

ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ Fe(III)- КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Поздняков И.П., Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Гривин В.П.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

pozdneyak@kinetics.nsc.ru

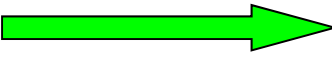
Мельников А.А., Компанец В.О., Чекалин С.В.

Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область

Фотохимические процессы с участием комплексов Fe(III) в природных водах

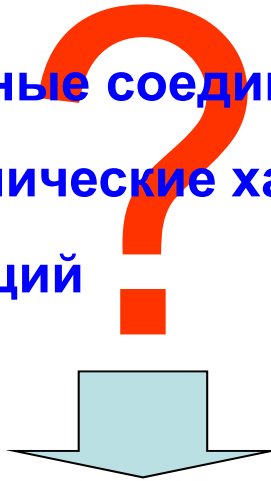


Солнечное
излучение



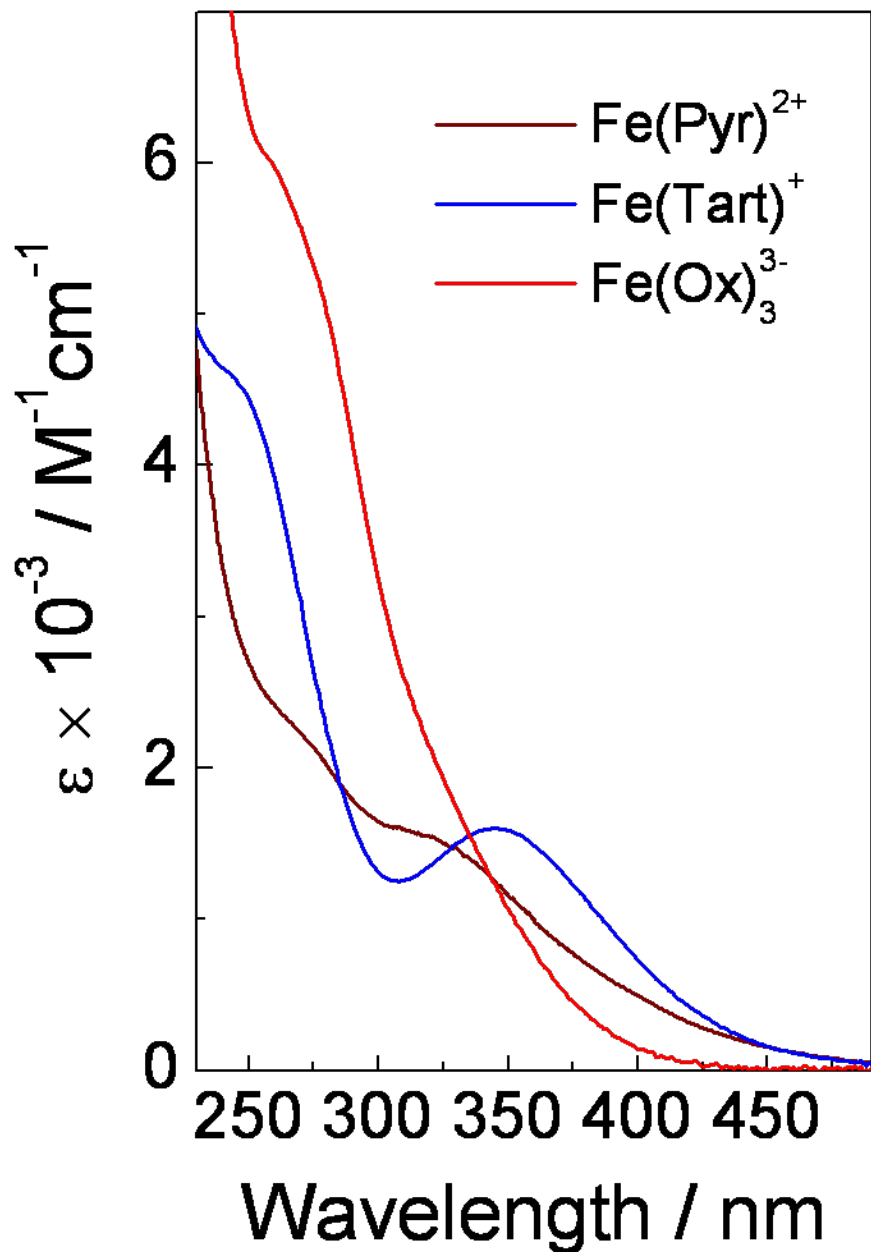
1. Генерация кислородсодержащих радикалов ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$) и H_2O_2
2. Образование биодоступного Fe(II)
3. Окисление органических примесей

- Основные фотоактивные соединения и комплексы Fe(III)
- Природа и физико-химические характеристики интермедиатов
- Механизмы фотореакций



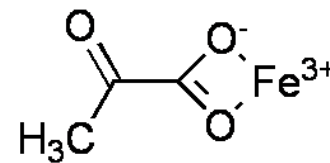
- Построение моделей фотопроцессов в природных водах
- Оценка влияния фотохимических процессов на глобальные циклы азота, углерода, серы
- Поиск новых фотокатализаторов для очистки сточных вод

Спектроскопия карбоксилатных комплексов Fe(III)



