

Кинетика и механизм фотолиза комплекса железа(III) с винной кислотой

Ву Фенг,^a Денг Наншенг,^a Е. М. Глебов,^{b*} И. П. Поздняков,^b В. П. Гривин,^b В. Ф. Плюсин,^b Н. М. Бажин^b

^aУниверситет г. Ухань, Факультет экологии,
КНР, 430072 Хубэй, Ухань.*

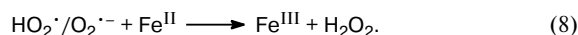
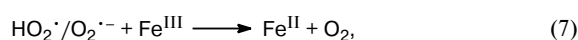
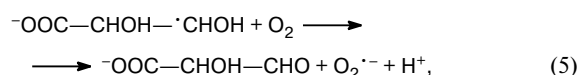
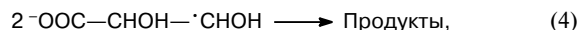
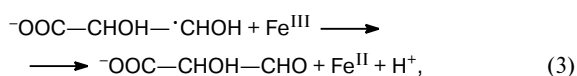
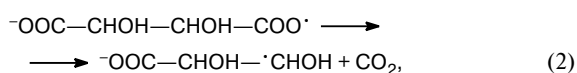
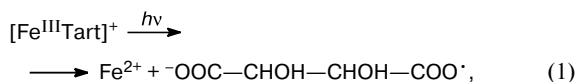
^bИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.
Fax: (383) 334 2350. E-mail: glebov@ns.kinetics.nsc.ru

При лазерном импульсному фотолизе комплекса железа(III) с анионом винной кислоты $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ (1) в присутствии метилвиологена (MV) обнаружено образование катион-радикалов $\text{MV}^{\cdot+}$. Измерены константы скорости реакций с участием $\text{MV}^{\cdot+}$. Сделан вывод, что при фотолизе 1 происходит внутримолекулярный перенос электрона с образованием Fe^{II} и выходом органического радикала в объем растворителя.

Ключевые слова: фотохимия, комплексы Fe^{III} , карбоновые кислоты, водные растворы, УФ-спектры, лазерный импульсный фотолиз.

Фотохимия комплексов железа(III) с органическими лигандами вносит существенный вклад в баланс органических соединений в природных водных системах^{1,2}. В частности, фотолиз комплексов Fe^{III} с анионами карбоновых кислот интенсивно исследуется в последние два десятилетия^{1–12}. При этом механизм фотолиза предложен на основе анализа конечных продуктов фотохимических реакций^{1–9}. Прямые эксперименты по наблюдению промежуточных продуктов фотолиза встречаются крайне редко.

Механизм фотолиза, предложенный на основе анализа конечных продуктов реакций, включает в качестве первичного акта внутримолекулярный перенос электрона с образованием железа(II) и выходом органического радикала в объем растворителя. Первичный свободный радикал может декарбоксилироваться, а образовавшийся в результате этого вторичный радикал вступает в реакции с различными компонентами системы (например, Fe^{III} и кислородом). Типичная схема реакций на примере комплекса Fe^{III} с винной кислотой представлена уравнениями (1)–(8) (подобная схема для фотолиза цитратного комплекса Fe^{III} приведена в работе⁹). При проведении экспериментов в отсутствие O_2 исключаются реакции (5)–(8).



Механизмы фотореакций, предложенные на основе анализа конечных продуктов, требуют экспериментального подтверждения регистрацией предполагаемых интермедиатов. Однако использование прямых экспериментальных методов (лазерный импульсный фотолиз) для определения первичных процессов в фотохимии карбоксилатных комплексов переходных металлов затруднено ввиду того, что предполагаемые промежуточные частицы не имеют интенсивных полос поглощения в видимой или ближней УФ-области спектра. Исключением является оксалат Fe^{III} , при лазерном возбуждении которого образуется интермедиат с интенсивным поглощением в области 400 нм — предположительно, комплекс Fe^{II} с органическим радикалом⁹.

Для регистрации слабо поглощающих интермедиатов необходимо использовать акцепторы — соединения, которые в реакциях с исследуемым радикалом дают интермедиат с интенсивным характеристическим поглощением. Примером реализации такого подхода является доказательство образования гидроксильного радикала при фотолизе гидроксокомплекса Fe^{III} (см. лит.^{10,13–16}).

Целью данной работы является поиск эффективных акцепторов короткоживущих промежуточных частиц, возникающих при фотолизе комплек-

* Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430072 Hubei, P. R. China.

