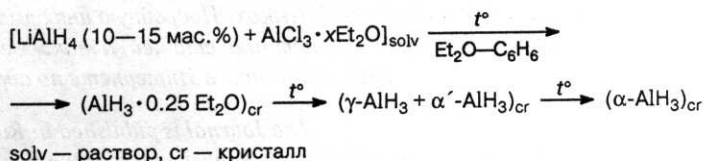


Несольватированный гидрид алюминия. Кристаллизация из эфир-бензольных растворов

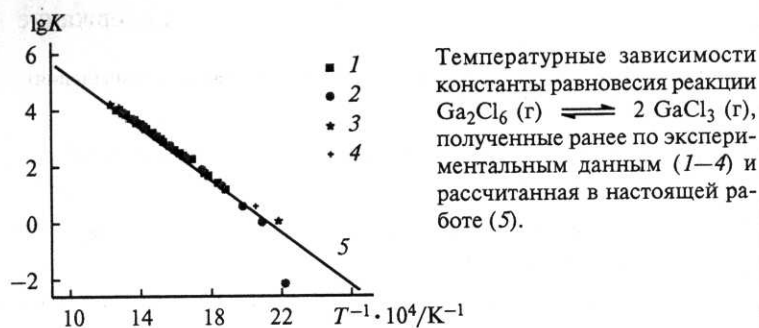
Б. М. Булычев, В. Н. Вербейский,
А. И. Сизов, Т. М. Звукова, В. К. Генчель,
В. Н. Фокин



Изв. АН, Сер. хим., 2007, № 7, 1259

Термодинамика парообразования трихлорида галлия

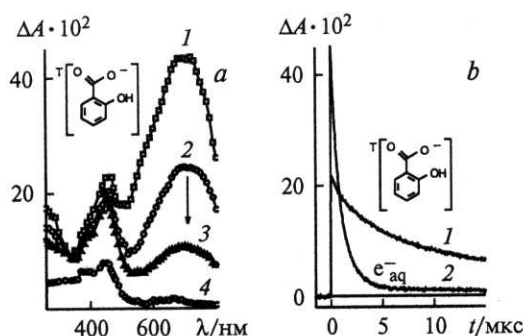
Т. П. Чусова, Л. Н. Зеленина,
Ю. Г. Стенин, З. И. Семенова, В. А. Титов



Изв. АН, Сер. хим., 2007, № 7, 1266

Фотохимия аниона салициловой кислоты в водном растворе

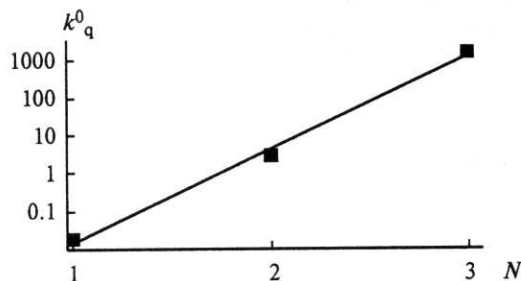
И. П. Поздняков, Ю. А. Соседова,
В. Ф. Плюснин, В. П. Гривин,
Н. М. Бажин



Изв. АН, Сер. хим., 2007, № 7, 1270

Исследование кинетики реакций гидратированного электрона с анионами фосфата методом лазерного фотолиза

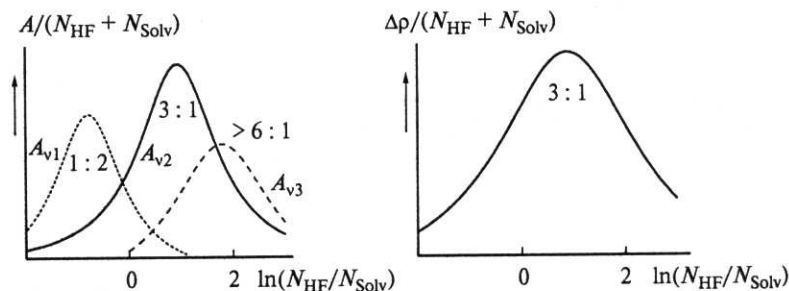
П. П. Левин, О. Н. Бржевская,
О. С. Неделина



Изв. АН, Сер. хим., 2007, № 7, 1277

Состав гетероассоциатов, образующихся в двойных жидких системах HF—пиридин и HF—формамид

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова,
В. Ф. Суховерхов, И. В. Быков



Изв. АН, Сер. хим., 2007, № 7, 1281

Фотохимия аниона салициловой кислоты в водном растворе

И. П. Поздняков,* Ю. А. Соседова, В. Ф. Плюснин, В. П. Гривин, Н. М. Бажин

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

Факс: (383) 330 7350. E-mail: pozdnyak@ns.kinetics.nsc.ru

С помощью методов оптической спектроскопии, флуоресценции и наносекундного лазерного импульсного фотолиза (XeCl-лазер, 308 нм) исследована фотохимия аниона салициловой кислоты (HSA^-) в водных растворах. Возбуждение приводит к появлению триплетного состояния HSA^- , радикала $\text{HSA}^\bullet$ и гидратированного электрона. Последние две частицы образуются предположительно в результате поглощения второго кванта света возбужденным синглетным состоянием аниона. В нейтральной среде основными каналом гибели триплетного состояния HSA^- является триплет-триплетная (T—T) аннигиляция. Радикал $\text{HSA}^\bullet$ исчезает в реакции рекомбинации, а гидратированный электрон реагирует в основном с анионом HSA^- .

