

# СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Е.М. Глебов, И.П. Поздняков, В.П. Гривин, В.Ф. Плюснин, Н.М. Бажин, Е. Бундуки, Чанг Суй, Фенг Ву, Денг Наншенг

*Методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследованы первичные процессы в гомогенных и гетерогенных водных растворах. Доказано образование гидроксильного радикала при фотолизе суспензий железосодержащей глины (монтмориллонит KSF). Показано, что фотолитическим источником ОН-радикалов являются комплексы  $Fe(OH)^{2+}$ , находящиеся в объеме растворителя. Исследованы первичные фотопроцессы для комплексов  $Fe(III)$  с оксикислотами; винной, пировиноградной и глиоксалевой. Показано, что во всех случаях первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона в возбужденном светом комплексе с образованием радикальных комплексов. Для пирувата и глиоксалата  $Fe(III)$  обнаружены спектральные проявления этих комплексов. Определены константы скоростей реакций с участием радикальных продуктов фотолиза.*

## ВВЕДЕНИЕ

Фотохимические процессы с участием комплексов переходных металлов играют важную роль в процессах окисления загрязняющих веществ в природных водных системах [1, 2]. Особое значение имеет фотохимия комплексов  $Fe(III)$ . Фотоокисление органических примесей может происходить как в закомплексованном состоянии, так и в результате реакций примесных молекул со свободными радикалами, образующимися при фотолизе комплексов  $Fe(III)$  как с неорганическими [3] так и с органическими [4] лигандами.

Фотохимия комплексов  $Fe(III)$  в водных растворах интенсивно исследуется в последние два десятилетия [2-5]. При этом исторически механизмы фотолиза были предложены на основе анализа конечных продуктов фотохимических реакций [5-7]. Механизмы фотореакций, предложенные на основе анализа конечных продуктов, требуют экспериментального подтверждения регистрацией предполагаемых интермедиатов. В настоящее время существует экспериментальная возможность с помощью импульсных методов проследить всю цепочку фотохимических превращений – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов реакций. Примером реализации такого подхода является прямое доказательство образования гидроксильного радикала при фотолизе гидроксокомплекса  $Fe(III)$  [8, 9]. Однако эта программа реализована для весьма ограниченного количества комплексов переходных металлов. Для имеющих важное значение в фотохимии природных водных систем комплексов  $Fe(III)$  с алифатическими органи-

ческими кислотами [4, 5] информация о прямой регистрации первичных продуктов фотолиза практически отсутствует в литературе.

Целью данной работы является изучение первичных процессов в модельных системах, содержащих комплексы  $Fe(III)$ . В качестве объектов исследования выбраны суспензии железосодержащих глин и водные растворы комплексов  $Fe(III)$  с тремя оксикислотами – винной ( $[Fe(Tart)]^+$ ), пировиноградной ( $[Fe(Pyru)]^{2+}$ ) и глиоксалевой ( $[Fe(Gly)]^+$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления суспензий глины использовался монтмориллонит KSF (Sigma-Aldrich). Растворы комплексов  $Fe(III)$  с оксикислотами готовились из перхлората железа(III) (Aldrich). В качестве источника лигандов использовались винная кислота, пируват натрия и глиоксалат натрия (Aldrich). Источником дикаатионов метил виологена служил гидрат дихлорида метил виологена (Aldrich). Растворы готовились из деионизованной воды. При необходимости растворы продувались аргоном для удаления растворенного кислорода. Содержание  $Fe(III)$ ,  $Fe(II)$  и  $SO_4^{2-}$  в растворах определяли стандартными аналитическими методиками. Для расчета концентраций комплексов в растворах использовалась программа Visual MINTEQ [10] с известными константами равновесия.

УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies). Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились на ранее описанной [11] установке с возбуждением неодимовым лазером (длины волн возбужде-

## СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

ния 532, 355 и 266 нм, длительность импульса 5-6 нс, энергия в импульсе 1-20 мДж). Временное разрешение установки составляло несколько сотен наносекунд.

### ЛАЗЕРНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ КОМПЛЕКСА $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ В ГОМОГЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Комплекс  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  является основным компонентом кислых ( $\text{pH} \leq 3$ ) растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}(\text{III})$ . УФ-спектр комплекса представлен на рисунке 1.  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  - известный фотолитический источник  $\text{OH}$ -радикалов [7-9]. Гидроксильный радикал в природных водах окисляет любые органические примеси.

