

УДК 544.52+544.526.2+547.32

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА Fe(III) С ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2009 г. И. П. Поздняков*, Е. М. Глебов*, В. Ф. Плюснин*, В. П. Гривин*, Е. Бундуки**,
Н. В. Горячева**, В. Гладкий**, Г. Г. Дука**

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3
Новосибирский государственный университет

630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

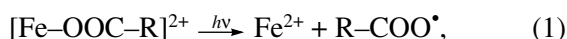
E-mail: rozdnyak@kinetics.nsc.ru

**Молдавский государственный университет
Молдова, МД 2009, Кишинев, ул. Матеевича, 60

Поступила в редакцию 02.02.2009 г.

Методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза показано, что первичным фотохимическим процессом для комплекса Fe(III) с глиоксалево́й кислотой является внутрисферный перенос электрона в возбужденном светом комплексе с образованием долгоживущего радикального комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}} \dots \text{OOC}-\text{C}(\text{O})\text{H}]^{2+}$. Получены спектрально-кинетические характеристики радикального комплекса и предложен механизм фотолиза комплекса Fe(III) с глиоксалево́й кислотой.

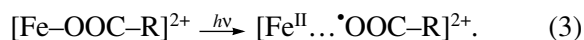
Фотохимические процессы с участием карбоксилатных комплексов Fe(III) играют важную роль в процессах окисления загрязняющих веществ в природных водных системах [1, 2]. По этой причине фотохимия данных комплексов в водных растворах интенсивно исследуется [2–5]. Считается, что первичным актом в фотохимии карбоксилатных комплексов Fe(III) является внутримолекулярный перенос электрона с образованием двухвалентного железа и выходом органического радикала в объем растворителя:



Первичный свободный радикал быстро декарбоксилируется с образованием вторичного алифатического радикала (реакция (2)) [6]. Последняя частица может вступать в реакции с различными компонентами системы (например, исходными комплексами Fe(III) и кислородом). В результате образуются активные соединения кислорода, которые обеспечивают минерализацию органического вещества в природных водах [1–5].

К сожалению, указанный выше механизм был предложен преимущественно на основе анализа конечных продуктов фотохимических реакций [1–5] и экспериментальное подтверждение образования органических радикалов в реакции (1) отсутствовало. В то же время исследование фотохимии комплексов Fe(III) с щавелевой [7, 8] и этилендиаминтетрауксусной [9, 10] кислотами импульсными методами привело к формулировке альтернативного механизма

фотолиза, основанного на образовании долгоживущего радикального комплекса в первичном фотохимическом акте:



Для выяснения особенностей механизма фотолиза карбоксилатных комплексов Fe(III) в наших работах [11–13] был использован метод лазерного импульсного фотолиза. Обнаружено, что первичным интермедиатом при возбуждении ряда комплексов с природными органическими кислотами (винной ($[\text{Fe}(\text{Tart})]^+$), пировиноградной ($[\text{Fe}(\text{Pyr})]^{2+}$) и щавелевой ($[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$)) является соответствующий долгоживущий радикальный комплекс, а не короткоживущий органический радикал, как предполагалось ранее.

В рамках программы исследования фотопревращений органических соединений в природной воде в настоящей работе продолжено изучение первичных фотопроцессов в водных растворах карбоксилатных комплексов Fe(III) на примере комплекса с глиоксалево́й кислотой ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$). Основное внимание было уделено определению природы первичного интермедиата и проверке литературных механизмов фотолиза карбоксилатных комплексов Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$ использовали перхлорат Fe(III) (“Aldrich”) и глиоксалево́я кислота (“х.ч.”) с концентрациями реагентов 6×10^{-4} и 1.4×10^{-3} моль/л при $\text{pH} \approx 3.3$. В этих условиях основная часть ионов Fe(III) связана в ком-