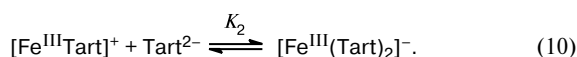
са $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$. Данный подход может быть распространен на комплексы Fe^{III} с другими карбоновыми кислотами.

Экспериментальная часть

Спектры промежуточных соединений и кинетику изменения оптической плотности изучали на установке лазерного импульсного фотолиза с возбуждением ХеСI лазером (308 нм, длительность импульса 20 нс, энергия импульса 20 мДж)¹⁷. Для получения комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ использовали перхлорат Fe^{III} и винную кислоту с концентрациями обоих реагентов $5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ при рН 3.0. В этих условиях (константы устойчивости $\lg K_1 = 7.49$ и $\lg K_{1,2} = 11.86$ (см. лит.¹⁸), уравнения (9)–(10)) 86% ионов Fe^{III} связаны в комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$.

Обсуждение полученных результатов

УФ-спектр комплекса приведен на рисунке 1 (кривая 1). Для удаления кислорода растворы продували аргоном в течение 15 мин.



В качестве акцептора промежуточных радикалов использовали дикатион метилвиологена (MV^{2+}).

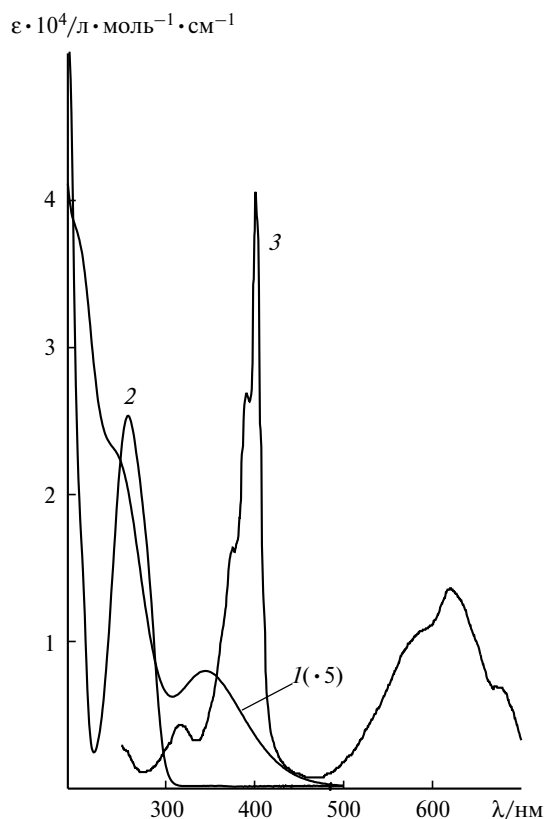
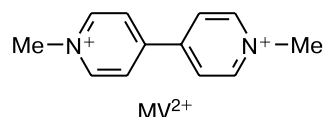


Рис. 1. УФ-спектры поглощения водных растворов комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ при рН 3.0 (1), дикатиона метилвиологена MV^{2+} при рН 5.5 (2) и катион-радикала $\text{MV}^{\cdot+}$ (3).



Источником ионов MV^{2+} был метилвиологен дихлорид гидрат («Aldrich»). Данный выбор обусловлен восстановительными свойствами радикала $^-\text{COOH}-\text{CHON}-\cdot\text{CHON}$, возникающего в результате декарбоксилирования первичного радикала $^-\text{COOH}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COO}^{\cdot}$ (реакции (1)–(2)). Ранее MV^{2+} неоднократно использовали в качестве ловушки радикалов-восстановителей в экспериментах по импульсному радиолузу^{19–23} и импульсному фотолизу^{24–26}. В оптическом спектре дикатиона MV^{2+} (см. рис. 1) имеется слабое поглощение на длине волны лазерного излучения ($\epsilon_{308} = 425$ л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹). И использованные концентрации MV^{2+} и комплекса железа(III) близки, поэтому основной поглощающей частицей является комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$, для которого $\epsilon_{308} = 6250$ л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹.

