

Оптические спектры и кинетические характеристики радикалов, возникающих при фотолизе водных растворов комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ и фенола

И. П. Поздняков,^a Ю. А. Соседова,^b В. Ф. Плюснин,^{a*} В. П. Гривин,^a
Д. Ю. Воробьев,^b Н. М. Бажин^a

^aИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.

Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: plyusnin@ns.kinetics.nsc.ru

^bНовосибирский государственный университет,

Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

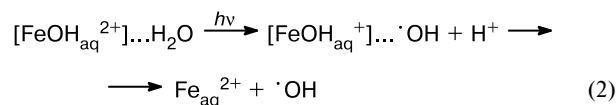
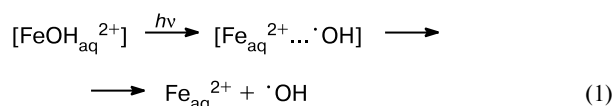
Определена природа, оптические спектры и кинетические характеристики промежуточных короткоживущих радикалов, возникающих при фотолизе водных растворов комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ с добавками фенола. Первичный радикал $\cdot\text{OH}$ реагирует с фенолом с образованием *орто*- и *пара*-изомеров радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2\cdot$. Радикал $\text{Ph}(\text{OH})_2\cdot$ элиминирует молекулу воды, генерируя феноксильный радикал $\text{PhO}\cdot$. Последний исчезает при реакциях с комплексами Fe^{III} , рекомбинации и диспропорционировании. Определены конечные продукты фотохимических превращений, среди которых идентифицированы *о*-хинон и дифенохиноны.

Ключевые слова: фотохимия, водные растворы, комплексы железа, фенол, радикалы, лазерный импульсный фотолиз, оптические спектры, кинетика.

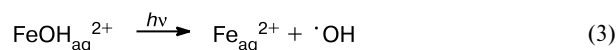
Фенол — широко используемое в химической промышленности сырье для синтеза пластмасс, лекарств, красителей, пестицидов, консервантов и поверхностно-активных веществ (ПАВ)¹. Его мировое производство превышает 6 млн. т в год². Активное использование фенола приводит к загрязнению окружающей среды. Концентрация фенолов в сточных водах может достигать величины $100 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1} \approx 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.³ Фенол крайне токсичен (ПДК $\approx 1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1} \approx 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ⁴), поэтому исследование механизмов его деградации в природной воде представляет значительный интерес с точки зрения экологии. Важную роль в удалении загрязняющих веществ из природных водных систем могут играть фотохимические процессы^{5–7}. Особое внимание привлекают фотопроцессы с участием гидроксокомплексов Fe^{III} , при фотолизе которых образуется радикал $\cdot\text{OH}$ — одна из активнейших частиц в химии, способная окислять практически все растворенные в воде органические примеси, в том числе такие опасные, как производные фенольного ряда^{8–10}. Концентрация ионов железа в природной воде может достигать величин $\sim 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.^{11,12} В отсутствие координирующих органических лигандов гидроксокомплексы являются основными формами Fe^{III} в воде с $\text{pH} < 5$, и фотохимия данных комплексов может существенно влиять на баланс органических примесей^{6,13}.

Среди гидроксокомплексов Fe^{III} наибольшую фотохимическую активность проявляет комплекс $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$, при возбуждении которого происходит генерация радикала $\cdot\text{OH}$ с высоким квантовым

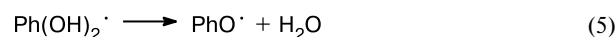
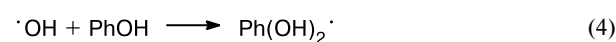
выходом ($\phi = 0.2$, $\lambda = 308 \text{ нм}$)^{14,15}. Энергия активации формирования радикала $\cdot\text{OH}$ всего $\sim 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,¹⁵ что дает возможность объяснить его появление фотопереносом электрона на ион Fe^{III} как с внутрисферного гидроксид-иона (реакция (1)), так и с внешнесферной молекулы воды (реакция (2))¹⁵.



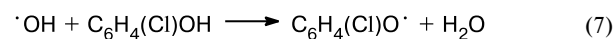
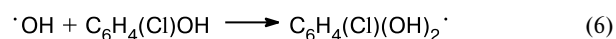
Появление радикала $\cdot\text{OH}$ при возбуждении комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ подтверждено в ряде работ по стационарному^{6,7,14} и импульсному фотолизу^{10,15,16} с использованием акцепторов радикала $\cdot\text{OH}$. В литературе предложено по крайней мере три механизма фотиндуцированной комплексом $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ деградации фенола и его производных, которые включают реакции (3)–(9).



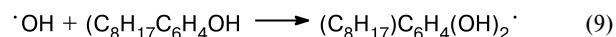
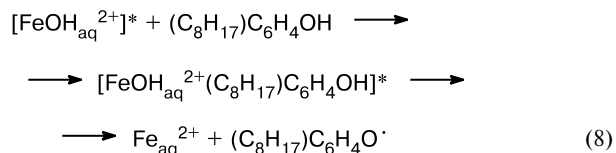
Механизм 1 (M1)



Механизм 2 (М2)



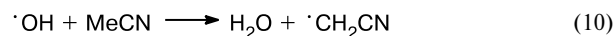
Механизм 3 (М3)



Механизм М1 предложен исследователями¹⁶, которые наблюдали генерирование радикала PhO \cdot при фотолизе FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола. Время образования и выход радикала PhO \cdot не зависят от начальной концентрации фенола в широком диапазоне (10^{-4} – 10^{-2} моль \cdot л $^{-1}$). Аналогично опубликованной ранее работе¹⁷ по изучению импульсного радиолиза водных растворов фенола было высказано¹⁶ предположение, что в реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с фенолом генерируется радикал Ph(OH) $_2\cdot$, который, однако, в этой работе не зарегистрирован.