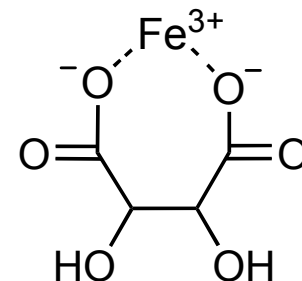
- $[\text{Fe}(\text{Pyr})]^{2+}$

$\Phi_{\text{фот}} = 0.5$



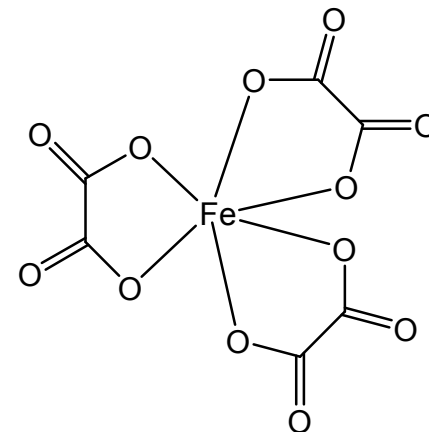
- $[\text{Fe}(\text{Tart})]^+$

$\Phi_{\text{фот}} = 0.5$



- $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$

$\Phi_{\text{фот}} = 0.6$

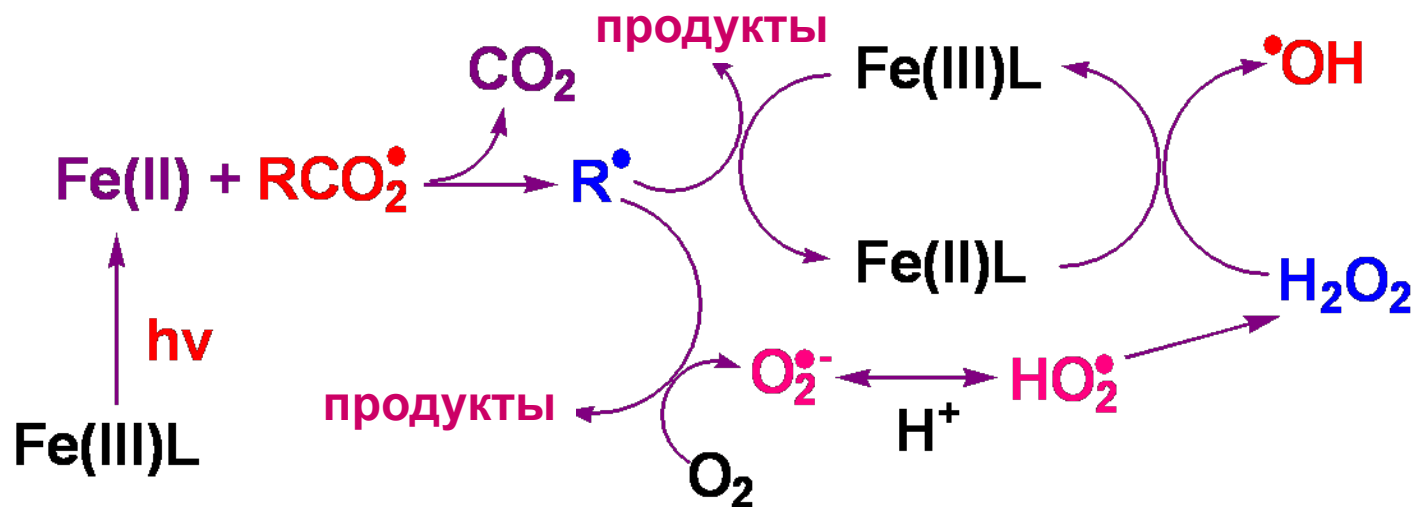


Высокий квантовый выход фотолиза

Хорошее перекрытие оптического спектра со спектром солнечного УФ

Механизм фотолиза комплексов Fe(III) с органическими кислотами

1. Образование органического радикала в первичном фотопроцессе



Метод: стационарный фотолиз с использованием ловушек

2. Образование радикального комплекса в первичном фотопроцессе



Метод: импульсный фотолиз

Задачи и методы

- **Сверхбыстрые фотофизические и фотохимические процессы**

- **фемтосекундная спектроскопия**

- (Ti:Sapphire лазер, 100 фс, 320 нм; 60 фс, 405 нм)

- **Природа, квантовые выходы, коэффициенты поглощения и константы скорости реакций промежуточных частиц**

- **наносекундный лазерный импульсный фотолиз**

- (Nd:YAG лазер, 6 нс, 355 нм)

- **Квантовый выход гидроксильного радикала, фотодеградация модельных соединений**

- **стационарный фотолиз, ВЭЖХ**

- **Проверка существующих в литературе механизмов, основанных на стационарных измерениях**

наносекундный лазерный импульсный фотолиз

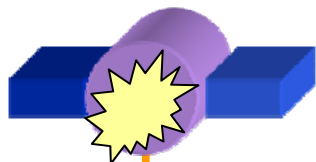
I.P. Pozdnyakov, O.V. Kel, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, N.M. Bazhin, **J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 8316-22.**

X. Zhang, Y. Gong, F. Wu, N. Deng, I.P. Pozdnyakov, E.M. Glebov, V.P. Grivin, V. F. Plyusnin, and N. M. Bazhin, **Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 58 (2009) 1828.**

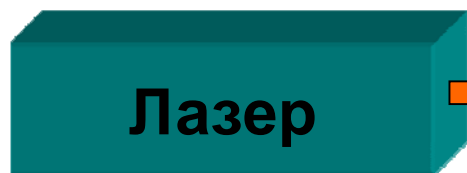
E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, X. Zhang, F. Wu, N. Deng, **Photochem. Photobiol. Sci. 10 (2011) 425.**