При фотолизе раствора $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ в отсутствие MV^{2+} наблюдается ступенчатое просветление в области полосы поглощения исходного комплекса (рис. 2, a). Таким образом, промежуточные частицы действительно имеют очень слабое поглоще-

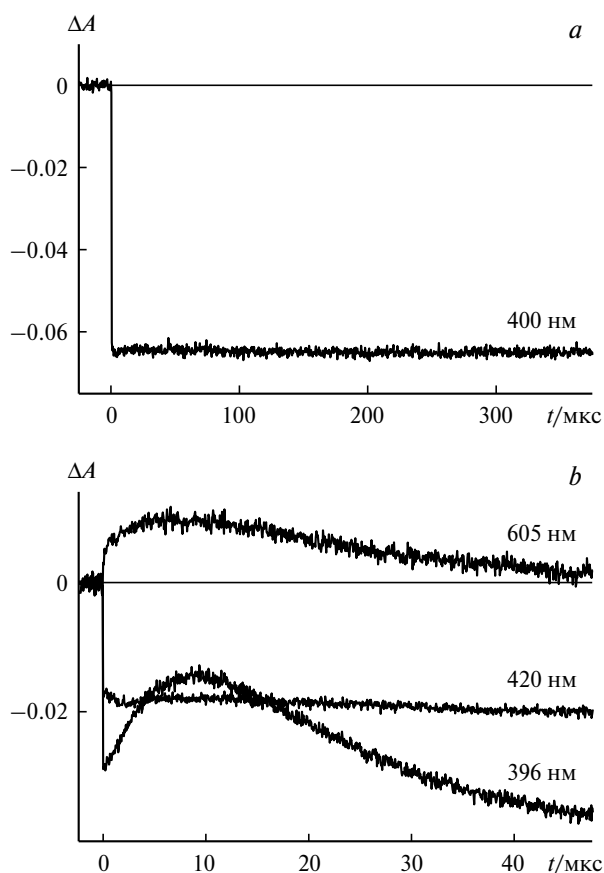


Рис. 2. Кинетические кривые, зарегистрированные при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) водных растворов (рН 3.0) комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹) (температура 298 К, толщина кюветы 1 см, продувка аргоном в течение 15 мин, концентрация метилвиологена 0 (a) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ (b)).

ние в области 300–800 нм. Отсутствие изменений в концентрации комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ во временном диапазоне до 400 мкс свидетельствует также о небольшой величине константы скорости реакции (3) ($k_3 < 5 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

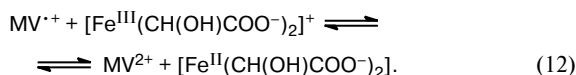
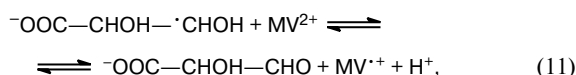
Кинетические кривые изменения поглощения $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ после добавления MV^{2+} показаны на рисунке 2, *b*. На рисунке 3, *a* приведен дифференциальный спектр поглощения, возникающий при фотолизе $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ в присутствии MV^{2+} . На фоне просветления, обусловленного исчезновением исходного комплекса, наблюдаются полосы поглощения в области 370–400 нм и менее интенсивная полоса поглощения с максимумом при 605 нм. Эти полосы принадлежат катион-радикалу $\text{MV}^{\cdot+}$ (см. лит.^{27–29}) (рис. 1, кривая 3).

Образование катион-радикала $\text{MV}^{\cdot+}$ происходит в результате двух процессов. Во-первых, это прямой фотолиз дикатиона метилвиологена, молярный коэф-

фициент поглощения которого на длине волны лазерного излучения (308 нм) равен $430 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 2). Эта фотореакция известна в литературе³⁰. По-видимому, прямое образование катион-радикалов происходит в результате фотолиза комплексов $[\text{MV}^{2+}(\text{Cl}^-)]$. В процессе подгонки кинетических кривых образование $\text{MV}^{\cdot+}$ непосредственно в результате фотолиза учитывали введением небольшой ($\sim 10^{-7}$ моль \cdot л⁻¹) начальной концентрации катион-радикала метилвиологена.

Кроме того, катион-радикал $\text{MV}^{\cdot+}$ образуется в реакции MV^{2+} с органическим анион-радикалом. Мы предположили, что таковым является анион-радикал $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\cdot\text{CHON}$, возникающий в результате декарбоксилирования первичного анион-радикала $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COO}^{\cdot-}$ (реакция (2)). Если в растворе отсутствует кислород и другие окислители, концентрация катион-радикалов $\text{MV}^{\cdot+}$ не изменяется в течение нескольких минут^{27,28}. В нашем случае скорость исчезновения катион-радикалов росла при увеличении концентрации исходного комплекса, что указывает на наличие реакции между $\text{MV}^{\cdot+}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$.