При исследовании¹⁰ фотолиза FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии 4-хлорфенола (4-ClC $_6\text{H}_4\text{OH}$) обнаружено образование двух интермедиатов, суммарный квантовый выход которых ($\phi = 0.071$, $\lambda = 355$ нм) совпадает с квантовым выходом образования радикала $\cdot\text{OH}$ ($\phi = 0.075$, $\lambda = 360$ нм)¹⁴. Это совпадение и данные¹⁸ по импульсному радиолизу водных растворов 4-ClC $_6\text{H}_4\text{OH}$ позволили предположить¹⁰ одновременное образование радикалов C $_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})_2\cdot$ ($\phi = 0.056$) и C $_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{O}\cdot)$ ($\phi = 0.015$) в реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с 4-ClC $_6\text{H}_4\text{OH}$ (механизм М2, реакции (6) и (7)).

Изучена⁸ фотохимия FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии 4-октилфенола (ОР) в водно-ацетонитрильных растворах. Большая концентрация ацетонитрила (~ 2 моль \cdot л $^{-1}$) и достаточно высокая ($2.2 \cdot 10^7$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$)¹⁹ константа скорости реакции



позволили предположить⁸, что радикал $\cdot\text{OH}$ полностью исчезает при данном взаимодействии. Однако при импульсном фотолизе комплекса FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в этих условиях зарегистрировано формирование поглощения ($\lambda = 415$ нм) 4-октилфеноксильного радикала ((C $_8\text{H}_{17}$)C $_6\text{H}_4\text{O}\cdot \equiv \cdot\text{OPR}$). Наблюдаемая константа скорости этого процесса ($k_{\text{app}} = 1.5 \cdot 10^6$ с $^{-1}$) не зависит от концентрации ОР, поэтому сделан вывод о неучастии радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ в реакции генерации радикала $\cdot\text{OPR}$. Высказана гипотеза⁸, что происходит образование внешнесферной пары возбужденный комплекс—молекула ОР с последующим переносом электрона (механизм М3, реакция (8)). Это предположение вызывает сомнения, так как пикосекундные измерения продемонстрировали короткое время жизни ($\tau \approx 55$ пс) возбужденного комплекса

FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$.²⁰ При использованной в работе⁸ концентрации ОР $\sim 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ доля возбужденных комплексов, содержащих молекулу ОР во второй координационной сфере, не будет превышать 0.1%.

Отсутствие зависимости времени образования $\cdot\text{OPR}$ от концентрации ОР может быть объяснено в рамках механизма М1. Анализ показывает, что при константе скорости реакции $k(\cdot\text{OH} + \text{ОР}) \approx 5 \cdot 10^9$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ и [ОР] $\approx 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ около 10% радикала $\cdot\text{OH}$ может исчезать в реакции с ОР. Действительно, после лазерного импульса наблюдается⁸ рост поглощения при 350 нм со скоростью, в 3 раза большей скорости образования $\cdot\text{OPR}$ ($\lambda = 415$ нм). Из работ по импульсному радиолизу известно^{17,18,21}, что в области 300–350 нм поглощают аддукты присоединения радикала $\cdot\text{OH}$ к фенолам. Таким образом, поглощение при 350 нм может быть связано с образованием радикала (C $_8\text{H}_{17}$)C $_6\text{H}_4(\text{OH})_2\cdot$, который при потере молекулы воды может приводить к радикалу $\cdot\text{OPR}$. В этом случае скорость образования $\cdot\text{OPR}$ не будет зависеть от концентрации ОР.

Таким образом, вопрос о механизме реакций, протекающих при фотолизе FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола и его производных, остается открытым. В данной работе исследована фотохимия водных растворов комплекса FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола методами лазерного импульсного фотолиза, оптической спектроскопии и ВЭЖХ. Главной целью являлось определение природы реакций, спектроскопических и кинетических параметров промежуточных частиц.

Экспериментальная часть

В работе использовали установку лазерного импульсного фотолиза с эксимерным XeCl-лазером (308 нм) с длительностью импульса 15 нс и средней энергией импульса 20 мДж²². Все измерения проводили в кювете с оптической толщиной 1 см. Для стационарного фотолиза применяли излучение XeCl-лазера или ртутной лампы (ДРШ-500) с набором стеклянных фильтров для выделения отдельных линий. Электронные спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра «Hewlett Packard HP 8453». Для анализа конечных продуктов фотохимических реакций использовали хроматограф ВЭЖХ «Spectra Physics SP8800-20» с УФ-детектором (220 нм). При численном моделировании кинетических кривых для решения системы дифференциальных уравнений применяли специально разработанную программу.

Эксперименты проводили в обескислороженных водных растворах с pH ≈ 3 . Для удаления кислорода растворы продували 20 мин азотом или аргоном. При pH ≈ 3 $\sim 85\%$ ионов Fe^{III} существуют в виде комплекса FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ и 15% — в виде Fe $_{\text{aq}}^{3+}$.¹⁴ Коэффициент экстинкции при 308 нм для FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ (1880 л \cdot моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$) намного выше, чем для Fe $_{\text{aq}}^{3+}$ (64 л \cdot моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$)^{14,23}, поэтому основной поглощающей и фотоактивной частицей был комплекс FeOH $_{\text{aq}}^{2+}$ (стандартная концентрация $4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). Для приготовления растворов использовали соль Fe(ClO $_4$) $_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («Aldrich») и дважды дистиллированную воду. Фенол («Aldrich») анализировали на наличие примесей с помощью ВЭЖХ и использовали без дополнительной очистки. Его водные растворы не поглощают при 308 нм и устойчивы к воздействию лазерного излучения.