Ключевые слова: салициловая кислота, импульсный фотолиз, триплет-триплетное поглощение, двухквантовые процессы, гидратированный электрон.

Органические карбоновые кислоты представляют собой один из классов соединений, содержащихся в природных водах¹. Эти кислоты способны к образованию комплексов с переходными металлами (в том числе Fe^{III}), фотохимия которых может вносить существенный вклад в баланс органических соединений в водных системах^{2–9}. Ароматические карбоновые кислоты имеют собственные интенсивные полосы поглощения в УФ-диапазоне спектра и могут подвергаться фотохимическим превращениям под действием солнечного излучения в некоординированном состоянии.

Салициловая кислота (H_2SA) и ее производные относятся к структурным компонентам гуминовых веществ¹⁰ и могут служить модельными соединениями, которые демонстрируют фотохимические свойства природных оксикислот. Известно, что производные H_2SA люминесцируют в синей области спектра^{11–15}, однако фотохимические свойства этих молекул изучены мало. Только недавно опубликована работа¹², в которой с помощью лазерного импульсного фотолиза зарегистрированы спектры триплет-триплетного поглощения ряда производных H_2SA в органических растворителях. В наших предыдущих работах^{16,17} была исследована фотохимия 5-сульфосалициловой кислоты (H_3SSA) в нейтральных водных растворах. В этих условиях основной формой H_3SSA являлся дианион (HSSA^{2-}). Возбуждение (XeCl-лазер, 308 нм) HSSA^{2-} приводит к образованию триплетного состояния дианиона, гидратированного электрона (e_{aq}^-) и анион-радикала $\text{HSSA}^{\bullet-}$. Две последние частицы появляются в результате двухквантовых процессов.

В настоящей работе в рамках программы исследования фотопревращений органических соединений в природной воде изучены фотохимические свойства

моноаниона салициловой кислоты (HSA^-). Данная частица является основной фотоактивной формой кислоты в диапазоне pH, характерном для природной воды. Большое внимание уделено определению спектральных и кинетических характеристик первичных промежуточных состояний и частиц, возникающих при фотовозбуждении HSA^- .

Экспериментальная часть

Салицилат натрия ($\geq 99.5\%$, «Fluka») применяли без дополнительной очистки. Растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Если не оговорено особо, все опыты проводили с обескислороженными образцами в кювете с длиной оптического пути 1 см при температуре 298 К. Для удаления кислорода растворы барботировали аргоном.

Использовали установку лазерного импульсного фотолиза с возбуждением эксимерным XeCl-лазером (308 нм), длительность импульса 15 нс, площадь засветки 0.14 см², энергия импульса до 25 мДж.¹⁶ Оптические спектры регистрировали на спектрофотометре «Hewlett Packard HP 8453». Спектры ЯМР получали на спектрометре «Bruker DPX-200» (200 МГц). Значения pH образцов измеряли с помощью pH-метра Анион-4100.

Спектры флуоресценции обескислороженных растворов регистрировали на спектрофлуориметре «Varian CARY Eclipse» в кювете с длиной оптического пути 1 см. Спектры корректировали¹⁸ на спектральную чувствительность прибора с использованием бисульфата хинина в 1 M H_2SO_4 в качестве стандарта. Квантовый выход люминесценции растворов H_2SA определяли по описанной ранее методике¹⁹ (стандарт — раствор бисульфата хинина в 1 M H_2SO_4); $\phi = 0.546$. Для определения энергии лазерного импульса применяли триплет-триплетное поглощение антрацена в бензоле (полоса с максимумом $\lambda = 431$ нм, коэффициент поглощения $\epsilon = 4.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, квантовый выход образования $\phi = 0.53$)²⁰. Кинетические кривые рассчитывали с помощью специально разработанной про-

граммы с использованием метода Рунге—Кутты четвертого порядка.

Обсуждение полученных результатов

Спектроскопия водных растворов салициловой кислоты. Салициловая кислота имеет два подвижных протона (H_2SA) — pK_a групп $COOH$ и OH равно 3.0 и 13.4 соответственно²¹. Таким образом, в широком диапазоне pH (4—12) основной формой кислоты в водных растворах является моноанион HSA^- . Спектры поглощения и люминесценции этой частицы представлены на рисунке 1. Присутствие в спектре длинноволновой полосы поглощения с максимумом в районе 300 нм ($\epsilon \approx 3.5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹)^{22,23}, которая отвечает $\pi-\pi^*$ -переходу²⁴, характерно для всех форм H_2SA . Наблюдаемый большой стоксовый сдвиг люминесценции HSA^- (~ 9300 см⁻¹) характерен для производных салициловой кислоты и связан с внутримолекулярным переносом протона с гидроксильной на карбоксильную группу и образованием таутомерных (или цвиттер-ионных) форм этих соединений в возбужденном S_1 -состоянии^{11–15}. Квантовый выход люминесценции HSA^- составляет $\phi_{lum} = 0.34 \pm 0.04$, что позволяет по известному времени жизни флуоресценции моноаниона ($\tau_f = 4.2$ нс)¹⁵ рассчитать константу скорости излучательного процесса из S_1 -состояния ($k_{lum} = \phi_{lum}/\tau_f = (8.1 \pm 0.9) \cdot 10^7$ с⁻¹).