Принципы лазерного импульсного фотолиза

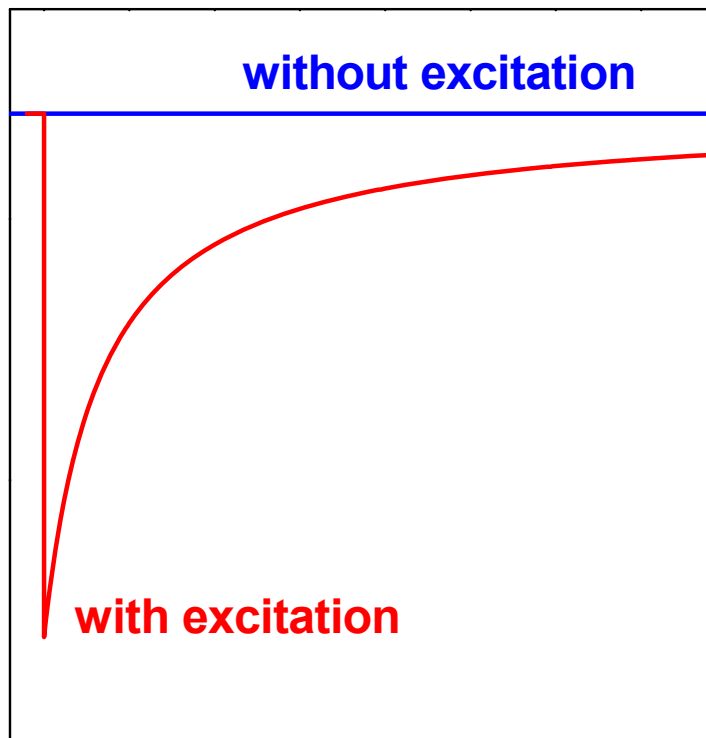
Ксеноновая лампа



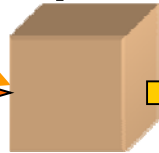
Зондирующий свет



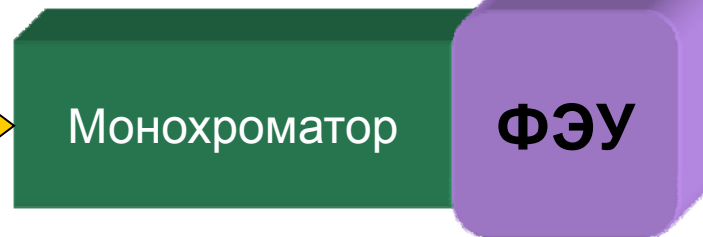
Лазер



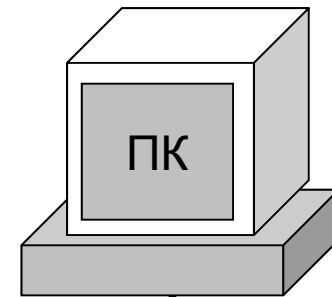
Образец



Монохроматор



ФЭУ

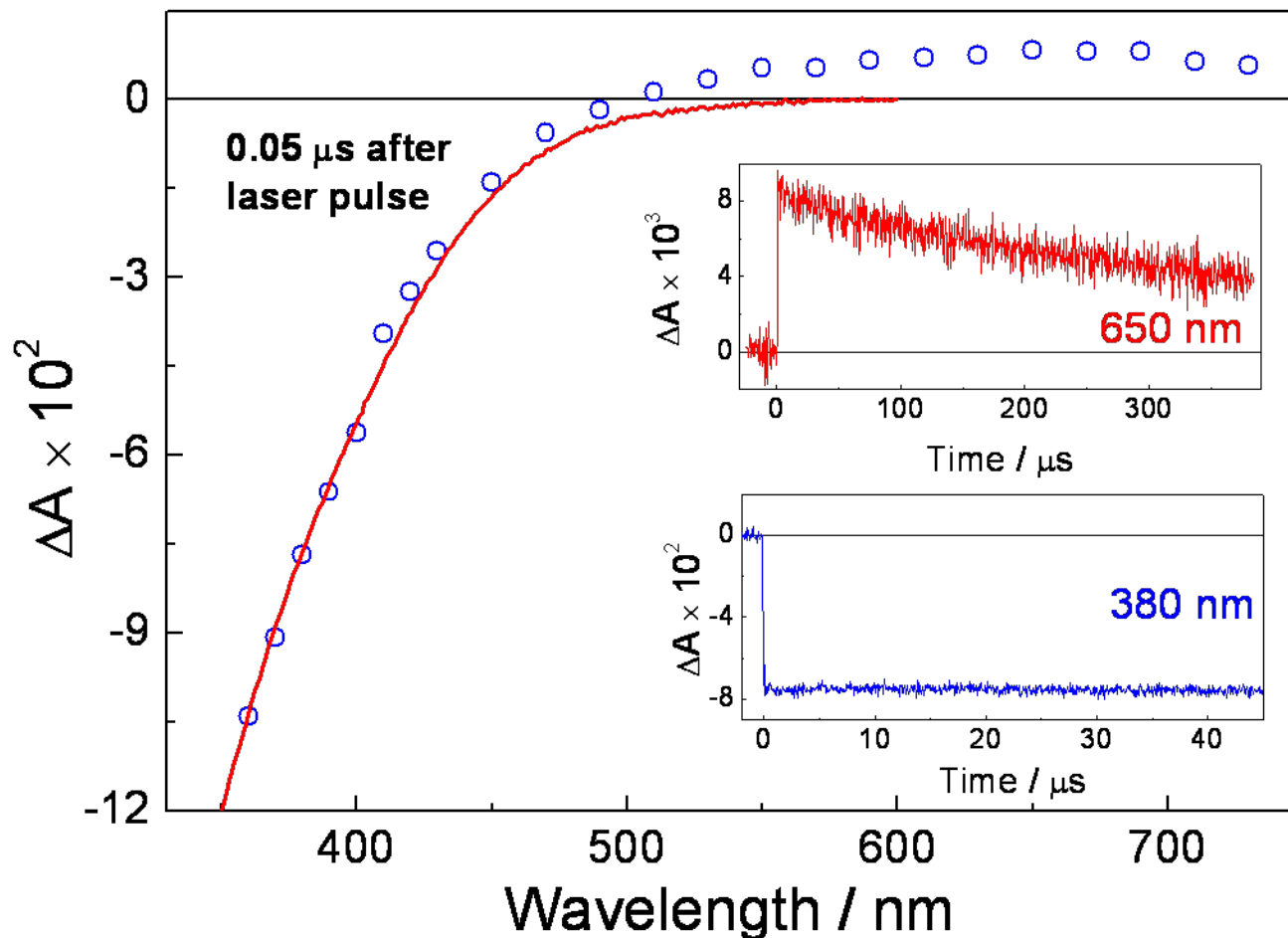


ПК

АЦП

Регистрируемый сигнал - изменение оптической плотности образца (ΔA)