Обсуждение полученных результатов

Лазерный импульсный фотолиз растворов $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ с добавками фенола. Импульсное фотовозбуждение водных растворов $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ приводит к исчезновению поглощения этого комплекса, без появления сигналов промежуточного поглощения. В водных растворах $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$, содержащих фенол, после лазерного импульса появляется промежуточное поглощение, кинетика изменения которого при 335 и 400 нм для случая небольшой концентрации фенола ($3.4 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) показана на рисунке 1. После лазерного импульса при 335 нм возникает просветление, связанное с исчезновением поглощения $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ (для сравнения там же представлена кинетика при нулевой концентрации фенола). Коэффициент экстинкции для $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ при 335 нм равен $1085 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Через ~ 2 мкс при этой длине волны формируется новое поглощение, которое начинает исчезать через 3 мкс. Просветление при 400 нм не может быть зарегистрировано, так как для $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ $\epsilon^{400} = 85 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Промежуточное поглощение при этой длине волны начинает возрастать от нулевого значения и проходит через максимум в районе 20 мкс при данной концентрации фенола (см. рис. 1).

Повышение концентрации фенола приводит к ускорению процессов формирования промежуточного поглощения. Кинетические кривые при тех же длинах волн при более высокой концентрации фенола

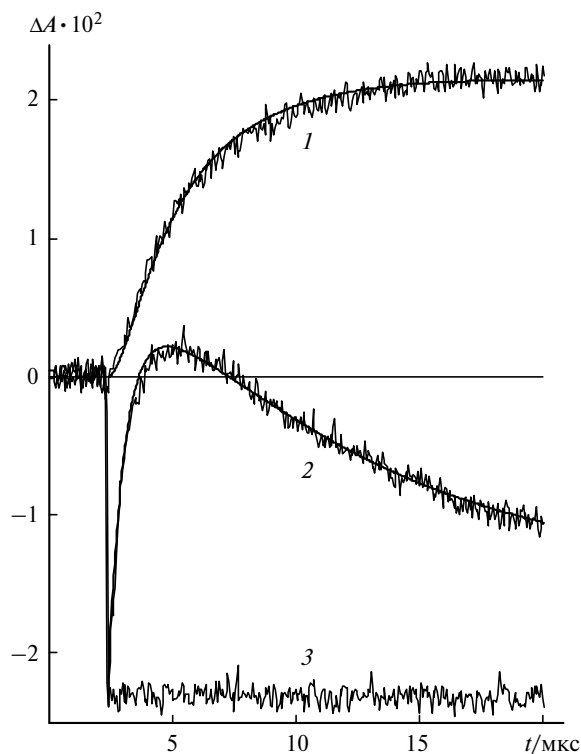


Рис. 1. Кинетические кривые изменения поглощения (ΔA) при импульсном фотолизе растворов $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$: 1, 2 — длина волны регистрации 400 и 335 нм соответственно, $[\text{PhOH}] = 4.5 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$; 3 — 335 нм, $[\text{PhOH}] = 0$ моль \cdot л $^{-1}$. Гладкие кривые — расчет по схеме реакций (18)—(26) с параметрами, указанными в таблицах 1 и 2.

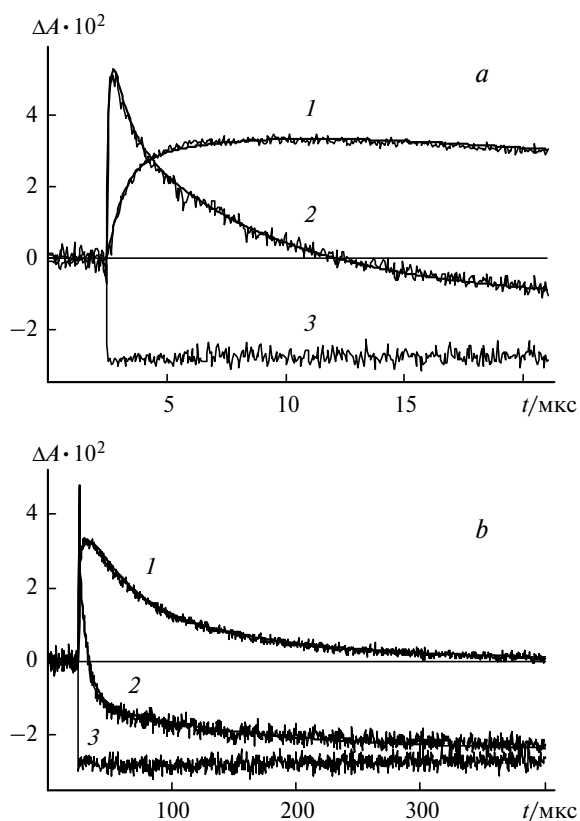


Рис. 2. Кинетические кривые изменения поглощения (ΔA) при импульсном фотолизе растворов $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ с разными (a, b) временными развертками: 1, 2 — длина волны регистрации 400 и 335 нм соответственно, $[\text{PhOH}] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 3 — 335 нм, $[\text{PhOH}] = 0$ моль \cdot л $^{-1}$. Гладкие кривые — расчет по схеме реакций (18)—(26) с параметрами, указанными в таблицах 1 и 2.

($1.1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) представлены на рисунке 2. В данном случае поглощение при 335 нм появляется за время < 50 нс, и можно зарегистрировать только его исчезновение. На временной развертке в 400 мкс хорошо видно, что это поглощение уменьшается в два этапа с существенно отличающимися скоростями. Время формирования поглощения при 400 нм также уменьшается с ростом содержания фенола, но в значительно меньшей степени. Даже при высокой концентрации фенола время появления составляет еще несколько микросекунд. Поглощение при 400 нм продолжает нарастать даже в то время, когда при 335 нм оптическая плотность уже уменьшается.

Изменение промежуточных спектров во времени показано на рисунке 3. При построении этих спектров учтено первоначальное просветление в области полосы поглощения комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$. При концентрации фенола $5.9 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$ за 0.8 мкс формируется полоса с максимумом при 335 нм и две более слабые полосы при 380 и 400 нм. С течением времени интенсивность двух последних полос синхронно увеличивается и через ~ 15 мкс достигает максимума. Значительно позже поглощение при этих длинах волн уменьшается до нуля, а в области 335 нм формируется просветление, связанное с исчезновением поглощения комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$.