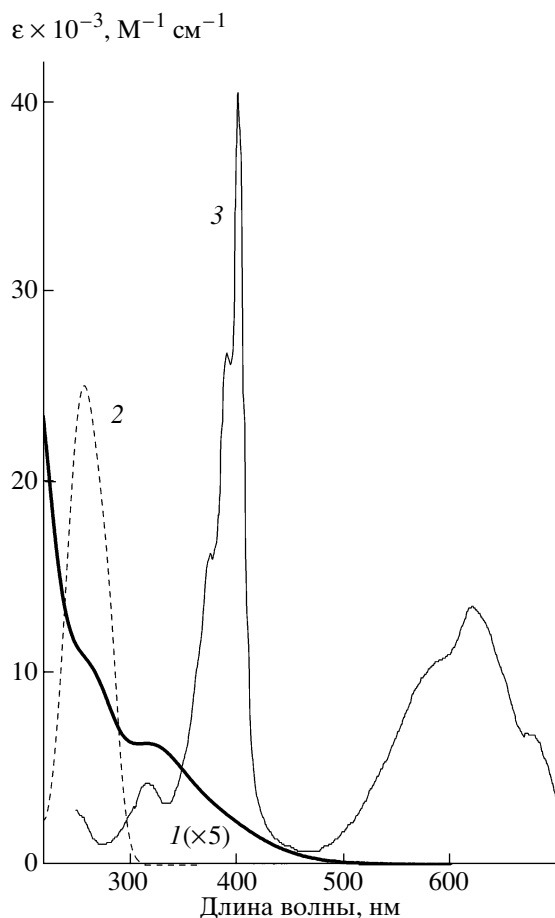


Рис. 1. УФ-спектры поглощения водных растворов комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$ при pH 3 (1), MV^{2+} при pH 5.5 (2) и катион-радикала $\text{MV}^{\bullet+}$ [13] (3).

плекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$. Источником ионов MV^{2+} был метилвиологендихлоридгидрат (“Aldrich”). Структурные формулы комплекса и дикатиона MV^{2+} представлены на схеме 1, а соответствующие УФ-спектры приведены на рис. 1. MV^{2+} имеет очень слабое поглощение на длине волны лазерного излучения ($\epsilon^{355} \leq 5 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [14]), поэтому основной поглощающей частицей является комплекс $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$, для которого $\epsilon^{355} = 930 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

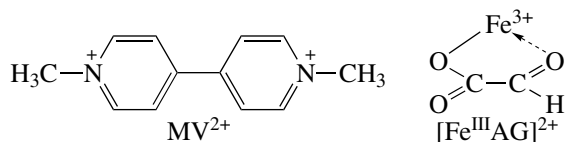


Схема 1.

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (“Agilent Technologies”). Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились на ранее описанной [15] установке с возбуждением третьей гармоникой (355 нм) неодимового лазера LS-2137U производства ООО “Лотис

ТИИ” (длительность импульса 5–6 нс, энергия в импульсе 1–20 мДж). Временное разрешение установки составляло 50 наносекунд.

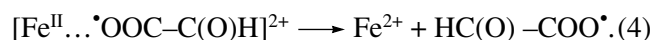
Если не оговорено особо, все эксперименты проводили с обескислороженными образцами в кювете с длиной оптического пути 1 см при температуре 298 К. Для удаления кислорода использовали барботирование растворов газообразным аргоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было указано выше, поглощение кванта света карбоксилатным комплексом $\text{Fe}(\text{III})$ приводит к внутрисферному переносу электрона с образованием либо долгоживущего радикального комплекса (реакция (3)), либо к выходу первичного органического радикала в объем растворителя (реакция (1)) с его последующим быстрым декарбоксилированием (реакция (2)).

Прямое детектирование органических радикалов в импульсных экспериментах затруднено ввиду того, что предполагаемые промежуточные частицы не имеют интенсивных полос поглощения в видимой или ближней УФ-области спектра. Поэтому для регистрации таких интермедиатов необходимо использовать акцепторы – соединения, которые в реакциях с исследуемым радикалом дают интермедиат с интенсивным характеристическим поглощением. В настоящей работе в качестве акцептора был использован дикатион метилвиологена (MV^{2+}). Данный акцептор с успехом использовался в качестве ловушки радикалов-восстановителей в экспериментах по импульсному радиолизу [14, 16, 17] и импульсному фотолизу [11–13, 18]. Одноэлектронное восстановление MV^{2+} приводит к образованию катион-радикала $\text{MV}^{\bullet+}$, который характеризуется интенсивными полосами поглощения в видимой и УФ-областях спектра ($\epsilon_{396} = 41500 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [16]).