Лазерный импульсный фотолиз водных растворов HSA^- . При возбуждении лазерным импульсом (308 нм) обескислороженных водных растворов HSA^- появляется промежуточное поглощение, состоящее из двух полос с максимумами при 455 и 720 нм (рис. 2, а), которые исчезают с существенно различающимися скоростями (рис. 2, б), что указывает на формирова-

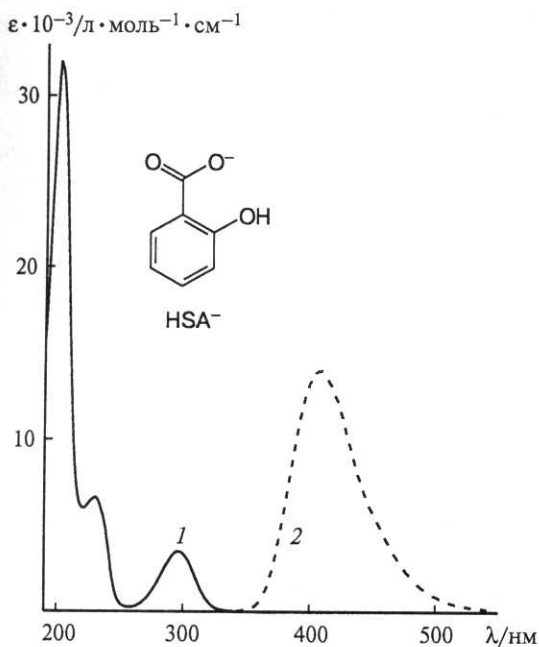


Рис. 1. Оптические спектры поглощения (1) и люминесценции (2) аниона салициловой кислоты HSA^- в водных растворах при pH = 7.

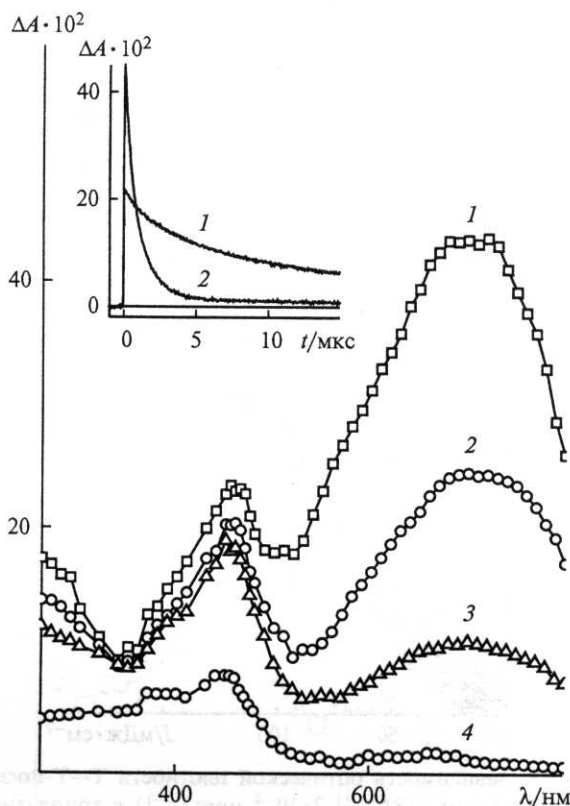


Рис. 2. Спектры промежуточного поглощения при импульсном фотолизе водных растворов HSA^- ($1.7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹) в отсутствие кислорода при pH = 7 через 0 (1), 0.4 (2), 1.2 (3) и 10 мкс (4) после лазерного импульса. На врезке — кинетические кривые при 455 (1) и 720 нм (2).

ние нескольких промежуточных частиц после лазерного импульса. Время жизни полосы при 455 нм значительно уменьшается в присутствии кислорода или акцептора триплетной энергии — 2,2'-дипиридила, что свидетельствует о ее принадлежности к поглощению HSA^- из триплетного T_1 -состояния ($^3HSA^-$). Известно¹², что полоса триплет-триплетного поглощения нейтральной формы салициловой кислоты (H_2SA) в циклогексане имеет максимум при 440 нм. Сдвиг на 15 нм связан с изменением формы кислоты (нейтральная форма H_2SA и моноанион HSA^-) и другим типом растворителя (вода и органический растворитель). Из работ по импульсному радиолизу^{25–27} известно, что широкая полоса с максимумом при 720 нм отвечает поглощению гидратированного электрона ($\epsilon^{720} = 1.85 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹).

Зависимость триплет-триплетного поглощения HSA^- и поглощения ϵ_{aq}^- от интенсивности лазерного импульса представлена на рисунке 3. Т—Т-Поглощение (455 нм) линейно возрастает при небольшой интенсивности и начинает приближаться к насыщению при интенсивности >100 мДж·см⁻². Тангенс угла наклона на начальном участке зависимости выхода $^3HSA^-$ от интенсивности лазерного импульса (см. рис. 3) определяет величину $\phi(T_1) \cdot \epsilon_T^{455} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, где ϵ_T^{455} — коэффициент поглощения триплетного состояния $^3HSA^-$ при