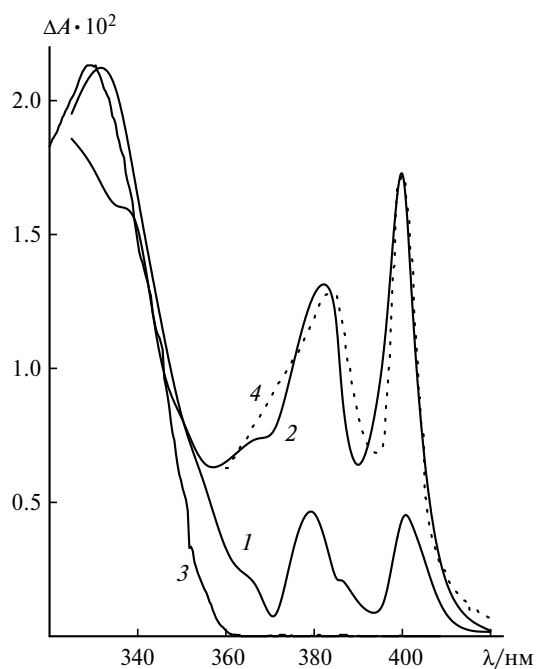
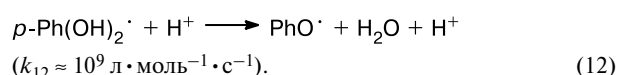
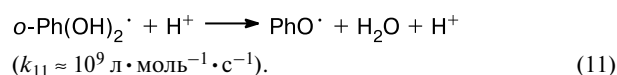


Рис. 3. Спектры промежуточного поглощения (A) при импульсном фотолизе раствора комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола ($5.9 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$): 1, 2 — спектры через 0.8 и 2.4 мкс после лазерного импульса; 3, 4 — опубликованные ранее спектры радикалов $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ ¹⁷ и PhO^{\cdot} ²⁶ соответственно.

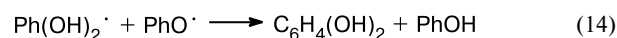
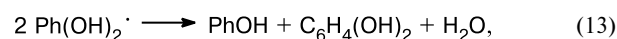
Из работ по импульсному радиолизу известно²¹, что при реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с ароматическими молекулами (ArH) образуется преимущественно соответствующий гидроксициклогексадиенильный радикал ($\text{Ar}(\cdot\text{OH})\text{H}$). Максимум поглощения большинства аддуктов присоединения радикала $\cdot\text{OH}$ к производным бензола проявляется в области 310—350 нм^{17,18,21} (320—330 нм для радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ ^{17,21}). Эти данные позволяют предположить, что первичная промежуточная полоса поглощения с максимумом при 335 нм отвечает радикалу $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$, спектр которого представлен на рисунке 3 (см. лит.¹⁷).

Радикал $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ элиминирует молекулу воды с образованием вторичного феноксильного радикала PhO^{\cdot} , причем данный процесс ускоряется в присутствии кислот и щелочей^{17,24}. Феноксильный радикал обладает характерным спектром с двумя полосами поглощения, имеющими максимумы при 380 и 400 нм. Впервые оптический спектр этой частицы зарегистрирован при изучении²⁵ импульсного фотолиза водных растворов фенола. В дальнейшем получены спектры замещенных феноксильных радикалов, содержащие полосы поглощения в районе 370—430 нм, которые по форме и положению близки к полосам в спектре незамещенного феноксильного радикала^{18,26—28}. Спектр радикала PhO^{\cdot} ²⁶ (см. рис. 3, спектр 4) хорошо согласуется с полученным нами спектром. Таким образом, данные лазерного импульсного фотолиза свидетельствуют о последовательном образовании радикалов $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ и PhO^{\cdot} при возбуждении комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола.

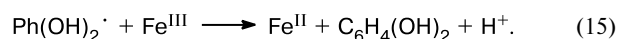
Механизм образования и реакции радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$. Радикал $\cdot\text{OH}$ может присоединяться по двойной связи к молекуле фенола в четыре возможных положения. При γ -радиолизе водных растворов фенола зафиксировано преимущественное образование *орто*- и *пара*-изомеров радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ (соответственно 48 и 36% от числа исчезнувших молекул фенола)^{10,24}. В кислой среде (рН 3—4) основным каналом гибели этих изомеров является кислотно-катализируемая реакция элиминирования молекулы воды с образованием феноксильного радикала²⁴:



Существование двух временных интервалов со значительно отличающимися скоростями исчезновения полосы поглощения при 335 нм также указывает на образование двух изомеров радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$. Это хорошо видно при больших концентрациях фенола ($\sim 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) и на временной развертке 400 мкс (см. рис. 2, *b*). Помимо реакций (11) и (12) дополнительными каналами исчезновения первичного радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ могут являться процессы диспропорционирования



и реакция



Для радикала $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{OH})_2^{\cdot}$ константа скорости исчезновения в реакции второго порядка $k_{13} = 3 \cdot 10^8$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.²⁹ Если предположить, что эти константы для радикалов $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{OH})_2^{\cdot}$ близки, то наблюдаемая константа скорости исчезновения радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ в реакции (13) ($k_{\text{app}} = k_{13}[\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}]_0 \approx 6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$) будет намного меньше наблюдаемых констант скорости реакций (11) и (12) при рН = 3 ($k_{\text{app}} = k_{11}[\text{H}^+] \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{app}} = k_{12}[\text{H}^+] \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$). Варьирование начальной концентрации Fe^{III} практически не влияет на скорость исчезновения радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$, что свидетельствует о небольшой константе скорости реакции (15). В то же время реакция (14) может играть существенную роль в исчезновении радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ ^{18,30} из-за высокого редокс-потенциала феноксильного радикала ($E_0(\text{PhO}^{\cdot}, \text{H}^+/\text{PhOH}) = 1.33 \text{ В}$)³¹, и ее вклад будет рассмотрен ниже.