Спектр промежуточного поглощения, возникающий при импульсном возбуждении комплекса $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$ в отсутствие MV^{2+} , представлен на рис. 2а. Кинетические кривые в УФ-части спектра во временном диапазоне 0–50 мкс ступенчатые (рис. 2б), спектр просветления совпадает со спектром исходного комплекса. В области 550–750 нм наблюдается слабое поглощение с максимумом в районе 650 нм и характерным временем жизни порядка 1 мс (рис. 2в). По аналогии с работами [11–13] данное поглощение было приписано образованию радикального комплекса $[\text{Fe}^{\text{II}} \dots \text{OOC-C(O)H}]^{2+}$ по реакции (3). Время жизни $[\text{Fe}^{\text{II}} \dots \text{OOC-C(O)H}]^{2+}$, по-видимому, определяется скоростью его диссоциации на органический радикал и аквагидратированный ион Fe^{2+} :



При лазерном импульсном фотолизе $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{AG}]^{2+}$ в присутствии MV^{2+} наблюдается образование полос поглощения радикала $\text{MV}^{\bullet+}$ (рис. 3а). На рис. 4а

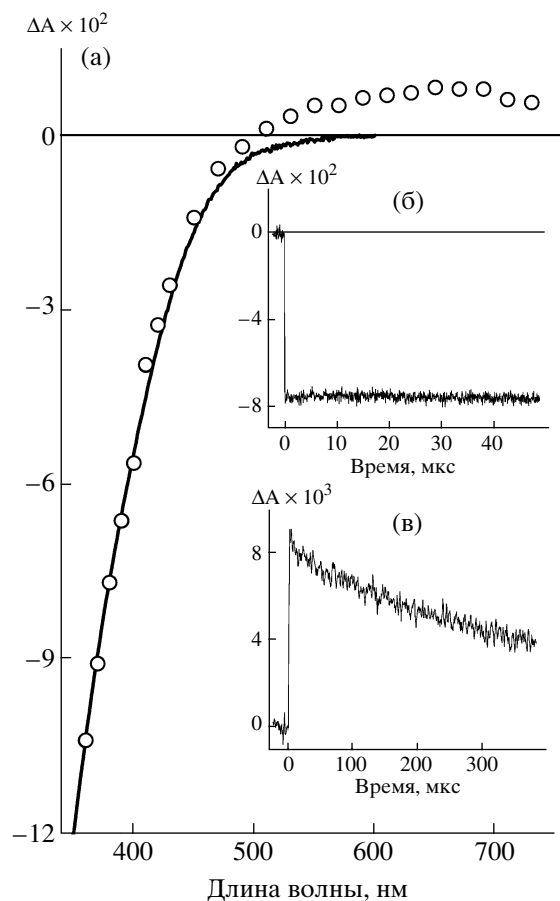


Рис. 2. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса [Fe^{III}AG]²⁺. Спектр промежуточного поглощения (а, точки), зарегистрированный через 0.05 мкс после лазерного импульса. Кривой 1 показан инвертированный спектр поглощения комплекса [Fe^{III}AG]²⁺. Кинетические кривые на 380 (б) и 650 (в) нм.

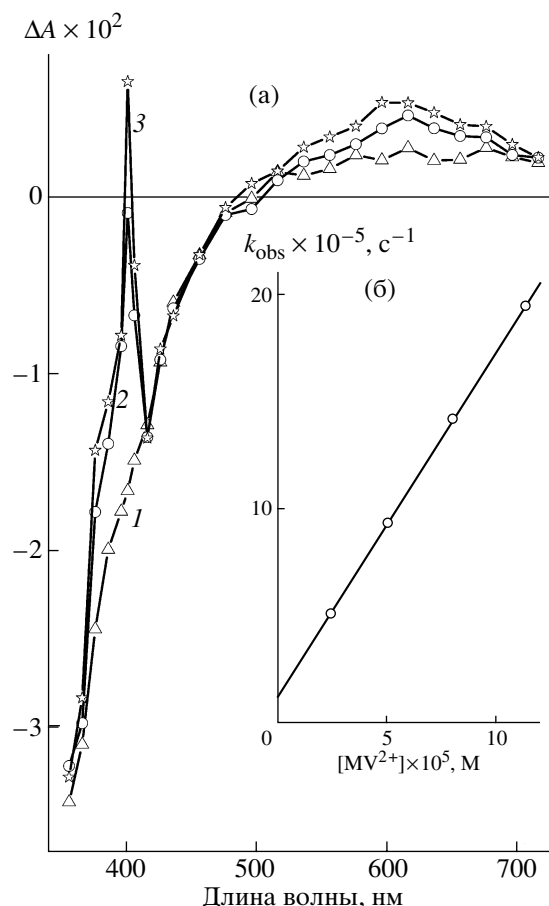
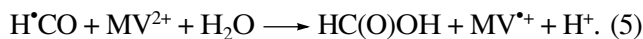
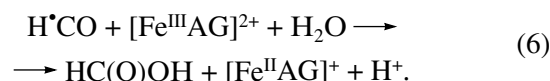