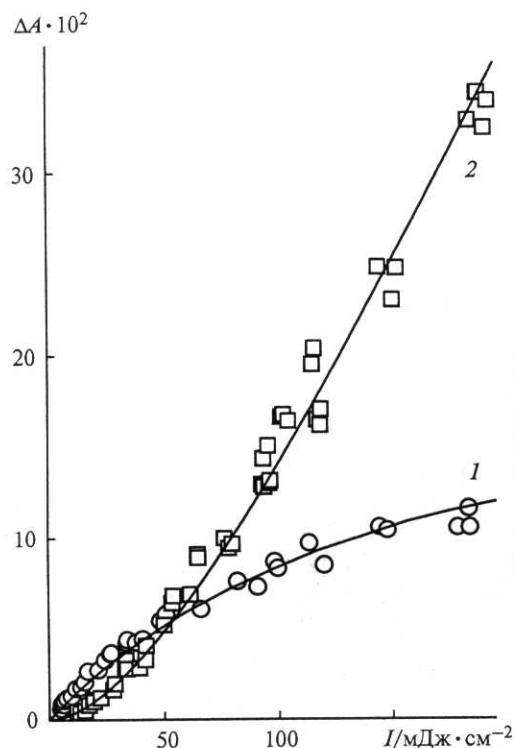


Рис. 3. Зависимость оптической плотности Т—Т-поглощения аниона HSA^- ($1.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) в триплетном состоянии (1, 455 нм) и поглощения гидратированного электрона (2, 720 нм) от интенсивности лазерного импульса при pH = 7.

455 нм. Поглощение при 720 нм мало при небольших интенсивностях лазерного импульса и начинает существенно возрастать в области >30 мДж $\cdot$ см $^{-2}$, что указывает на двухквантовый процесс появления гидратированного электрона. Квантовый выход e_{aq}^- при интенсивности лазерного импульса 200 мДж $\cdot$ см $^{-2}$ составляет $\sim 8\%$ от числа всех поглощенных квантов.

В присутствии кислорода в водных растворах e_{aq}^- и $^3\text{HSA}^-$ быстро исчезают с характерными временами 50 и 200 нс соответственно. Эти условия позволяют зарегистрировать еще один, более долгоживущий интермедиат, оптический спектр которого состоит из двух полос поглощения с максимумами при 390 и 365 нм (рис. 4). Кинетика исчезновения этого поглощения представлена на врезке рисунка 4. Амплитуда поглощения при 390 нм (ΔA^{390}) квадратично зависит от интенсивности лазерного импульса и линейно — от величины поглощения гидратированного электрона при 720 нм (ΔA^{720}) (рис. 5). Эти данные указывают на то, что долгоживущий интермедиат появляется в двухквантовом процессе вместе с электроном.

В наших предыдущих работах^{16,17} при изучении фотохимии дианиона сульфосалициловой кислоты (HSSA^{2-}) было показано, что двухквантовая фотоионизация HSSA^{2-} происходит при поглощении второго кванта возбужденным синглетным (S_1) состоянием дианиона с образованием пары гидратированный электрон—анион-радикал $\text{HSSA}^{\cdot-}$. Можно предположить, что и в случае аниона салициловой кислоты фотоионизация происходит из S_1 -состояния

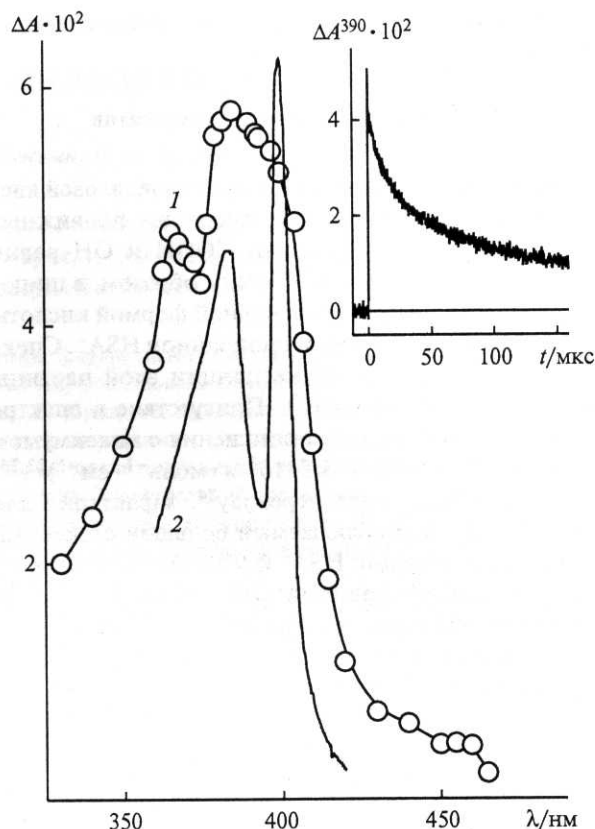


Рис. 4. Спектр промежуточного состояния радикала $\text{HSA}^\cdot$ через 2 мкс после лазерного импульса (1) для насыщенных кислородом ($[\text{O}_2] \sim 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) водных растворов HSA^- ($1.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH = 10.0) и оптический спектр феноксильного радикала²⁸ (2). На врезке — кинетическая кривая при 390 нм.