Механизм образования и реакции радикала PhO^{\cdot} . Наблюдаемая константа скорости образования поглощения феноксильного радикала (при $\lambda = 400$ нм) нелинейно растет с увеличением концентрации фенола и достигает стационарного значения при концентрации выше 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$ (в этой области $k_{\text{app}} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4)). Данные результаты исключают возможность

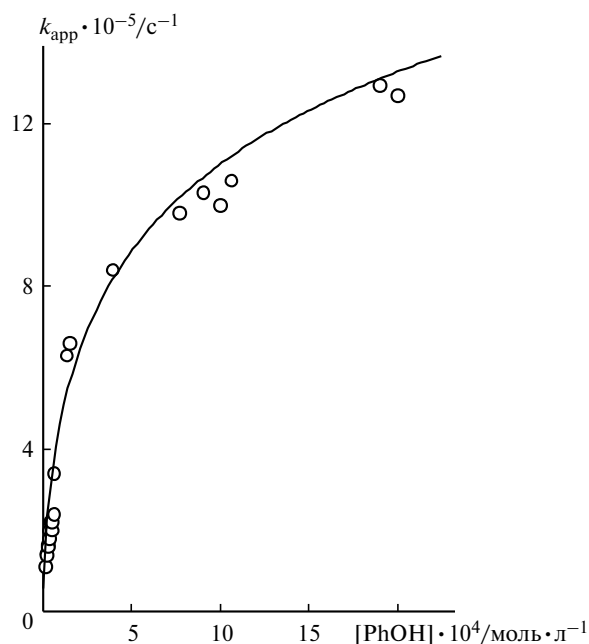


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости образования поглощения радикала PhO^\bullet (400 нм) от начальной концентрации фенола. Гладкая кривая — аппроксимация экспериментальных данных по формуле (16).

образования феноксильного радикала по механизму МЗ, так как в этом случае k_{app} должна определяться временем жизни возбужденного комплекса $[\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+} \dots \text{PhOH}]^*$ и не может зависеть от концентрации фенола. Нелинейная зависимость k_{app} от концентрации фенола делает также маловероятной реализацию механизма М2. Верхняя оценка бимолекулярной константы скорости реакции отрыва радикалом $\bullet\text{OH}$ атома Н от молекулы фенола (k_{bim}), полученная с использованием величины k_{app} , дает значение $k_{\text{bim}} = k_{\text{app}}/[\text{PhOH}] \leq 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости реакции присоединения радикала $\bullet\text{OH}$ к молекуле фенола на порядок больше^{17,26,32}, поэтому отрыв не может давать существенного вклада в образование радикала PhO^\bullet .

Можно отметить, что полученные экспериментальные данные хорошо объясняются в рамках механизма М1. Анализ показывает, что зависимость наблюдаемой константы скорости появления радикала PhO^\bullet от концентрации фенола в приближении реакций псевдопервого порядка ($[\text{PhOH}], [\text{H}^+] \gg \gg [\text{Ph}(\text{OH})_2^\bullet], [\text{PhO}^\bullet]$) определяется выражением

$$k_{\text{app}} = \frac{k_m k_{\text{bim}} [\text{PhOH}]}{k_m - k_{\text{bim}} [\text{PhOH}]} \ln \frac{k_m}{k_{\text{bim}} [\text{PhOH}]}, \quad (16)$$

где k_{bim} — константа скорости реакции присоединения радикала $\bullet\text{OH}$ к молекуле фенола, k_m — псевдомомолекулярная константа реакции $\text{Ph}(\text{OH})_2^\bullet \rightarrow \text{PhO}^\bullet$ (при данной концентрации H^+). При небольших концентрациях фенола ($k_{\text{bim}} [\text{PhOH}] \ll k_m$) наблюдается зависимость $k_{\text{app}} \sim [\text{PhOH}]$, близкая к линейной. В этом случае скорость появления PhO^\bullet лимитируется скоростью формирования первичного радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^\bullet$.

В противном случае ($k_{\text{bim}} [\text{PhOH}] \gg k_m$) лимитирующей является скорость распада $\text{Ph}(\text{OH})_2^\bullet$, и рост k_{app} с увеличением концентрации фенола существенно замедляется. Сплошной линией на рисунке 4 показана удовлетворительная аппроксимация экспериментальных данных по формуле (16) с величинами $k_{\text{bim}} \approx 6.7 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_m \approx 3.6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Эти параметры хорошо согласуются с результатами точных расчетов кинетических кривых в рамках предложенной кинетической схемы.

Для определения природы реакций, в которых исчезает вторичный феноксильный радикал PhO^\bullet , можно с использованием кинетики исчезновения поглощения этого радикала (400 нм) определить зависимость k_{app} от амплитуды сигнала (варьирование интенсивности лазерного импульса), от концентрации фенола и иона Fe^{III} . Как показано на рисунке 5, а, зависимость $k_{\text{app}} \sim \Delta A(400 \text{ нм})$ имеет линейный характер с ненулевым отсечением на оси ординат. Это отсечение увеличивается при увеличении концентрации Fe^{III} (рис. 5, б). Наблюдаемая константа скорости исчезновения радикала PhO^\bullet не зависит от концентрации фенола.