Рис. 3. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса [Fe^{III}AG]²⁺ в присутствии MV²⁺ (5 × 10⁻⁵ моль/л). а – Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (1), 8 (2) и 100 (3) мкс после лазерного импульса. б – Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) возникновения катион-радикалов MV^{•+} (396 нм) от концентрации MV²⁺.

представлены кинетические кривые на 396 нм при разных начальных концентрациях акцептора. Можно видеть, что радикал MV^{•+} образуется в двух процессах – быстром, который зависит от начальной концентрации MV²⁺, и медленном, не зависящем от концентрации акцептора. Первый процесс связан с взаимодействием органического радикала Н[•]СО, возникшего в реакциях (1), (2), с MV²⁺:



Линейная зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) появления MV^{•+} от начальной концентрации MV²⁺ позволяет оценить константу скорости реакции (5) (рис. 3б, k = 1.6 × 10¹⁰ л моль⁻¹ с⁻¹). Наблюдаемое отсечение на оси ординат рис. 3б соответствует реакции органического радикала с исходным комплексом [Fe^{III}AG]²⁺ (k ≈ 5 × 10⁸ л моль⁻¹ с⁻¹):



Дополнительное появление MV^{•+} на временах длиннее 10 мкс связано с взаимодействием MV²⁺ с органическим радикалом, возникающим при мономолекулярном распаде радикального комплекса (реакция (4)). Следует отметить, что радикал MV^{•+} окисляется исходным комплексом [Fe^{III}AG]²⁺, на что указывает увеличение скорости гибели этого интермедиата при увеличении концентрации исходного комплекса (рис. 4б):



Оценки по измерению выхода MV^{•+} показывают, что общее количество органических радикалов, возникших в первичном фотохимическом акте, составляет не более 2% от числа исчезнувших исходных комплексов. Таким образом, канал фотолиза (1), рассматриваемый в литературе как основной [1–