Импульсный фотолиз комплекса Fe(III) с глиоксалевой кислотой



Возбуждение комплекса приводит к появлению долгоживущего (≈ 1 мс) интермедиата, поглощающего в видимой области (~ 650 нм)



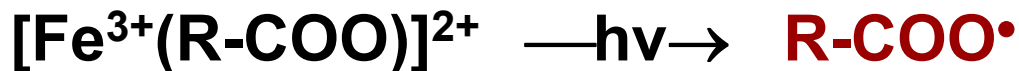
Спектрально-кинетические параметры промежуточных частиц

	Fe(Pyr)^{2+}	Fe(AG)^{2+}	Fe(Tart)^+	Fe(Ox)_3^{3-}
$\varphi(\text{R}\cdot)$	≤ 0.01	≤ 0.01	0.07	≤ 0.03
$\varphi(\text{Fe(III)})$	0.5	0.4	0.5	0.6
$\lambda_{\text{макс}}(\text{PK}) / \text{нм}$	650	650	620	400, 640
$\varepsilon_{\text{макс}}(\text{PK}) / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	70	70	≈ 15	800, 80
Время жизни PK (мс)	1.2	4.1	1.8	5.1

Образование органических радикалов не является основным первичным фотопроцессом для карбоксилатных комплексов Fe(III)

Фотохимия комплексов Fe(III):

Литературный механизм:



Альтернативный механизм:



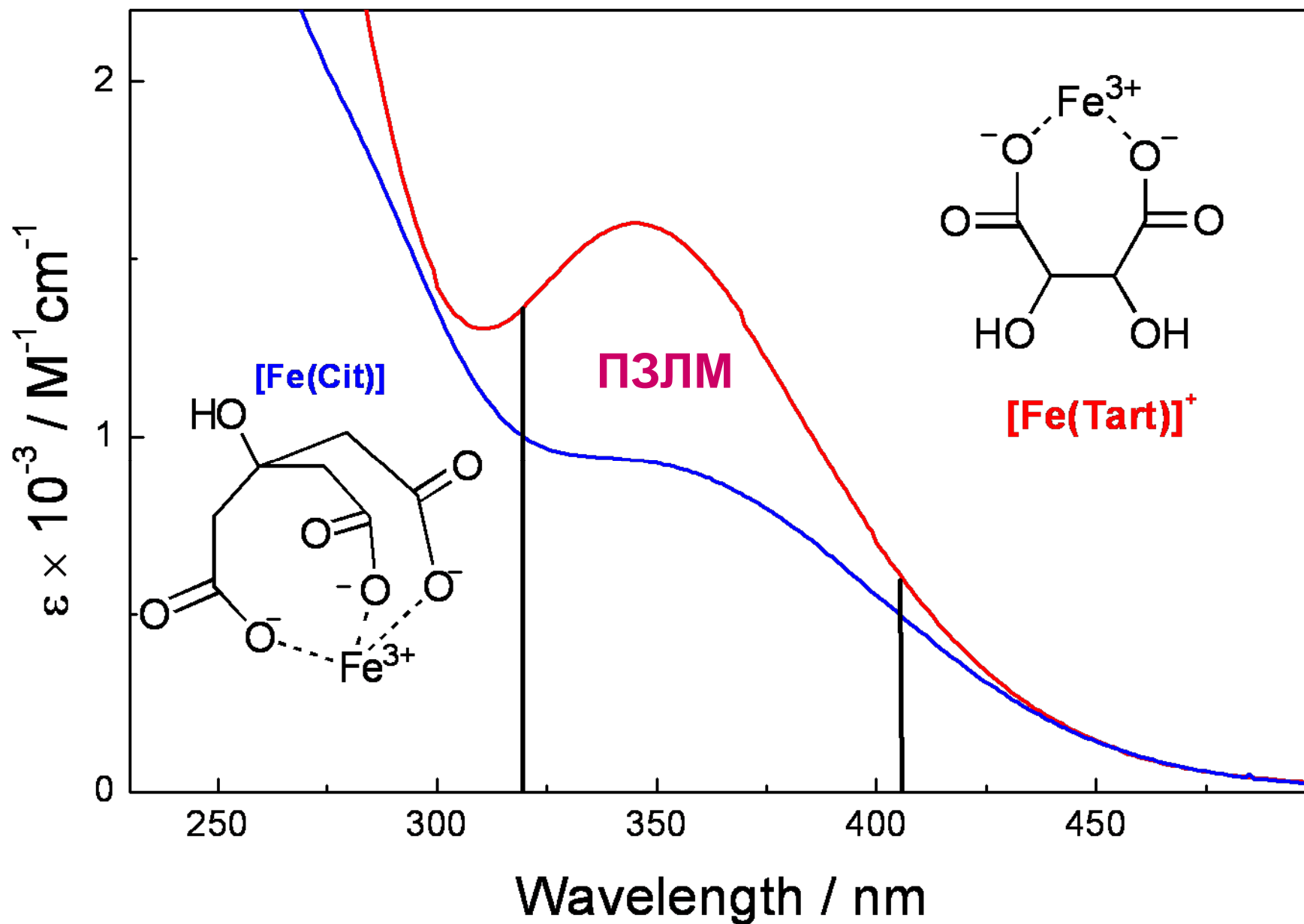
- Вторичные радикалы (конечные продукты) в обоих механизмах совпадают
- Отличие в реакционной способности радикала и радикального комплекса