Полученные данные показывают, что радикал PhO^\bullet исчезает в реакции второго порядка и в реакции с комплексами Fe^{III} . Угол наклона прямых на рисунке 5, а позволяет для реакции второго порядка определить величину $2k/\varepsilon = 3.3 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (k — константа скорости реакции второго порядка, ε — коэффициент экстинкции полосы поглощения радикала

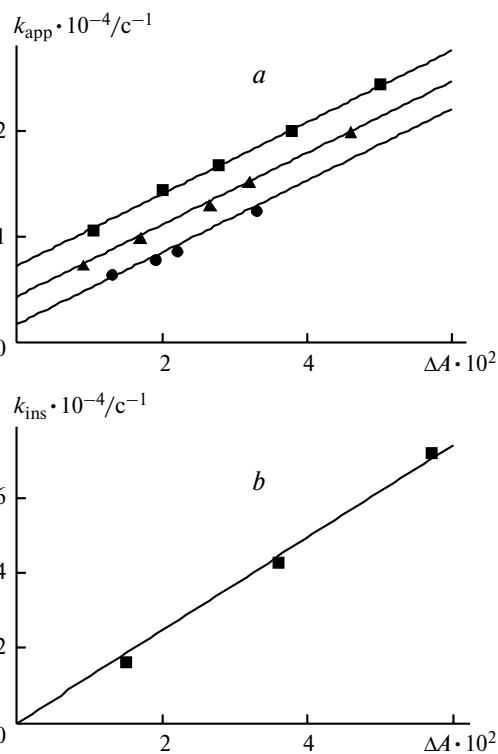
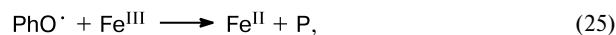
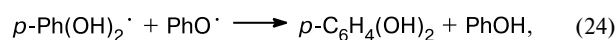
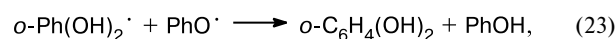
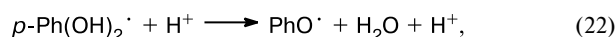
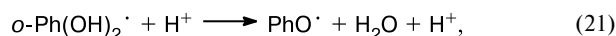
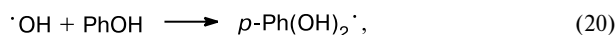
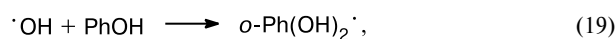
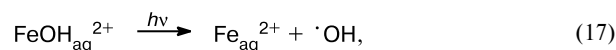


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения поглощения радикала PhO^\bullet (400 нм) от амплитуды сигнала (а) при $[\text{Fe}^{\text{III}}] \cdot 10^4 = 1.6$ (1), 3.5 (2), 5.7 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (3) и зависимость отсечения на оси ординат на графике а от концентрации Fe^{III} (б).

PhO[•] при 400 нм). Наклон прямой на рисунке 5, *b*, определяет константу скорости реакции PhO[•] с комплексами Fe^{III} ($k = 1.2 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹).

Кинетическая схема реакций. На основе результатов проведенного исследования можно предложить следующую схему реакций при фотолизе FeOH_{aq}²⁺ в присутствии фенола:



Пары реакций (19), (20) и (21), (22) соответствуют процессам с участием *орто*- и *пара*-изомеров радикала Ph(OH)₂[•].

В рамках схемы реакций (17)–(26) проведен расчет кинетических кривых численным решением дифференциальных уравнений методом Рунге–Кутты четвертого порядка. Одновременно рассчитывали и подгоняли под экспериментальные кинетические кривые при 335 и 400 нм. В качестве фиксированных параметров использовали начальную концентрацию радикала [•]OH (определяли по величине просветления при 335 нм для растворов FeOH_{aq}²⁺ без фенола), коэффициент экстинкции комплекса FeOH_{aq}²⁺ при 335 нм и константы скорости реакций (18)–(22), (25). Варьировали коэффициенты экстинкции радикалов Ph(OH)₂[•] (335 нм) и PhO[•] (400 нм), константы скорости реакций (23), (24), (26) и коэффициент экстинкции при 335 нм продукта P, образующегося в реакции (25).

Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных кинетических кривых достигнуто при использовании близких к литературным данным величин коэффициентов экстинкции радикалов *о*-Ph(OH)₂[•], *р*-Ph(OH)₂[•] и PhO[•] (табл. 1). Значение константы скорости реакции радикала [•]OH с фенолом, полученное в радиационно-химических экспериментах (1.4 · 10¹⁰ л·моль⁻¹·с⁻¹ [17]), было поделено между изомерами. Для реакций распада изомеров радикала Ph(OH)₂[•] константы скорости совпали с литературными значениями (табл. 2). Как видно из рисунков 1 и 2, расчетные кривые хорошо соответствуют экспериментальным кинетическим кривым в широком диапазоне концентрации фенола. Это согласие подтверждает адекватность описания фотохимических превращений в системе Fe^{III}—фенол в рамках механизма M1.

Таблица 1. Коэффициенты экстинкции (ε) полос поглощения промежуточных частиц, использованные при расчете кинетических кривых

Частица	λ/нм	ε · 10 ⁻³ /л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹		Ссылка
		Расчет	Лит. данные	
<i>p</i> -Ph(OH) ₂ [•]	335	3.1±0.3*	4.4±0.8	17
<i>о</i> -Ph(OH) ₂ [•]	335	3.7±0.9*	4.4±0.8	17
PhO [•]	400	2.1±0.3	2.2±0.2	17, 26
P**	335	2.0±0.6	—	

* ε³³⁵ = (k₁₉ε_o³³⁵ + k₂₀ε_p³³⁵)/(k₁₉ + k₂₀) = (3.4±0.7) · 10³ л·моль⁻¹·см⁻¹. ** P — продукт, образующийся в реакции (25).

Таблица 2. Константы скорости реакций (k), использованные при расчете кинетических кривых

Реакция	k · 10 ⁻⁹ /л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		Ссылка
	Расчет	Лит. данные	
18	5.5*	5.5	19
19	8*	14**	17, 32
20	6*	14**	17, 32
21	1*	1	24
22	0.1*	0.1	24
23, 24	2.9±0.6	—	
25	0.012*	—	
26	0.49±0.17	0.30	26
		0.79	33
		0.54	34

* Фиксированный параметр. ** k = k₁₉ + k₂₀.