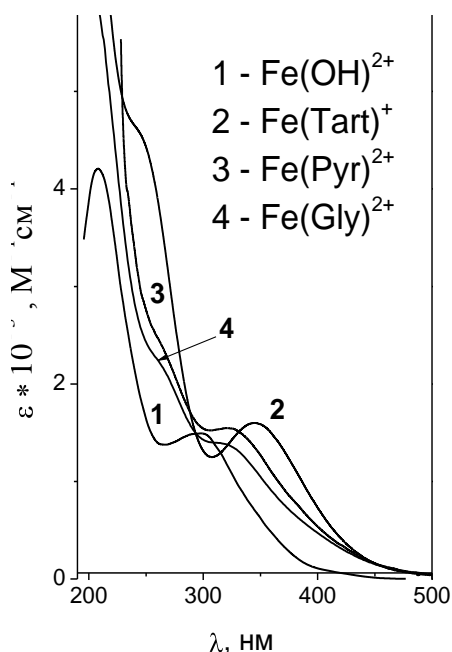


Рисунок 1. УФ-спектры комплексов  $\text{Fe}(\text{III})$

Регистрация гидроксильного радикала в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу сопряжена со значительными трудностями, поскольку эта частица имеет заметное поглощение только в дальней УФ области спектра, где ее спектр маскируется большим поглощением реагентов. Поэтому для обнаружения  $\text{OH}$ -радикала используются акцепторы - вещества, которые в реакции с ним дают интермедиаты с характерным большим поглощением. Идеальным универсальным акцептором радикалов при работе с комплексами железа(III) является дикатион метил виологена (далее  $\text{MV}^{2+}$  - рисунок 2). В реакции с  $\text{OH}$ -радикалом и радикалами-восстановителями  $\text{MV}^{2+}$  образует соответ-

ственно катион-радикалы  $\text{MV}^*(\text{OH})^{2+}$  [12] и  $\text{MV}^{*+}$  [13]. Оба этих радикала имеют характерные спектры поглощения, по появлению которых можно судить о частице-предшественнике.

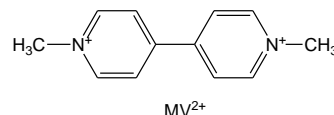


Рисунок 2. Дикатион метил виологена

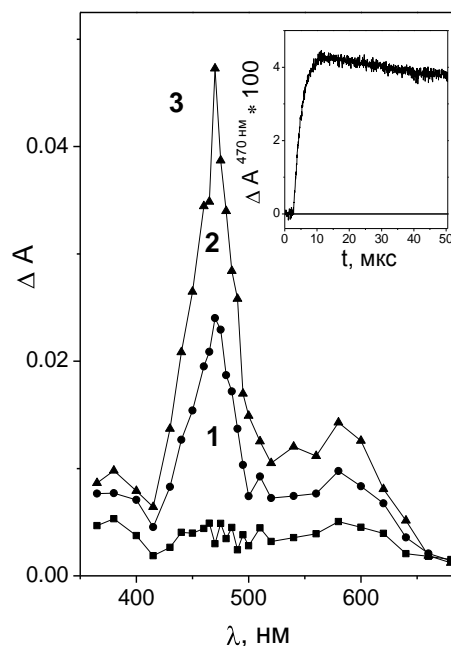
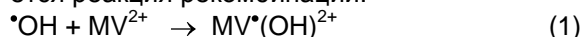


Рисунок 3. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) водного раствора ( $\text{pH} = 3,0$ )  $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$  ( $3,5 \times 10^{-4}$  M) в присутствии  $\text{MV}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-3}$  M). Толщина кюветы 1 см, раствор продут аргоном. Спектры промежуточного поглощения через 0,4, 2,0 и 10,0 мкс после лазерного импульса (кривые 1-3). На вставке - пример кинетической кривой (470 нм)

Образование катион-радикала  $\text{MV}^*(\text{OH})^{2+}$  при фотолизе системы ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{MV}^{2+}$ ) в гомогенном растворе продемонстрировано на рисунке 3. Спектр промежуточного поглощения соответствует известному из литературы спектру  $\text{MV}^*(\text{OH})^{2+}$  [12]. Константа образования катион-радикала в реакции (1), определенная по переднему фронту кинетических кривых, составляет  $(3,3 \pm 0,6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , что близко к литературному значению  $(2,5 \pm 0,2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [12]. Соответствие спектра промежуточного поглощения спектру  $\text{MV}^*(\text{OH})^{2+}$  и константы образования константе скорости реакции  $\text{OH}$ -радикала с  $\text{MV}^{2+}$  однозначно свидетельствуют о наличии в системе  $\text{OH}$ -радикала. Основным каналом гибели

ли радикалов  $MV^*(OH)^{2+}$ , по-видимому, является реакция рекомбинации.