Предлагаемая нами кинетическая схема реакций с участием метилвиологена включает следующие реакции (в дополнение к реакциям (1)–(8)):



Стандартный восстановительный потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+}$ относительно водородного электрода равен -0.45 В (см. лит.³¹). Для окислительно-восстановительной пары $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\text{CHO}$, $\text{H}^+/^-\text{OOC}-\text{CHON}-\cdot\text{CHON}$ на основании анализа литературных данных по редокс-потенциалам для альдегидов и кетонов можно было ожидать значения, лежащего в диапазоне от -1 до -2 В (см. лит.³¹). В результате равновесие реакции (11) должно быть сдвинуто вправо, что и подтверждается ростом интенсивности полос поглощения катион-радикала $\text{MV}^{\cdot+}$ (см. начальные участки кинетических кривых на рис. 2, *b*). Окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-)_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-)_2]$ положительный, и равновесие в реакции (12) также должно быть сдвинуто вправо.

Пример расчета кинетической кривой образования и исчезновения катион-радикалов $\text{MV}^{\cdot+}$ в результате решения системы дифференциальных уравнений, соответствующих реакциям (4), (11), (12), приведен на рисунке 3, *b*. Эти реакции представляют собой минимальный набор, позволяющий описать кинетические кривые. Расчеты проводили в предположении, что константа скорости реакции декарбоксилирования (2) $\geq 10^7 \text{ с}^{-1}$. В этом случае начальную концентрацию анион-радикалов $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\cdot\text{CHON}$ можно считать равной ве-

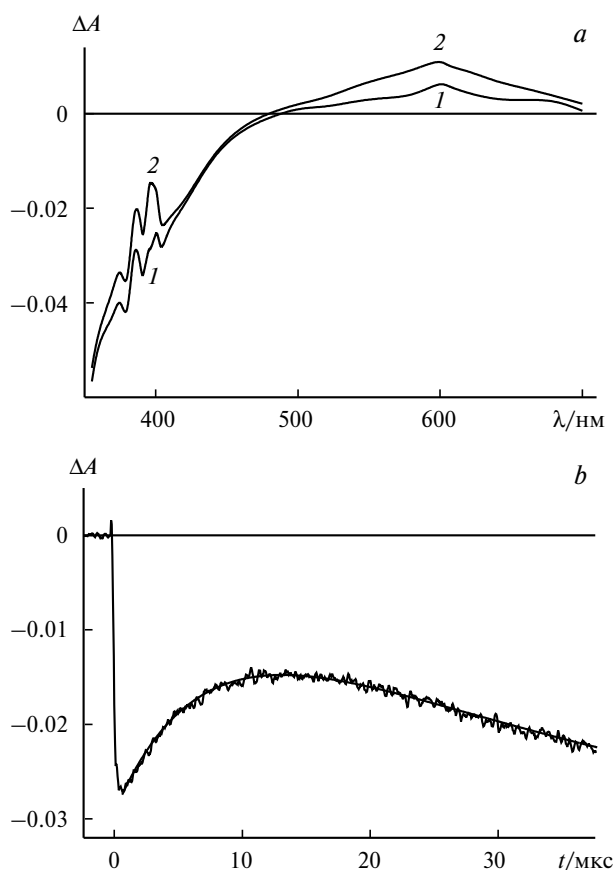


Рис. 3. Лазерный импульсный фотолиз (308 нм) дезаэрированных водных растворов (рН 3.0) комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹) в присутствии MV^{2+} ($1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹); *a* — дифференциальные спектры поглощения, зарегистрированные через 0 (1) и 8 (2) мкс после лазерного импульса, *b* — пример расчета кинетической кривой возникновения и гибели анион-радикалов $\text{MV}^{\cdot+}$ (396 нм) при концентрации метилвиологена $4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹. Сплошная линия — аппроксимация кинетической кривой в результате решения системы дифференциальных уравнений, соответствующих реакциям (4), (11), (12) с константами скорости $2k_4 = 1.2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{11} = 4.0 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{12} = 2.3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

личине уменьшения концентрации исходного комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ под действием лазерного импульса. В литературе отсутствуют данные по константам скорости декарбоксилирования радикалов типа $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COO}^+$, не имеющих поглощения в доступной для регистрации спектральной области. Константы скорости декарбоксилирования различных арилоксилированных радикалов, имеющих интенсивное поглощение в видимой области спектра, находятся в диапазоне $10^6-5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (см. лит.³²).