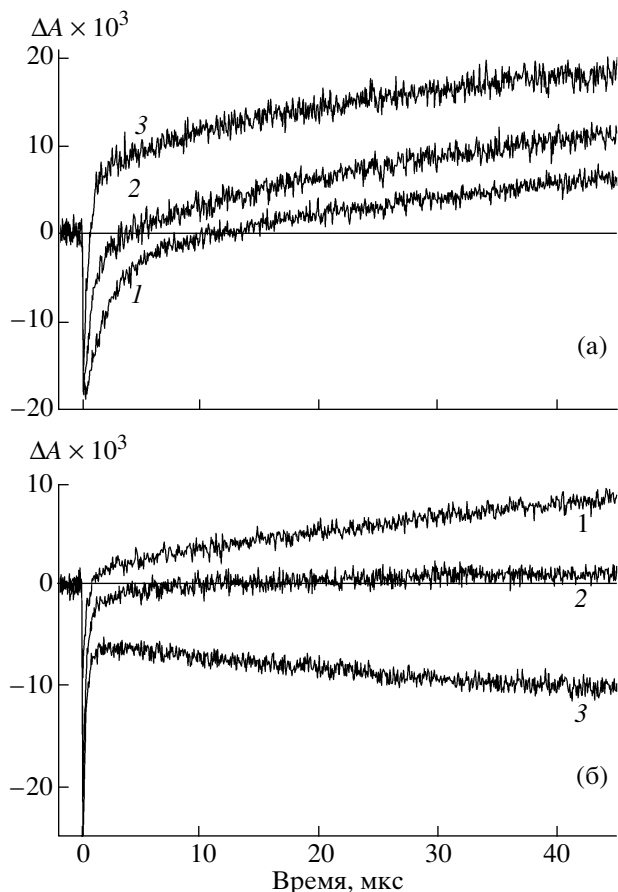


Рис. 4. а – Кинетические кривые на 396 нм при начальной концентрации MV^{2+} , равной 1.8×10^{-5} (1), 5.5×10^{-5} (2) и 1.1×10^{-4} (3) моль/л соответственно. $[Fe^{III}AG]^{2+} = 2.9 \times 10^{-4}$ моль/л, pH 3. б – Кинетические кривые на 396 нм при начальной концентрации $[Fe^{III}AG]^{2+}$, равной 1.7×10^{-4} (1), 3.8×10^{-4} (2) и 6.4×10^{-4} (3) моль/л соответственно. $MV^{2+} = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH 3.

5], для данного комплекса (как и для ряда комплексов со структурно схожими лигандами [11–13]) является побочным. Основной первичный процесс связан с образованием радикального комплекса $[Fe^{II} \dots \cdot OOC-C(O)H]^{2+}$

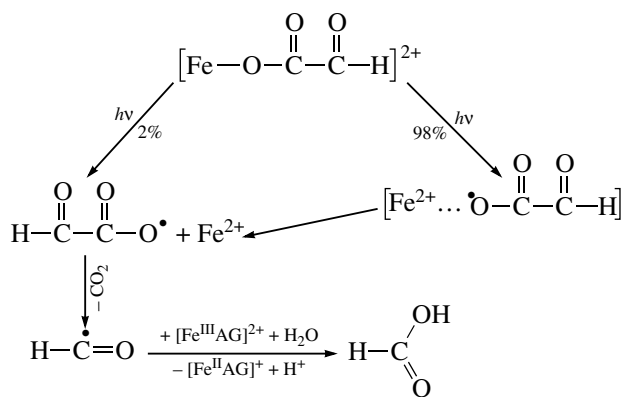


Схема 2.

в реакции (3). Общая схема фотолиза комплекса $[Fe^{III}AG]^{2+}$ представлена на схеме 2.

Таким образом, можно заключить, что радикальные комплексы являются основным первичным интермедиатом в фотохимии многих природных карбоксилатных комплексов Fe(III). Эти данные представляют несомненный экологический интерес, так как позволяют по-новому взглянуть на наши представления о фотопревращениях в природной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00313, 09-03-00330, 08-03-92205-ГФЕН, 08-03-90102-Мол, 08-03-90425-Укр), национального научного фонда КНР (грант № 40503016) и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2006–2008 гг. (грант № 4.16).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faust B.S., Zepp R.G. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 2517.
2. Zuo Y., Hoigne J. // Atmos. Environ. V. 28. № 7. P. 1231.
3. Abrahamson H.B., Rezvani A.B., Brushmiller J.G. // Inorg. Chim. Acta. 1994. V. 266. P. 117.
4. Shima J., Mikanova J. // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 160. P. 161.
5. Feng W., Nansheng D. // Chemosphere. 2000. V. 41. № 8. P. 1137.
6. Parker C.A., Hatchard C.G. // Nature. 1955. V. 176. P. 41.
7. Nadochenko V., Kiwi J. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 99. P. 145.
8. Hilborn J.W., Pincock J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 2683.
9. Natarajan P., Endicott J.F. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 2049.
10. Kocot P., Szacilowski K., Stasicka Z.J. // Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. V. 188. P. 128.
11. Бу Ф., Денг Н., Глебов Е.М., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 866.
12. Pozdnyakov I.P., Kel O.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Bazhin N.M. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 8316.
13. Глебов Е.М., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Бундуки Е., Чанг С., Бу Ф., Денг Н. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 32.
14. Prasad D.R., Hoffman M.Z., Mulazzani Q.G., Rodgers M.A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5135.
15. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Pages S., Vauthey E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 181. № 1. P. 37.
16. Mulazzani Q.G., D'Angelantonio M., Venturi M., Hoffman M.Z., Rodgers M.A.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5347.
17. Mulazzani Q.G., Venturi M., Hoffman M.Z. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 722.
18. Togashi D.M., Costa S.M.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1150.