фемтосекундная спектроскопия

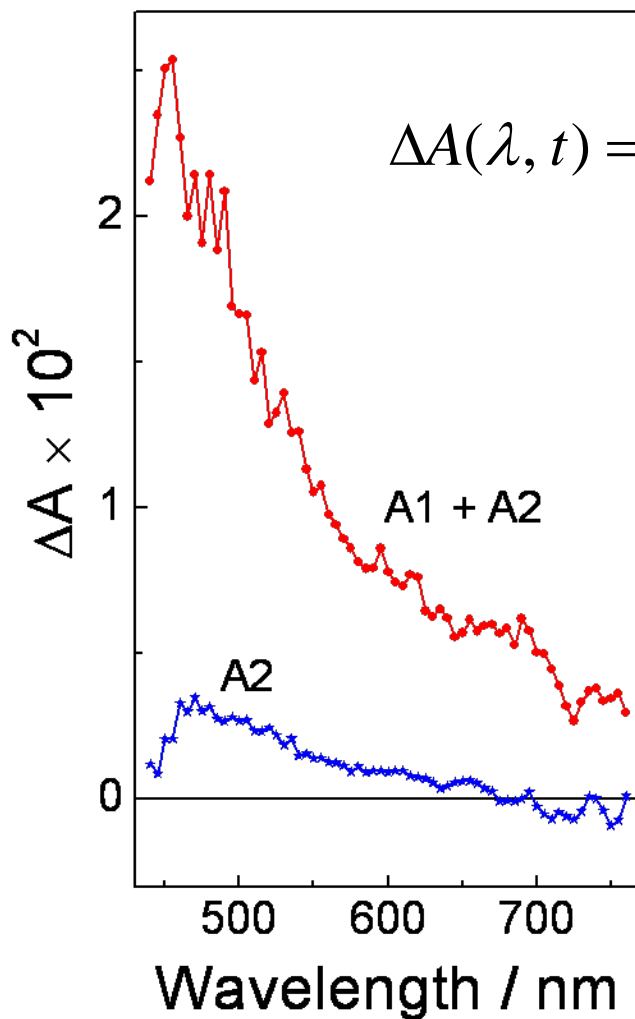
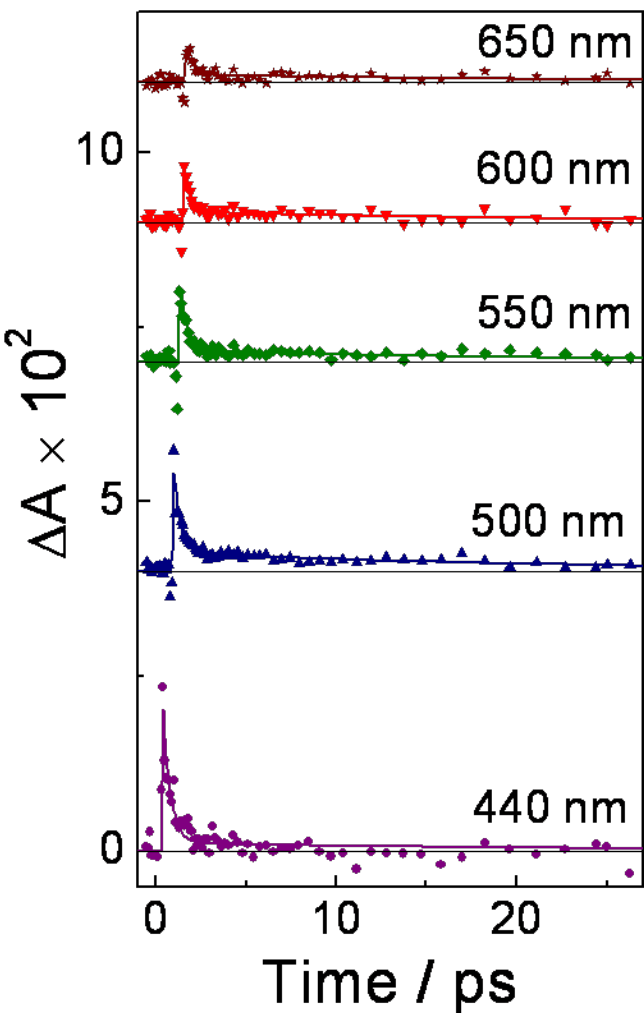
Природа и спектральные свойства возбужденных состояний изучаемых комплексов

Как быстро образуется радикальный комплекс?

Спектры поглощения $[\text{Fe}(\text{Tart})]^+$ и $[\text{Fe}(\text{Cit})]$



Фемтосекундная спектроскопия $[\text{Fe}(\text{Tart})]^+$ ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$)