Средние значения констант скорости, полученные в результате расчета набора кинетических кривых, соответствующих концентрации $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и концентрациям MV^{2+} $(1-4) \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рН 3.0, ионную силу раствора изменяли в пределах $(3.6-5.4) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), приведены ниже. При расчетах принимали, что коэффициент поглощения катион-радикала $\text{MV}^{\cdot+}$ на длине волны 396 нм равен $41500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. лит.²⁷).

Реакция	(4)	(11)	(12)
$k/\text{л}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^8$	$(4.4 \pm 0.6) \cdot 10^6$	$(1.8 \pm 0.6) \cdot 10^8$

Таким образом, регистрация катион-радикала $\text{MV}^{\cdot+}$ в опытах по лазерному импульсному фотолизу $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ однозначно свидетельствует о присутствии в системе радикала с восстановительными свойствами (в нашем случае $^-\text{OOC}-\text{CHON}-\text{CHON}$) и подтверждает механизм фотолиза $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Tart}]^+$ (см. реакции (1)–(8)), предложенный на основании анализа конечных продуктов фотореакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32474, № 06-03-32110, № 05-03-39007-ГФЕН, № 06-03-90890-Мол) и Программы комплексных интеграционных проектов Сибирского отделения Российской академии наук (грант 4.16, 2006).

Список литературы

1. Y. Zuo and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1014.
2. W. Feng and D. Nansheng, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1137.
3. H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, and J. G. Brushmiller, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **226**, 117.
4. B. C. Gelbert, J. R. L. Smith, P. MacFaul, and P. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 511.
5. D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, and L. Zan, *Chemosphere*, 1997, **35**, 2697.
6. D. Nansheng, W. Feng, L. Fan, and X. Mei, *Chemosphere*, 1998, **36**, 3101.
7. W. Feng, Z. Yuegang, and D. Nansheng, *Chemosphere*, 1999, **37**, 2079.
8. J. Shima and J. Mikanova, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **160**, 161.
9. V. Nadtochenko and J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 1996, **99**, 145.
10. V. Nadtochenko and J. Kiwi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5233.
11. Y. Zuo and J. Zhan, *Atmospheric Environment*, 2005, **39**, 27.
12. L. Wang, C. Zhang, W. Feng, D. Nansheng, E. M. Glebov, and N. M. Bazhin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **89**, 183.
13. P. Mazellier, M. Sarakha, and M. Bolte, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 133.
14. N. Brand, G. Mailhot, M. Sarakha, and M. Bolte, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 2000, **135**, 221.
15. I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Yu. V. Ivanov, D. Yu. Vorobyev, and N. M. Bazhin, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2187.
16. I. P. Pozdnyakov, Yu. A. Sosedova, V. F. Plyusnin, E. M. Glebov, V. P. Grivin, D. Yu. Vorobyev, and N. M. Bazhin, *Int. J. Photoenergy*, 2004, **6**, 89.
17. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, I. I. Blinov, and K. P. Balashev, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 1990, **51**, 167.
18. Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва, 1979, 344.
19. C. L. Bird and A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, 1981, **10**, 49.
20. M. Venturi, Q. G. Mulazzani, and M. Z. Hoffman, *Radiat. Phys. Chem.*, 1984, **23**, 229.
21. Q. G. Mulazzani, M. Venturi, and M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 722.
22. Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5347.
23. N. Chitose, J. A. LaVerne, and Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2087.
24. N. Srividya, P. Ramamurthy, and V. T. Ramakrishnan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 5120.
25. S. M. B. Costa, P. Lopez-Cornejo, D. M. Togashi, and C. A. T. Laia, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 2001, **142**, 151.
26. D. M. Togashi and S. M. B. Costa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1150.
27. T. Watanabe and K. Honda, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 179.
28. S. Solar, W. Solar, N. Getoff, J. Holcman, and K. Sehested, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, **81**, 1101.
29. H. Shiraishi, G. V. Buxton, and N. D. Wood, *Rad. Phys. Chem.*, 1989, **33**, 519.
30. J. F. McKellar and P. H. Turner, *Photochem. Photobiol.*, 1971, **13**, 437.
31. P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1637.
32. J. Wang, T. Tateno, H. Sakuragi, and K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 1995, **92**, 53.

Поступила в редакцию 27 февраля 2007;
после доработки — 26 марта 2007