Конечные продукты реакций радикалов. Независимо от природы феноксильных радикалов и способа генерации (стационарный фотолиз³⁵, импульсный радиолиз в присутствии азид³⁶, фотохимическое²⁷ и ферментативное³⁷ окисление) в отсутствие сильных окислителей они исчезают при рекомбинации с образованием димерных продуктов (преимущественно дигидроксибифенилов). Конечными продуктами реакций (13) и (14) радикала Ph(OH)₂[•] являются дигидроксибензолы — катехол и гидрохинон^{18,30,38–41}.

В присутствии окислителей (кислород, ионы переходных металлов) происходит окисление как радикалов Ph(OH)₂[•] и PhO[•], так и продуктов их взаимодействия (дигидроксибифенилов и дигидроксибензолов) до соответствующих хинонов и продуктов раскрытия цикла^{27,38,42–47}.

Для определения конечных продуктов фотодеградации фенола в присутствии FeOH_{aq}²⁺ проводили стационарный фотолиз (308 нм) водных растворов комплекса с добавками фенола с последующим спектрофотометрическим и хроматографическим анализом. Обнаружено, что после прекращения облучения происходит медленное образование новой полосы поглощения в области 400 нм (рис. 6, *a*). Скорость ее возникновения зависит от начальной концентрации ионов Fe^{III} (рис. 6, *b*). Коэффициент экстинкции этой полосы значительно превышает коэффициент погло-

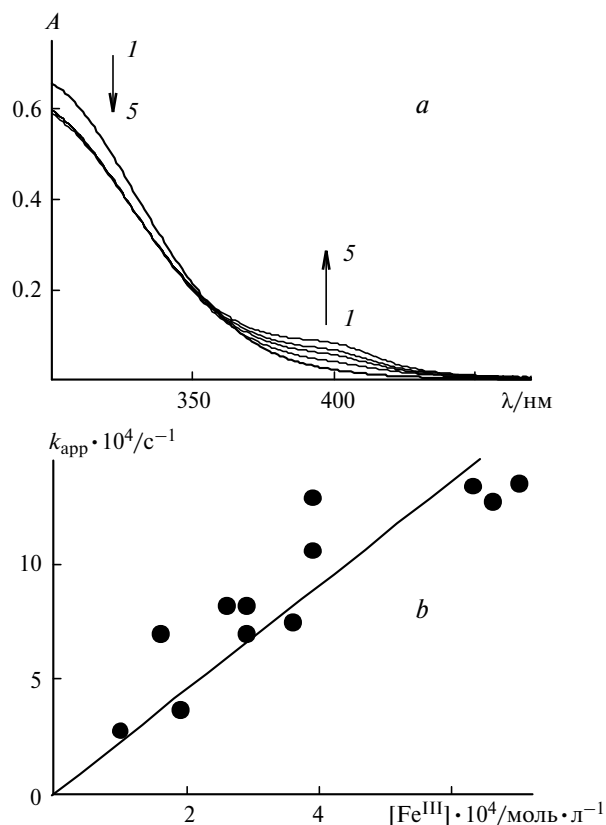


Рис. 6. *a.* Изменение оптического спектра (k_{ins}) раствора комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола ($1.07 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹) после облучения (XeCl-лазер, 308 нм, 600 мДж за 15 с, объем раствора 3 мл: спектр до облучения (1), через 4 (2), 9 (3), 15 (4) и 50 мин (5) после облучения. *b.* Зависимость k_{app} появления новой полосы поглощения при 400 нм от концентрации Fe^{III} .

щения полосы $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ (300 нм), так как при увеличении оптической плотности при 400 нм поглощение при 300 нм изменяется мало.

Известно^{42,44}, что дифенохиноны характеризуются полосой поглощения с максимумом в области 400 нм с коэффициентами экстинкции $\sim 10^4$ – 10^5 л · моль⁻¹ · см⁻¹ ($\epsilon^{418} = 9.0 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ · см⁻¹ для 3,3',5,5'-тетраметилдифенохинона⁴⁴). Таким образом, полоса при 400 нм может быть связана с образованием дифенохинонов по реакции окисления дигидроксибифенилов (продукты рекомбинации двух феноксильных радикалов) ионами Fe^{III} . Это предположение согласуется с результатами хроматографического анализа облученных растворов (рис. 7). Самую высокую интенсивность имеют пики 3, 4 с большим временем выхода, которые могут быть отнесены к изомерным дифенохинонам.

Образующиеся в реакциях (23) и (24) дигидроксибензолы (катехол и гидрохинон) способны легко окисляться в соответствующие хиноны^{42–47}. Время выхода пика 1 совпадает с временем выхода *o*-хинона, полученного химическим окислением катехола ионами Fe^{III} . В рамках предложенной выше схемы реакций был проведен численный расчет выхода гидрохинона и катехола по реакциям (23) и (24) с использованием указанных в таблице 2 величин кон-

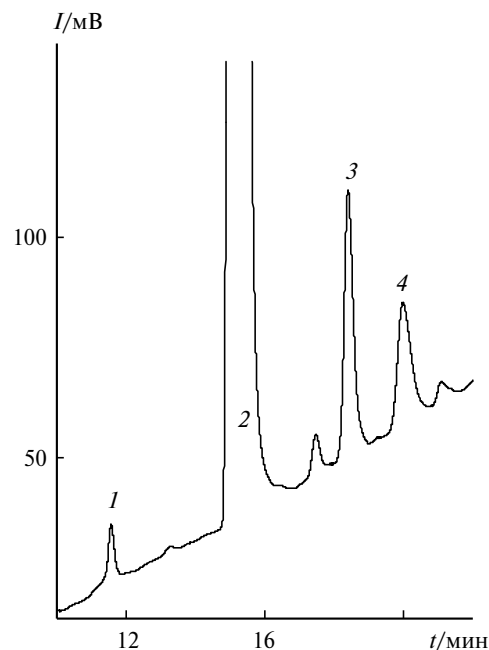


Рис. 7. Хроматограмма продуктов фотолиза водных растворов комплекса $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ в присутствии фенола ($1.4 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹): 1 — *o*-хинон, 2 — фенол, 3 и 4 — димерные продукты (дифенохиноны). Фотолиз (XeCl-лазер, 308 нм, 4 Дж за 100 с, объем 3 мл) с последующей экстракцией CH_2Cl_2 , отгонкой экстрагента и растворением сухого остатка в этаноле. Колонка 4×150 мм, Lichrospher RP-18, 5 мкм, УФ-детектор (220 нм); растворители: А — вода, В — ацетонитрил, градиент — линейный: 0 мин — 0% В, 20 мин — 85% В; скорость потока 1.0 мл · мин⁻¹.