HSA^- с появлением гидратированного электрона и радикала $\text{HSA}^\cdot$. Эта частица относится к радикалам

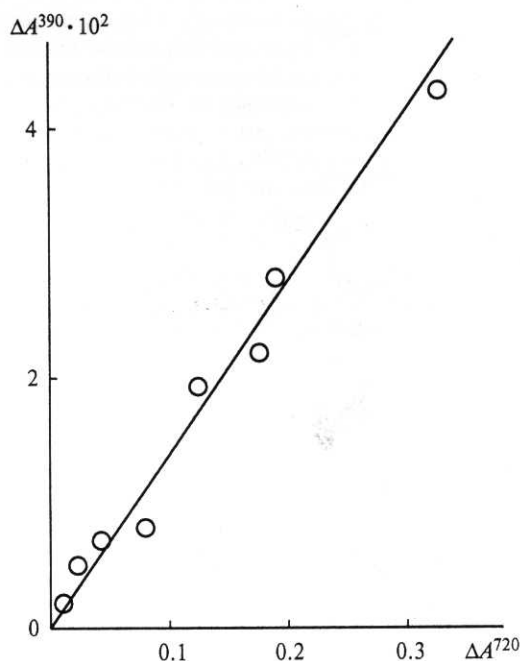


Рис. 5. Зависимость поглощения радикала $\text{HSA}^\cdot$ (ΔA^{390}) от начального поглощения гидратированного электрона (ΔA^{720}) ($[\text{HSA}^-] = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH = 10).

феноксильного типа и может иметь полосы поглощения в области 370–420 нм,^{28–30} что хорошо согласуется с наблюдаемыми максимумами поглощения долгоживущего интермедиата. На рисунке 4 для сравнения представлен спектр феноксильного радикала $C_6H_5O^\bullet$ (см. лит.²⁸). Линейная зависимость ΔA^{390} от ΔA^{720} (см. рис. 5) позволяет по известному коэффициенту поглощения гидратированного электрона определить этот параметр для радикала $HSA^\bullet$ — $\epsilon^{390} = (2.5 \pm 0.3) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для феноксильных радикалов коэффициенты поглощения расположены в близком интервале. Так, например, для радикала $C_6H_5O^\bullet$ полоса поглощения с максимумом при 400 нм имеет коэффициент экстинкции $\epsilon^{400} = 2.2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.²⁸

Коэффициент поглощения триплетного состояния HSA^- . Для определения коэффициента поглощения из триплетного состояния HSA^- (ϵ_T^{455}) использован метод триплет-триплетного переноса энергии. В качестве акцептора энергии применяли 2,2'-дипиридил (DP), который имеет полосу Т–Т-поглощения с максимумом при 350 нм и коэффициентом поглощения $1.8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.³¹

В водном растворе аниона HSA^- с добавками 2,2'-дипиридила после лазерного импульса появляется полоса Т–Т-поглощения HSA^- (455 нм). Она быстро трансформируется в новую полосу поглощения с максимумом при 350 нм (рис. 6), которая принадлежит триплетному состоянию DP (3DP). Кинетические кривые изменения поглощения при 455 и 350 нм показаны на врезке рисунка 6. Наблюдаемая константа скорости исчезновения Т–Т-поглощения HSA^- (k_{app}^{455}) растет с увеличением концентрации дипиридила, что подтверждает существование процесса переноса энергии. При небольших интенсивностях лазерного импульса (и небольших начальных концентрациях триплета $^3HSA^-$) для описания экспериментальных кинетических кривых и определения величины ϵ_T^{455} можно использовать следующую кинетическую схему:



Константа k_1 определена из зависимости k_{app}^{455} от концентрации DP (рис. 7). Линейная зависимость величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, от концентрации DP приводит к величине $k_1 = (4.9 \pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости $k_2 = (8.1 \pm 1.0) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $k_3 = (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ были измерены в работе¹⁶. В реакции триплет-триплетной аннигиляции (3) вновь появляется синглетное возбужденное S_1 -состояние DP, поэтому для расчета

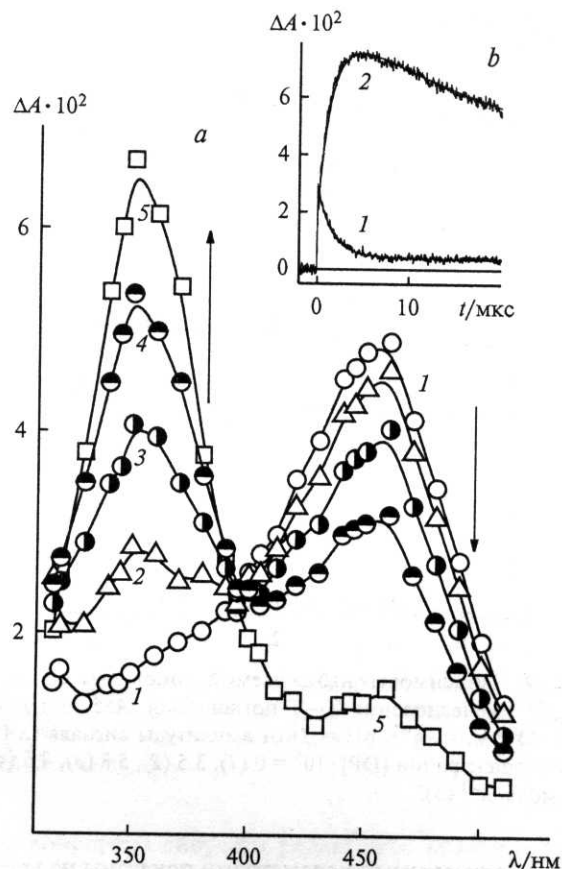


Рис. 6. Спектры промежуточного состояния (а) при импульсном фотолизе водного раствора HSA^- ($1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и 2,2'-дипиридила ($2.4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) (рН = 7) через 0 (1), 0.8 (2), 2 (3), 4 (4) и 14 мкс (5) после лазерного импульса. На врезке (b) — кинетические кривые изменения поглощения при 455 (1) и 350 нм (2); гладкие линии — расчет кинетических кривых по реакциям (1)–(4) с параметрами, указанными в тексте.