$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

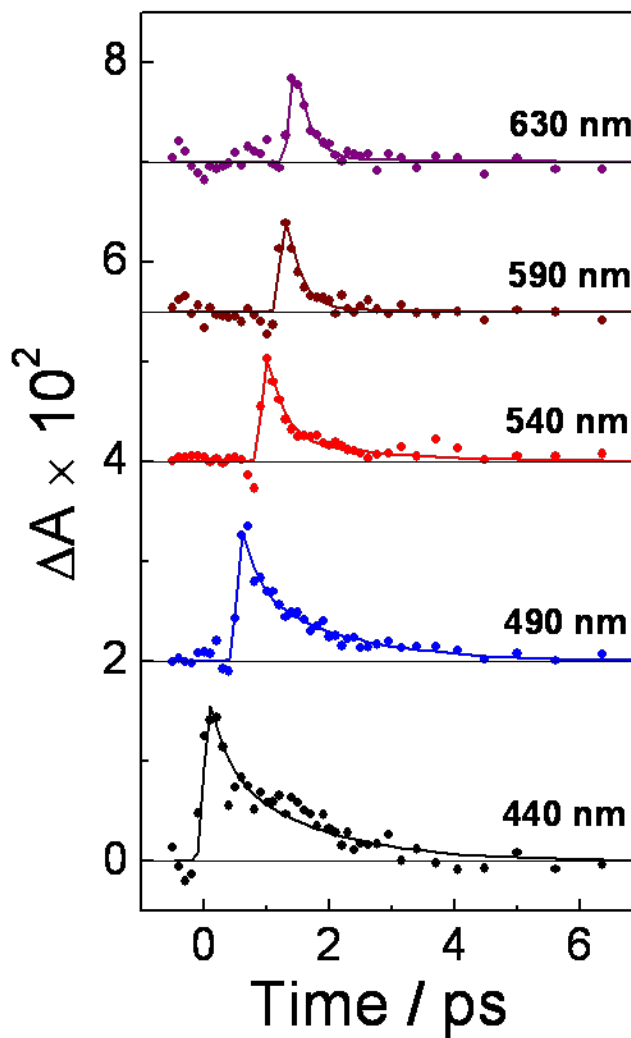
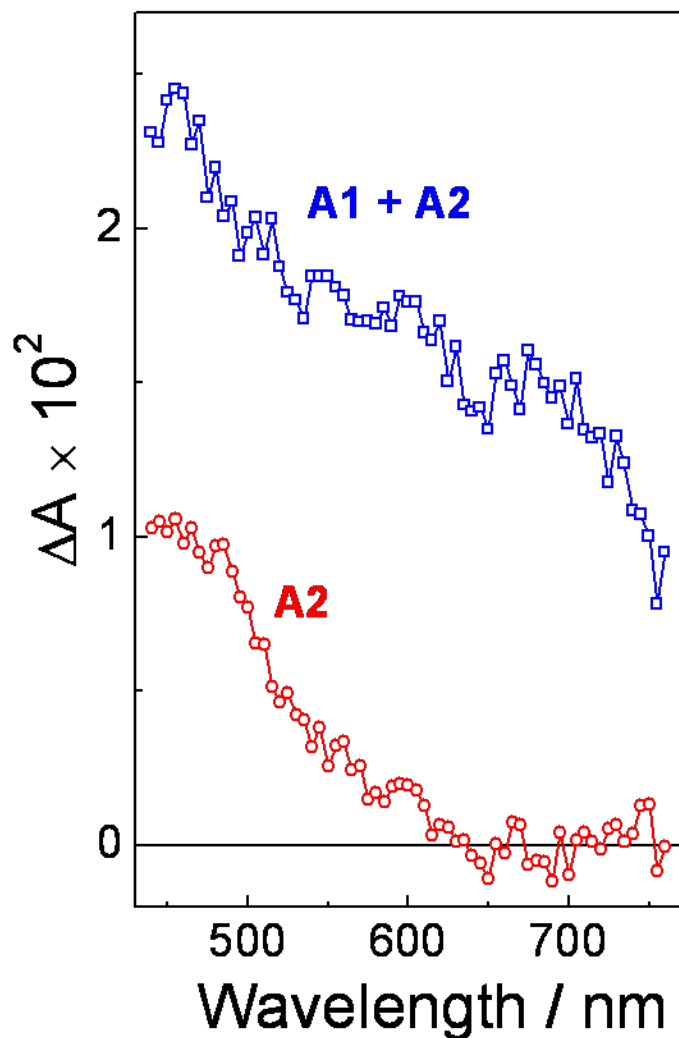
τ_1 / пс	0.4
$\lambda_{\text{max}}(\tau_1)$	< 440
τ_2 / пс	≈ 40
$\lambda_{\text{max}}(\tau_2)$	≈ 470

$(A_1 + A_2)$ – поглощение из состояния с переносом заряда, A_2 - ?

Радикальный комплекс не регистрируется, $\epsilon(650 \text{ нм}) \approx 15 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$

Фемтосекундная спектроскопия [Fe(Cit)] ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$)

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$



τ_1 / пс	0.2
$\lambda_{\text{max}}(\tau_1)$	< 440
τ_2 / пс	1.4
$\lambda_{\text{max}}(\tau_2)$	≈ 450

Времена жизни и наблюдаемые максимумы поглощения возбужденных состояний [Fe(Tart)]⁺ и [Fe(Cit)]

Complex	λ_{ex} / нм	τ_1 / пс	$\lambda_{\text{max}}(\tau_1)$ / нм	τ_2 / пс	$\lambda_{\text{max}}(\tau_2)$ / нм
[Fe(Cit)]	405	0.2	< 440	1.4	≈ 450
	320	-	-	≈ 2	≈ 440
[Fe(tart)] ⁺	405	0.4	< 440	≈ 40	≈ 470
	320	1.0	< 440	> 20	≈ 500

Возбуждение на 320 и 405 нм приводит к одинаковым спектральным изменениям

Вторая компонента **не принадлежит** поглощению колебательно-возбужденного основного состояния комплексов

Квантовый выход фотолиза карбоксилатных комплексов не зависит от длины волны возбуждения

Предполагаемые механизмы фотопроцессов для карбоксилатных комплексов Fe(III)