Описанная методика обнаружения ОН-радикала может быть широко использована в экспериментах, моделирующих фотохимические процессы в природных водных системах.

### ОБРАЗОВАНИЕ ОН-РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ СУСПЕНЗИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Фотохимия железосодержащих глин играет важную роль в самоочищении природных водных систем [14]. Предполагалось [14], что механизм фотолитического окисления органических примесей с участием глин включает образование ОН-радикала, однако до недавнего времени это предположение не имело экспериментального подтверждения. Гурнис с соавторами [15] при фотолизе суспензий железосодержащих глин в присутствии спиновой ловушки зарегистрировали образование аддукта ловушки с ОН-радикалом. Метод спиновых ловушек, однако, не дает однозначную информацию о механизме реакций, поскольку конечные продукты могут образовываться различными способами.

Таблица 1

Основные компоненты глины монтмориллонит KSF (в процентах)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
49,1	16,3	22,3	4,8	4,3	2,3

Задача об образовании ОН-радикала при фотолизе суспензий глины была решена в данной работе методом лазерного импульсного фотолиза. В качестве модельного объекта исследования были взяты образцы железосодержащей глины монтмориллонит KSF. Состав этой глины приведены в таблице 1.

При растворении KSF в воде образуются суспензии с pH 3. При этом часть вещества экстрагируется в объем растворителя. Доля растворенного железа составляла около 8% от его количества в исходной глине. В процессе экстракции в растворе оказываются ионы как трехвалентного, так и двухвалентного железа, причем количество ионов Fe(II) на 30% превосходит количество ионов Fe(III). Основными формами существования Fe(III) в объеме растворителя в использовавшихся образцах были комплексы Fe(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (76%), Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> (10%) и Fe(OH)<sup>2+</sup> (10%). Fe(II) образует комплексы Fe<sub>aq</sub><sup>2+</sup> (51,5%) и FeSO<sub>4</sub>

(48,5%). УФ-спектр растворов глины практически совпадает со спектром комплекса Fe(OH)<sup>2+</sup>. Это объясняется тем, что спектры комплексов Fe(OH)<sup>2+</sup> и Fe(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> в области ближнего ультрафиолета практически идентичны [3].

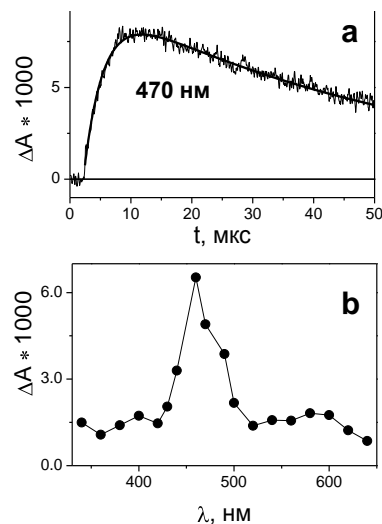


Рисунок 4. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) монтмориллонита KSF в H<sub>2</sub>O (10 мг/л, pH 3, кювета 1 см, обескислороженный раствор) в присутствии  $1 \times 10^{-3}$  М  $MV^{2+}$ . а – пример кинетической кривой; б – спектр промежуточного поглощения через 7,2 мкс после лазерного импульса

При лазерном импульсном фотолизе суспензий KSF в присутствии  $MV^{2+}$  зарегистрированы кинетические кривые и спектр промежуточного поглощения, представленные на рисунке 4. Спектр, как очевидно из сравнения с рисунком 3, принадлежит катион-радикалу  $MV^*(OH)^{2+}$ . Кинетические кривые хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной функцией. В предположении, что катион-радикал образуется в реакции (1), получаем константу скорости образования, равную  $(3,1 \pm 0,3) \times 10^8$  М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Это значение удовлетворительно согласуется как с константой, определенной при фотолизе Fe(OH)<sup>2+</sup> в гомогенном растворе, так и с литературным значением. Таким образом, возникновение ОН-радикала при фотолизе железосодержащей глины доказано прямым методом.