кинетических кривых необходимо знать величину квантового выхода триплета 3DP , которая также измерена в работе¹⁶ и равна $\phi(^3DP) = 0.29 \pm 0.02$.

Для определения ϵ_T^{455} полосы Т–Т-поглощения HSA^- проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных кинетических кривых при 350 и 455 нм, полученных при разных начальных концентрациях дипиридила и варьировании интенсивности лазерного импульса. Для расчета кинетических кривых решали систему дифференциальных уравнений для набора реакций (1)–(4). В качестве фиксированных параметров использовали константы k_1 , k_2 , k_3 и отношение коэффициентов экстинкции при 350 и 455 нм для полос Т–Т-поглощения DP и HSA^- ($\epsilon_{DP}^{455} / \epsilon_{DP}^{350} = 0.05$ и $\epsilon_T^{455} / \epsilon_T^{350} = 3.2$). Последние параметры определены из отношения амплитуд сигналов при соответствующих длинах волн при импульсном фотолизе отдельно измеренных растворов DP и HSA^- . Единственным варьируемым параметром был коэффициент Т–Т-поглощения HSA^- при 455 нм (ϵ_T^{455}). Полученное значение $\epsilon_T^{455} = (7 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ позволяет согласовать все рассчитанные и экспериментальные кинетические кривые. Рассчитанные кинетические кривые

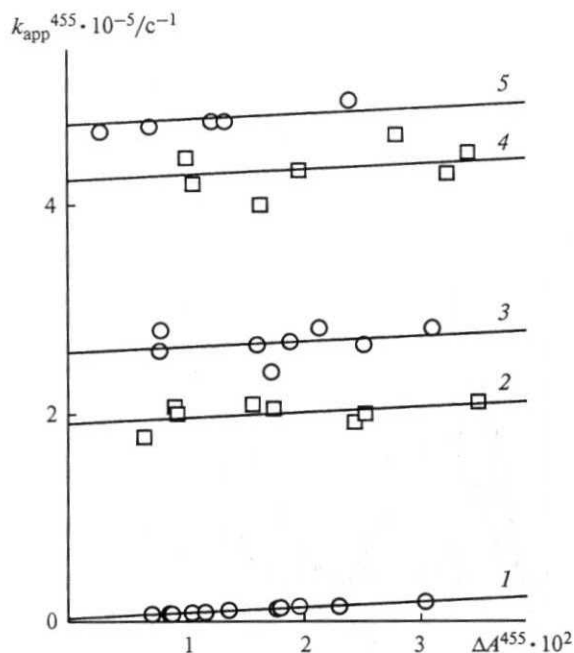


Рис. 7. Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{app}^{455}) исчезновения Т-Т-поглощения (455 нм) HSA^- ($1.0 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, pH = 7) от амплитуды сигнала (ΔA^{455}) при концентрации $[DP] \cdot 10^5 = 0$ (1), 3.5 (2), 5.3 (3), 8.6 (4) и 9.9 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5).

вые с полученными параметрами показаны на врезке рисунка 6 гладкими линиями.

Определенное выше произведение $\phi(T_1) \cdot \epsilon_T^{455} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^3$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ и найденный коэффициент экстинкции позволили рассчитать квантовый выход триплетного состояния HSA^- ($\phi(T_1) = 0.16 \pm 0.04$). Известное время жизни S_1 -состояния (4.2 нс) и величины квантовых выходов $^3HSA^-$ и флуоресценции дают возможность рассчитать константы скорости интеркомбинационной конверсии ($k_{isc} = (3.7 \pm 0.9) \cdot 10^7$ с $^{-1}$) и безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ ($k_{nr} = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^8$ с $^{-1}$).

Определение фотофизических параметров аниона HSA^- позволило рассчитать выход триплетного состояния и гидратированного электрона к концу лазерного импульса и оценить коэффициент поглощения возбужденного S_1 -состояния ($\epsilon_{S_1}^{308}$) при длине волны лазерного излучения (308 нм), которое поглощает второй квант. С учетом гауссовой формы лазерного импульса (ширина 15 нс) и поглощения триплетного состояния при 308 нм параметр $\phi(e_{aq}^-) \cdot \epsilon_{S_1}^{308} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ хорошо описывает зависимость выходов $^3HSA^-$ и e_{aq}^- от интенсивности лазерного импульса (см. рис. 3, сплошные линии). Величина $\phi(e_{aq}^-)$ — квантовый выход гидратированного электрона из S_N -состояния, в которое анион попадает после поглощения второго кванта^{16,17}.

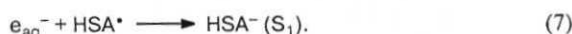
Реакции исчезновения e_{aq}^- , T_1 -состояния HSA^- и радикала $HSA^\bullet$. Гидратированный электрон e_{aq}^- . Наблюдаемая константа скорости исчезновения гидратированного электрона (k_{app}^{720}), полученная при обработке кинетических кривых окончания поглощения электрона (720 нм) в растворах, не содержащих

кислорода, зависит от начальной величины поглощения e_{aq}^- и концентрации HSA^- (рис. 8). Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат прямыми на рисунке 8, линейно зависит от концентрации HSA^- и соответствует реакции захвата электрона анионом



Константа скорости $k_5 = (4.6 \pm 0.2) \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ с учетом одинаковых зарядов реагирующих частиц близка к диффузионной константе скорости. В работе³² по импульсному радиолитическому водным растворам салицилата натрия приведена константа скорости $k_5 \approx 10^{10}$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, что близко к найденной нами величине.