стант скорости реакций (18)–(26). Эти расчеты показали, что лишь незначительное количество *орто*- и *пара*-изомеров радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$ (~ 10 и 1% соответственно) могут принимать участие в реакциях (23) и (24). Небольшой выход гидрохинона в реакции (23) объясняет отсутствие пика *n*-хинона при хроматографии.

Таким образом, проведены прецизионные измерения кинетики реакций радикалов, возникающих при фотолизе водных растворов $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$ и фенола. Зарегистрирован оптический спектр и кинетические параметры радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$, генерируемого при взаимодействии радикала $\cdot\text{OH}$ с фенолом. Полученные данные позволили предложить схему фотохимической деградации фенола. Показано, что происходит образование двух изомеров радикала $\text{Ph}(\text{OH})_2^{\cdot}$, которые трансформируются в феноксильный радикал PhO^{\cdot} с отщеплением молекулы воды. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных кинетических кривых определены коэффициенты экстинкции и константы скорости реакций радикальных частиц. Среди конечных продуктов фотохимических превращений идентифицированы *o*-хинон и дифенохиноны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32797, № 03-03-33314 и № 03-03-39008ГФЕН) и Министерства образования Россий-

ской Федерации (программа «Университеты России», грант УР.05.01.002).

Список литературы

1. Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин, *Фенолы*, Химия, Москва, 1974, 328 с.
2. Г. И. Панов, А. С. Харитонов, *Рос. хим. журн.*, 2000, **44**, 7 [*Mendeleev Chem. J.*, 2000, **44** (Engl. Transl.)].
3. E. M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff, Dr W. Junk Publisher, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht—Boston—Lancaster, 1985, 610 pp.
4. *Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде*, под ред. Г. П. Беспамятнова, Ю. А. Кротова, Химия, Ленинград, 1985, 528 с.
5. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Ed. P. Boule, **2**, Part L: *Environmental Photochemistry*, Springer, Berlin, 1999.
6. B. S. Faust and J. Hoigne, *Atmospheric Environment*, 1990, **24A**, 79.
7. W. Feng and D. Nansheng, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1137.
8. N. Brand, G. Mailhot, M. Sarakha, and M. Bolte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **135**, 221.
9. N. Brand, G. Mailhot, and M. Bolte, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2715.
10. P. Mazellier, G. Mailhot, and M. Bolte, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 133.
11. В. В. Добровольский, *Основы биогеохимии*, Высшая школа, Москва, 1998, с. 93.
12. А. И. Перельман, *Геохимия*, Высшая школа, Москва, 1989, с. 444.
13. Y. Zuo and J. Holdne, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1014.
14. H. J. Benkelberg and P. Warnek, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 5214.
15. I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Y. V. Ivanov, D. Y. Vorobyev, and N. M. Bazhin, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2187.
16. V. A. Nadtochenko and J. Kiwi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5233.
17. E. J. Land and M. Ebert, *Trans. Far. Soc.*, 1967, **63**, 1181.
18. U. Stafford, K. A. Gray, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 6343.
19. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513.
20. T. Okazaki, N. Hirota, and M. Terazima, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 650.
21. L. M. Dorfman, I. A. Taub, and R. E. Buhler, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3051.
22. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, I. I. Blinov, and K. P. Balashev, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, **51**, 167.
23. F. S. Dainton and D. G. L. James, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 649.
24. N. V. Raghavan and S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 3495.
25. E. J. Land, G. Porter, and E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 1885.
26. R. J. Field, N. V. Raghavan, and J. G. Drummer, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2443.
27. M. Sarakha, M. Bolte, and H. D. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **107**, 101.
28. G. Dobson and L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 708.
29. N. Getoff and S. Solar, *Radiat. Phys. Chem.*, 1988, **31**, 121.
30. S. Schmid, P. Krajnik, R. M. Quint, and S. Solar, *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, **50**, 493.
31. P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1637.
32. M. Roder, L. Wojnarovits, G. Foldiak, S. S. Emmi, G. Beggiano, and M. D'Angelantonio, *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, **54**, 475.
33. E. J. Land and G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2016.
34. L. I. Grossweiner and E. F. Zwicker, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1411.
35. H.-J. Joschek and S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3273.
36. M. Ye, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1898.
37. E. Laurenti, E. Ghibaudi, G. Todaro, and R. P. Ferrari, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **92**, 75.
38. J. Sikora, M. Pado, M. Tatarko, and M. Izakovic, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **110**, 167.
39. J. Chen, L. Eberlein, and C. H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**, 183.
40. C. Liu, X. Ye, R. Zhan, and Y. Wu, *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, 1996, **112**, 15.
41. G. Stein and J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3265.
42. Al-Ajlouni, A. Bakac, and J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5792.
43. H. Huang, D. Sommerfeld, B. C. Dunn, E. M. Eyring, and C. R. Lloyd, *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**, 3536.
44. N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, and Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8833.
45. A. Nemes and A. Bakac, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 746.
46. R. Gupta and R. Mukherjee, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 7763.
47. E. J. Land, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 803.

Поступила в редакцию 17 мая 2004