Совпадение констант скоростей образования ОН-радикала в гомогенном растворе и в суспензии указывает на то, что радикал образуется при фотолизе Fe(OH)<sup>2+</sup> в объеме растворителя. Это предположение было проверено в экспериментах с центрифугированными образцами. Удаление твердой фазы не

## СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) В МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

оказывало влияния на величину поглощения  $MV^*(OH)^{2+}$ . Следовательно, за образование  $OH$ -радикала действительно отвечают комплексы  $Fe(OH)^{2+}$ , экстрагированные из глины в раствор. Отметим, что при облучении в области 355 нм наличие в растворе сульфатных комплексов  $Fe(III)$  не оказывает влияния на фотолиз ввиду малости квантового выхода [3]. Комплексы  $Fe(II)$ , не поглощающие в области 355 нм, могут оказывать влияние только на гибель катион-радикалов.

### ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КОМПЛЕКСОВ $Fe(III)$ С ОКСИКИСЛОТАМИ

Структура исследованных в данной работе комплексов  $Fe(III)$  с оксикислотами (винной, пировиноградной и глиоксалевой) представлена на рисунке 5. УФ-спектры поглощения комплексов приведены на рисунке 1.

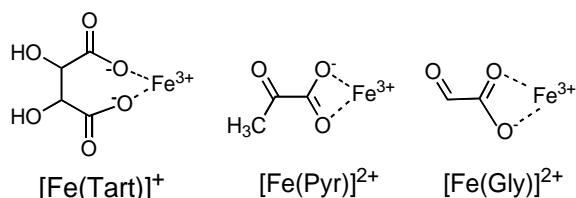
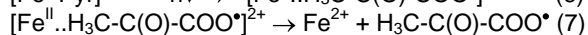
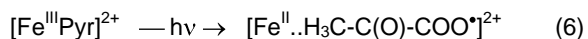
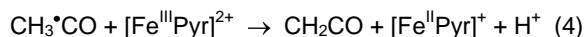
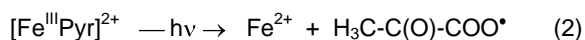


Рисунок 5. Комплексы  $Fe(III)$  с оксикислотами

Согласно литературным представлениям, первичным фотопроцессом для таких комплексов является внутрисферный перенос электрона в возбужденном светом комплексе с последующим выходом свободного радикала в объем растворителя [16].

Литературный механизм фотолиза на примере  $Fe(Pyru)^{2+}$  представлен реакциями (2-5). До последнего времени радикалы в таких системах не регистрировались.



Альтернативная возможность – фотохимическое образование относительно стабильного комплекса  $Fe(II)$  с радикалом и его последующая трансформация в конечный продукт – представлена реакциями (6,7). Лазерный импульсный фотолиз в присутствии  $MV^{2+}$  позволяет тестировать первичные процессы в фотохимии подобных систем.

Спектр промежуточного поглощения  $Fe(Pyru)^{2+}$  представлен на рисунке 6. Кинетические кривые во временном диапазоне 0-50 мкс являются ступенчатыми (рисунок 6b), спектр просветления совпадает со спектром исходного комплекса. В области 550-750 нм наблюдается слабое поглощение с характерным временем жизни 1 мс. При лазерном импульсном фотолизе  $[Fe^{III}Pyru]^{2+}$  в присутствии метил виологена наблюдается образование катион-радикалов  $MV^{*+}$  в реакции (8)

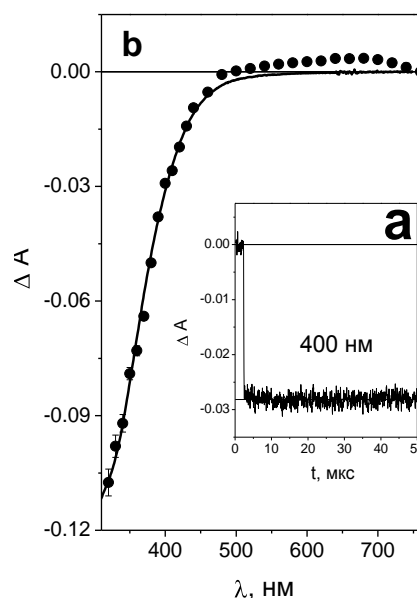
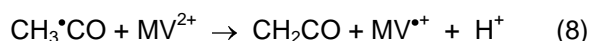


Рисунок 6. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса  $Fe(Pyru)^{2+}$  в  $H_2O$ .  $Fe(ClO_4)_3 - 5 \times 10^{-4}$  М,  $NaPyru - 1,5 \times 10^{-3}$  М, обескислороженные растворы,  $pH=3,0$ , кювета 1 см. **a** – кинетическая кривая; **b** – спектр промежуточного поглощения