Наклон прямых $k_{app}^{720} \propto \Delta A^{720}$ (см. рис. 8) определяется реакциями второго порядка



Обработка кинетических кривых для растворов с разной концентрацией HSA^- позволила получить суммарную константу скорости $k_6 + k_7 = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Из экспериментов по импульсному радиолитическому водным³³ известно, что $k_6 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Таким образом, константа скорости реакции захвата электрона радикалом $HSA^\bullet$ равна $k_7 \approx (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, что также близко к диффузионному пределу для водных растворов.

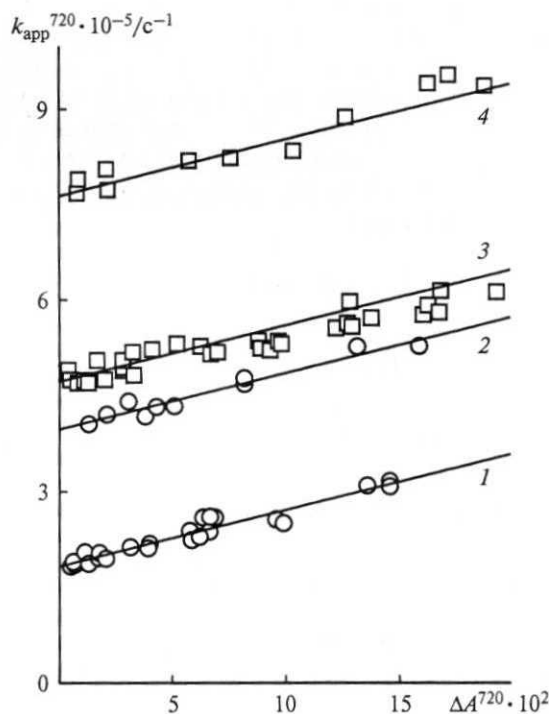
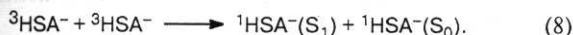


Рис. 8. Зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения поглощения гидратированного электрона при 720 нм (k_{app}^{720}) от начальной амплитуды сигнала (ΔA^{720}) при концентрации $[HSA^-] \cdot 10^5 = 3.4$ (1), 7.8 (2), 11 (3) и 15.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (4).

T_1 -Состояние HSA^- . Время жизни триплетного состояния аниона HSA^- в присутствии кислорода ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) составляет ~ 1 мкс (реакция псевдопервого порядка с избытком концентрации O_2). Таким образом, константа тушения триплетного состояния HSA^- кислородом ($k_{O_2} \approx 5 \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) близка к диффузионной константе скорости в воде. В растворах, не содержащих кислорода, время жизни триплета HSA^- существенно увеличивается, и он начинает исчезать по реакции второго порядка, которая является процессом Т—Т-аннигиляции



В данном случае наблюдаемая константа скорости (k_{app}^{455}) исчезновения Т—Т-поглощения линейно зависит от начальной концентрации триплета (см. рис. 7, точки на прямой 1). В результате аннигиляции возникает анион HSA^- в возбужденном S_1 -состоянии, способном вновь конвертироваться в триплетное состояние. С учетом указанного эффекта наклон (Δ) прямой 1 на рисунке 7 равен

$$\Delta = 2k_8(1 - \phi(T_1)/2). \quad (9)$$

Квантовый выход триплета $\phi(T_1)$ определен выше, поэтому эти данные позволяют получить значение константы $2k_8 = (3.9 \pm 0.5) \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат ($\sim 3 \cdot 10^3$ с $^{-1}$), соответствует тушению триплета $^3HSA^-$ остаточным кислородом ($\leq 2 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) или другими неконтролируемыми примесями.

Радикал $HSA^\bullet$. Известно, что феноксильные радикалы исчезают преимущественно за счет реакции рекомбинации^{34–36}. Действительно, кинетика исчезновения поглощения радикала $HSA^\bullet$ (390 нм) хорошо описывается законом второго порядка. Линейная зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{app}^{390}) от амплитуды поглощения (рис. 9) позволяет определить константу скорости рекомбинации радикалов $HSA^\bullet$, $2k_{rec} = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^9$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Кинетику исчезновения радикала определяли в растворах, которые продували кислородом (для ускорения исчезновения поглощения гидратированного электрона и триплета $^3HSA^-$), поэтому отсекаемый отрезок на оси ординат (см. рис. 9) отвечает, скорее всего, реакции $HSA^\bullet$ с кислородом. В насыщенных кислородом водных растворах $[O_2] \approx 1.25 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$,³⁷ что позволяет по величине этого отрезка оценить константу скорости $k_{O_2} \approx 2 \cdot 10^6$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Низкие константы скорости реакции с кислородом характерны для феноксильных радикалов^{36,38}.