Схема 1

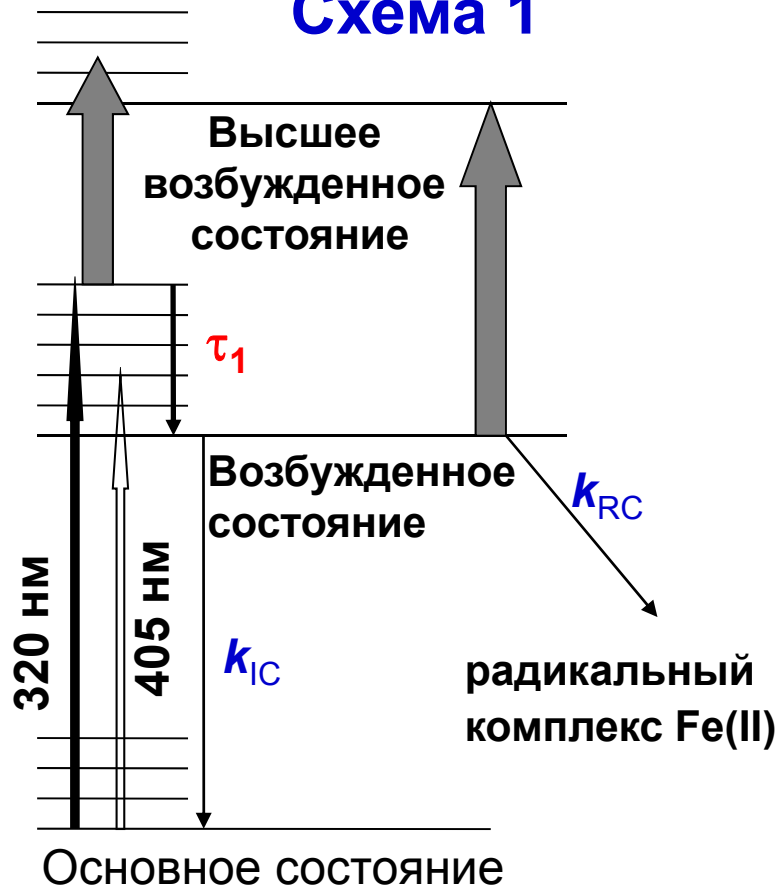
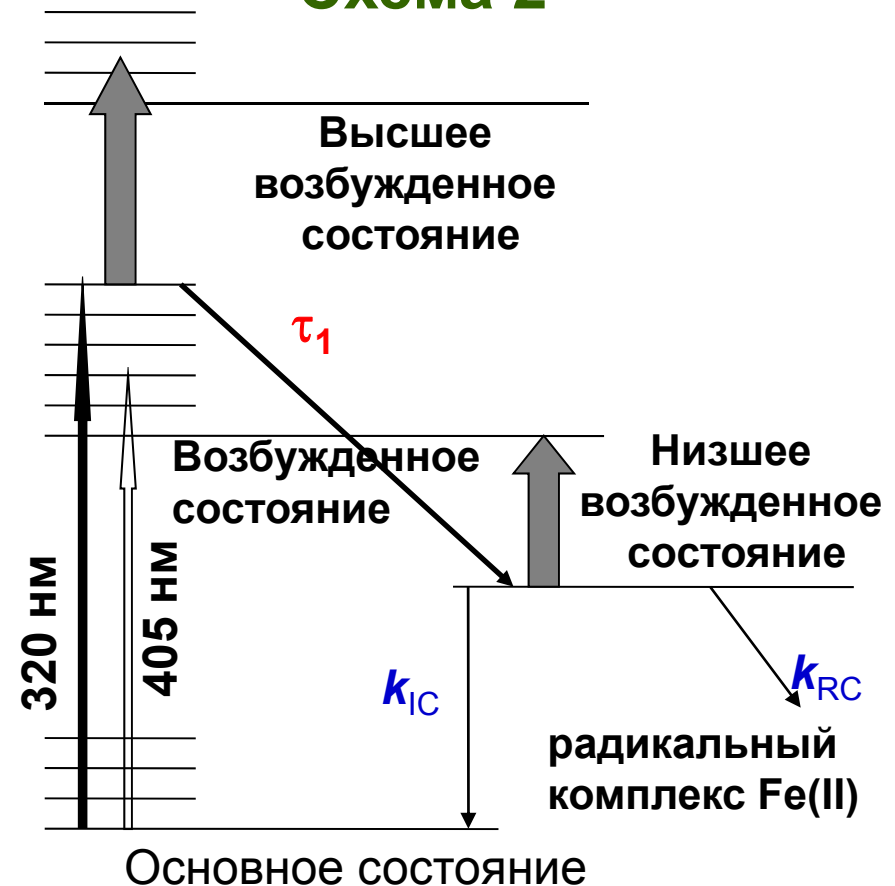