Оценки показывают, что общее количество радикалов составляет не более 2% от числа исчезнувших исходных комплексов. Таким образом, канал фотолиза (2), рассматриваемый в литературе как основной [17], для данного комплекса является побочным. Основной первичный процесс, по-видимому, связан с образованием радикального комплекса  $[Fe^{II}\cdot H_3C-C(O)-COO^*]^{2+}$  в реакции (6). Поглощение в области 650 нм (рисунок 6) скорее всего принадлежит радикальному комплексу

Первичные процессы при фотолизе глиоксала  $Fe(III)$  те же, что и для структурно близкого пирувата. Выход свободного радикала в объем составляет не более 2% от количества исчезнувших комплексов  $Fe(Gly)^{2+}$ . После лазерного импульса возникает слабое

поглощение в области 600 нм, которое, вероятно, принадлежит радикальному комплексу  $[\text{Fe}^{\text{II}}\cdot\text{HC}(\text{O})\text{-COO}^*]^{2+}$ , являющемуся основным первичным продуктом фотолиза.

Картина первичных процессов для комплекса Fe(III) с винной кислотой отличается от случаев пирувата и глиоксалата. При лазерном импульсном фотолизе  $\text{Fe}(\text{Tart})^{2+}$  не образуется поглощения, которое можно было бы приписать радикальному комплексу. Вопрос о соотношении каналов (2) и (6) для тартрата остается открытым. Для его решения требуются дополнительные эксперименты.

Таким образом, данные по лазерному импульсному фотолизу комплексов Fe(III) с оксикислотами в присутствии метил виологена свидетельствуют о том, что:

- первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона в возбужденном светом комплексе;

- в ряде случаев стабилизация радикального комплекса доминирует над выходом свободного радикала в объем растворителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 06-03-32110, 08-03-00313, 08-03-90102-Мол\_а, 05-03-39007-ГФЕН\_а) и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2006-2008 гг. (грант № 77).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zepp R.G., Callaghan T.V., Erickson D.J. Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles // J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 1998, V. 46, № 1, P. 69-82.
2. Faust B.S., Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain // Atmospheric Environment, 1990, V. 24A, № 1, P. 79-89.
3. Benkelberg H.-J., Warneck P. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and  $\text{SO}_4^-$  quantum yields // J. Phys. Chem., 1995, V. 99, № 14, P. 5214-5221.
4. Zuo Y., Hoigne J. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalyzed by iron in atmospheric waters // Atmospheric Environment, 1994, V. 28, № 7, P. 1231-1239.
5. Feng W., Nansheng D. Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview // Chemosphere, 2000, V. 41, № 8, P. 1137-1147.
6. David F., David P.G. Photoredox chemistry of iron(III) chloride and iron(III) perchlorate in aqueous media. A comparative study // J. Phys. Chem., 1976, V. 80, № 6, P. 579-583.
7. Joseph J.M., Varghese R., Aravindakumar C.T. Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment // J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, V. 146, № 1-2, P. 67-73.
8. Nadochenko V., Kiwi J. Photolysis of  $\text{FeOH}^{2+}$  and  $\text{FeCl}^{2+}$  in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields // Inorg. Chem., 1998, V. 37, № 20, P. 5233-5238.
9. Ivanov K.L., Glebov E.M., Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Bazhin N.M. Fast reactions of  $^*\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$  radical resulting from photolysis of  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$  complex in the presence of n,n-dimethylformamide // React. Kinet. Catal. Lett., 1999, V. 66, № 1, P. 163-168.
10. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq#download/>
11. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Pages S., Vauthy E. Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range // J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2006, V. 181, № 1, P. 37-43.
12. Solar S., Solar W., Getoff N., Holcman J., Sehested K. Reactivity of OH and O<sup>-</sup> with aqueous methyl viologen studied by pulse radiolysis // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1985, V. 81, № 4, P. 1101-1112.
13. Patterson L., Small R., Scaiano J. Reaction of paraquat radical cation with oxygen: a pulse radiolysis and laser photolysis study // Radiat. Res., 1977, V. 72, № 2, P. 218-225.
14. Shichi T., Takagi K. Clay minerals as photochemical reactions fields // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 2000, V. 1, № 2, P. 113-130.
15. Gournis D., Karakassides M.A., Petridis D. Formation of hydroxyl radicals catalysed by clay surfaces // Phys. Chem. Minerals, 2002, V. 29, № 2, P. 155-158.
16. Deng N., Wu F., Luo F., Xiao M. Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions // Chemosphere, 1998, V. 36, № 15, P. 3101-3112.