Таким образом, методом лазерного импульсного фотолиза зарегистрирована полоса триплет-триплетного поглощения ($\lambda_{max} = 455$ нм) аниона салициловой кислоты в водных растворах. С использованием триплет-триплетной передачи энергии на 2,2'-дипиридил определен коэффициент поглощения этой полосы. Показано, что при больших интенсивностях лазерного импульса происходит образование гидратированного электрона и радикала $HSA^\bullet$. Определе-

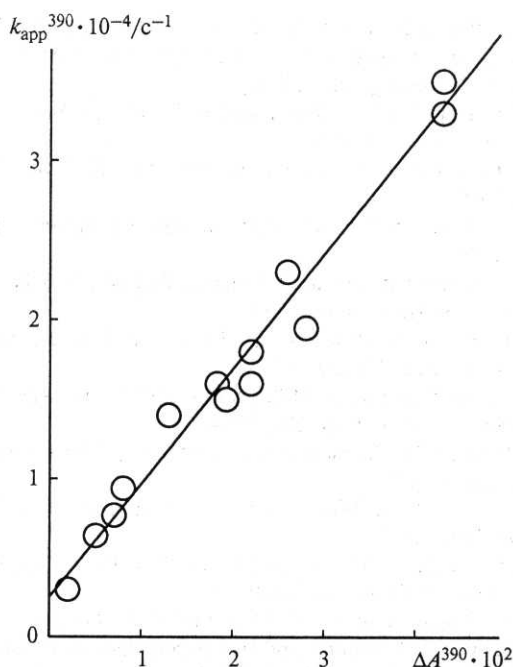


Рис. 9. Зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения поглощения радикала $HSA^\bullet$ при 390 нм (k_{app}^{390}) от амплитуды сигнала (ΔA^{390}) при $[HSA^-] = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

ны константы скорости релаксации возбужденного S_1 -состояния, квантовые выходы триплетного состояния и электрона. В нейтральной среде основными каналами исчезновения триплетного состояния HSA^- , радикала $HSA^\bullet$ и гидратированного электрона являются Т—Т-аннигиляция, рекомбинация и захват анионом соответственно. Наносекундный лазерный импульсный фотолиз HSA^- в водных растворах может быть удобным источником гидратированного электрона с высоким квантовым выходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32474, № 06-03-32110, № 06-03-90890-Mol и № 05-03-39007-GFEN), Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.444.11.7231) и Программы комплексных интеграционных проектов Сибирского отделения Российской академии наук СО РАН-2006 (гранты № 4.16 и 77).

Список литературы

1. E. M. Thurman, *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Ed. M. Nijhoff, Dr W. Junk Publisher, Kluwer Acad. Publ. Group, Dordrecht—Boston—Lancaster, 1985, 610 pp.
2. Y. Zuo and J. Hoigne, *Atmospheric Environment*, 1994, **28**, 1231.
3. W. Feng and D. Nansheng, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1137.
4. B. S. Faust and R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2517.
5. 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.

6. I. P. Pozdnyakov, Yu. A. Sosedova, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, E. M. Glebov, D. Yu. Vorobyev, and N. M. Bazhin, *Int. J. Photoenergy*, 2004, **6**, 89.
7. B. Voelker, F. M. M. Morel, and B. Sulzberger, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1004.
8. H. Gao and R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2940.
9. C. J. Miles and P. L. Brezonik, *Environ. Sci. Technol.*, 1981, **15**, 1089.
10. F. J. Stevenson, *Humus Chemistry*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, 1994, 512 pp.
11. J. L. Herek, S. Pedersen, L. Banares, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 9046.
12. H.-C. Ludemann, F. Hillenkamp, and R. W. Redmond, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 3884.
13. P. B. Bisht, M. Okamoto, and S. Hirayama, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 8850.
14. P. J. Kovi, C. L. Miller, and S. G. Schulman, *Anal. Chim. Acta*, 1972, **61**, 7.
15. H. C. Joshi, H. Mishra, and H. B. Tripathi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **105**, 15.
16. I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Yu. Vorobyev, A. I. Kruppa, and H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004, **162**, 153.
17. I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Yu. Vorobyev, N. M. Bazhin, and E. Vauthey, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **182**, 75.
18. E. Lippert, W. Nagele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger, and W. Voss, *Z. Anal. Chem.*, 1960, **170**, 1.
19. D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, 1988, **60**, 1107.
20. R. H. Compton, T. U. Gratton, and T. Morrow, *J. Photochem.*, 1980, **14**, 61.
21. L. G. Sillen and A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, Burlington House, 1964, 754 pp.
22. L. Láng, *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, Akademiai Kiado, Budapest, 1966, V. 1, p. 93.
23. H. V. Meek and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1512.
24. A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.*, 1998, **232**, 257.
25. А. К. Пикаев, С. А. Кабачи, И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, *Импульсный радиоллиз и его применение*, Атомиздат, Москва, 1980, 280 с.
26. S. O. Nielsen, B. D. Michael, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2482.
27. B. D. Michael, E. J. Hart, and K. H. Schmily, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 2802.
28. R. J. Field, N. V. Raghavan, and J. G. Drummer, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2443.
29. M. Sarakha, M. Bolte, and H. D. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **107**, 101.
30. G. Dobson and L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 708.
31. Y. P. Tsentalovich, O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya, and P. J. Hore, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5362.
32. C. B. Amphlett, C. E. Adams, and B. D. Michael, *Adv. Chem. Ser.*, 1968, **81**, 231.
33. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 559.
34. H.-J. Joschek and S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3273.
35. M. Ye and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1898.
36. F. Jin, J. Leitich, and C. von Sonntag, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 1583.
37. В. Е. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров, *Справочник по растворимости*, Изд-во АН СССР, Москва, 1962, Т. 1, № 1, с. 87.
38. T. N. Das, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 5954.

Поступила в редакцию 12 января 2007