater. B*, **137**, 1056 (2006)
85. I.Oller, S.Malato, J.A.Sánchez-Pérez, M.I.Maldonado, R.Gasso. *Catal. Today*, **129**, 69 (2007)
86. I.Oller, W.Gernjak, M.I.Maldonado, L.A.Pérez-Estrada, J.A.Sánchez-Pérez, S.Malato. *J. Hazard. Mater.*, **138**, 507 (2006)
87. A.Arques, A.M.Amat, A.Garcia-Ripoll, R.Vicente. *J. Hazard. Mater.*, **146**, 447 (2007)
88. M.Kerzhentsev, C.Guillard, J.M.Herrmann, P.Pichat. *Catal. Today*, **27**, 215 (1996)
89. A.Topalov, D.Molnar-Gabor, B.Abramovic, S.Korom, D.Pericin. *J. Photochem. Photobiol., A*, **160**, 195 (2003)
90. P.Kormali, D.Dimoticali, D.Tsipi, A.Hiskia, E.Papaconstantinou. *Appl. Catal. B*, **48**, 175 (2004)
91. P.Kormali, A.Troupis, T.Triantis, A.Hiskia, E.Papaconstantinou. *Catal. Today*, **124**, 149 (2007)
92. Z.Mengyue, C.Shifu, T.Yaowu. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **64**, 339 (1995)
93. S.F.Chen, M.Y.Zhao, Y.W.Tao. *Microchem. J.*, **54**, 54 (1996)
94. R.Doong, W.Chang. *J. Photochem. Photobiol., A*, **116**, 221 (1998)
95. V.A.Sakkas, D.A.Lambropoulou, T.M.Sakellarides, T.A.Albanis. *Anal. Chim. Acta*, **467**, 233 (2002)
96. T.-S.Kim, J.-K.Kim, K.Choi, M.K.Stenstrom, K.-D.Zoh. *Chemosphere*, **62**, 926 (2006)
97. M.Nowakowska, M.Sterzel, S.Zapotoczny, E.Kot. *Appl. Catal. B*, **57**, 1 (2005)
98. E.Moctezuma, E.Leyva, G.Palestino, H.de Lasa. *J. Photochem. Photobiol., A*, **186**, 71 (2007)
99. E.Evgenidou, I.Konstantinou, K.Fytianos, I.Poulios, T.Albanis. *Catal. Today*, **124**, 156 (2007)
100. L.Li, Q.Wu, Y.Guo, C.Hu. *Microporous Mesoporous Mater.*, **87**, 1 (2005)
101. X.D.Yu, Q.Y.Wu, S.C.Jiang, Y.H.Guo. *Mater. Charact.*, **57**, 333 (2006)
102. S.Rengaraj, X.Z.Li, P.A.Tanner, Z.F.Pan, G.K.H.Pang. *J. Mol. Catal. A*, **247**, 36 (2006)
103. A.Sanjuan, G.Aguirre, M.Alvaro, H.Garcia. *Water Res.*, **34**, 320 (2000)
104. M.B.Kralj, M.Franko, P.Trebse. *Chemosphere*, **67**, 99 (2007)
105. M.B.Kralj, U.Cernigoj, M.Franko, P.Trebse. *Water Res.*, **41**, 4504 (2007)
106. M.Muneer, M.Saqib, M.Qamar, D.Bahnmann. *Res. Chem. Int.*, **30**, 663 (2004)
107. S.Malato, J.Blanco, C.Richter, M.I.Maldonado. *Appl. Catal. B*, **25**, 31 (2000)
108. E.Kozlova, A.Vorontsov, G.Rima, C.Lion, S.Preis. *Water Sci. Technol.*, **55**, 133 (2007)
109. R.A.Doong, W.H.Chang. *J. Photochem. Photobiol., A*, **107**, 239 (1997)

110. A.Garcia-Ripoll, A.M.Amat, A.Arques, R.Vicente, M.F.Lopez, I.Oller, M.I.Maldonado, W.Gernjak. *Chemosphere*, **68**, 293 (2007)
111. A.Vidal, M.A.M.Luengo. *Appl. Catal. B*, **32**, 1 (2001)
112. I.K.Konstantinou, T.M.Sakellarides, V.A.Sakkas, T.A.Albanis. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 398 (2001)
113. M.Tamimi, S.Qourzal, A.Assabbane, J.-M.Chovelon, C.Ferronato, Y.Ait-Ichou. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**, 477 (2006)
114. S.Malato, J.Blanco, A.Vidal, D.Alarcon, M.I.Maldonado, J.Caceres, W.Gernjak. *Sol. Energy*, **75**, 329 (2003)
115. S.Malato, J.Blanco, C.Richter, P.Fernandez, M.I.Maldonado. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **64**, 1 (2000)
116. I.Textier, C.Giannotti, S.Malato, C.Richter, J.Delaire. *Catal. Today*, **54**, 297 (1999)
117. I.K.Konstantinou, V.A.Sakkas, T.A.Albanis. *Appl. Catal. B*, **34**, 227 (2001)
118. N.Somasundaram, C.Srinivasan. *J. Photochem. Photobiol., A*, **99**, 67 (1996)
119. O.Borio, B.M.Gawlik, I.R.Bellobono, H.Muntau. *Chemosphere*, **37**, 975 (1998)
120. M.Montalti, A.Credi, L.Prodi, M.T.Gandolfi. *Handbook of Photochemistry*. CRC; Taylor and Francis, New York, 2006
121. L.Palmisano, A.Sclafani. In *Heterogeneous Photocatalysis*. (Ed. M.Schiavello). Wiley, New York, 1997
122. T.Tachikawa, S.Tojo, K.Kawai, M.Endo, M.Fujitsuka, T.Ohno, K.Nishijima, Z.Miyamoto, T.Majima. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19299 (2004)
123. E.Bacocchi, T.D.Giacco, O.Lanzalunga, A.Lapi. *J. Org. Chem.*, **72**, 9582 (2007)
124. M.Vogtherr, M.Goez. *J. Inf. Rec.*, **24**, 23 (1998)
125. Z.Li, A.G.Kutateladze. *J. Org. Chem.*, **68**, 8236 (2003)
126. M.H.Habibi, H.Vosooghian. *J. Photochem. Photobiol., A*, **174**, 45 (2005)
127. A.V.Vorontsov. *Catal. Commun.*, **8**, 2100 (2007)
128. E.Robert-Banchereau, S.Lacombe, J.Ollivier. *Tetrahedron*, **53**, 2087 (1997)
129. G.M.Zuo, Z.X.Cheng, G.W.Li, L.Y.Wang, T.Miao. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8742 (2005)
130. G.M.Zuo, Z.X.Cheng, G.W.Li, L.Y.Wang, H.Chen. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 6912 (2005)

PHOTOCATALYTIC TRANSFORMATIONS OF ORGANIC SULFUR COMPOUNDS AND H₂S

A.V.Vorontsov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)333-1617*

The modern views on the products, pathways and kinetic features of liquid- and gas-phase photocatalytic reactions of sulfur compounds in the presence of heterogeneous and homogeneous photocatalysts are generalised. The attention is focussed on the reduced aliphatic and aromatic compounds of sulfur and pesticides. The effects of the solution pH, temperature, catalyst content, substrate concentration, type of solvent, air moisture and oxidants added on the reaction rate in the liquid and gas phases are analysed. Deactivation of photocatalysts and the ways of their activation are considered.

Bibliography — 130 references.

Received 23rd July 2008

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 14.10.08. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 12.0. Уч.-изд. л. 13.5. Тираж 600 экз. Заказ 1771.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