Схема 2



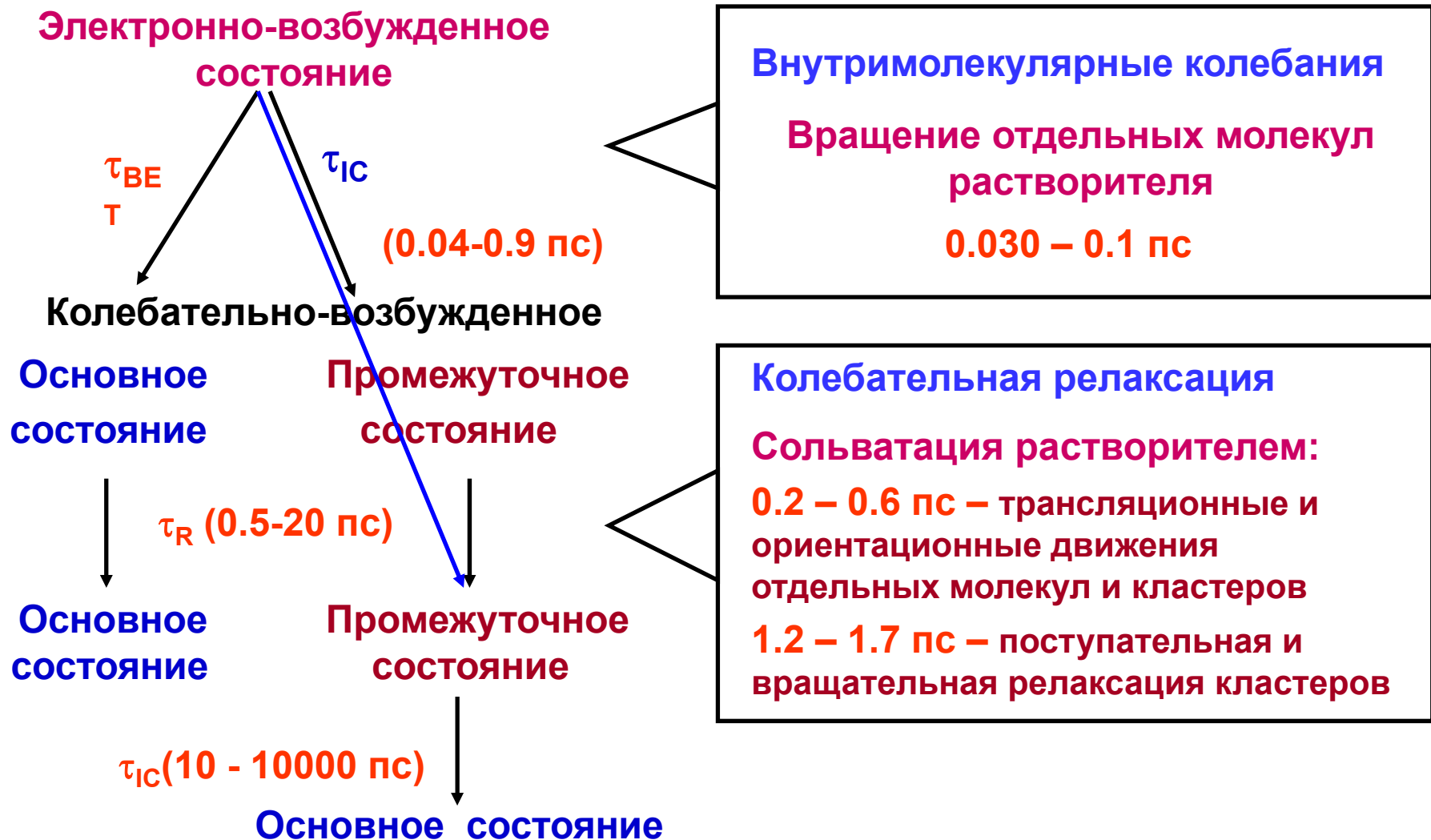
$$\tau_2 = 1/(k_{IC} + k_{RC})$$

Разница в механизмах – природа возбужденного состояния, из которого происходит образование радикального комплекса

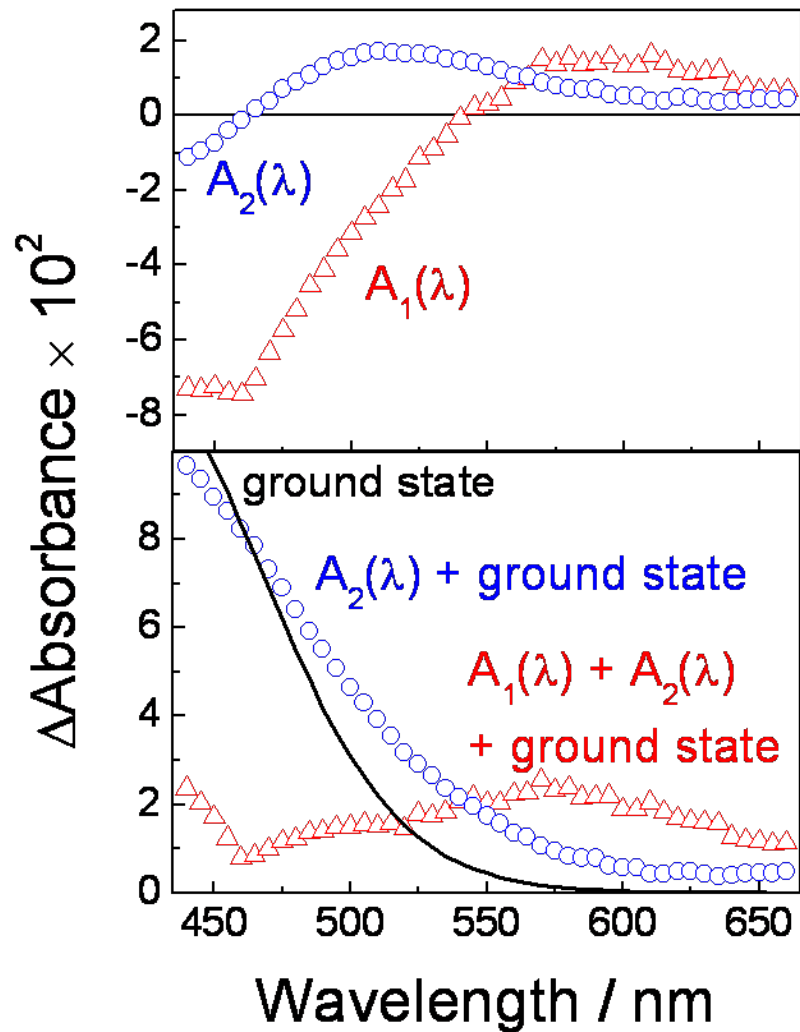
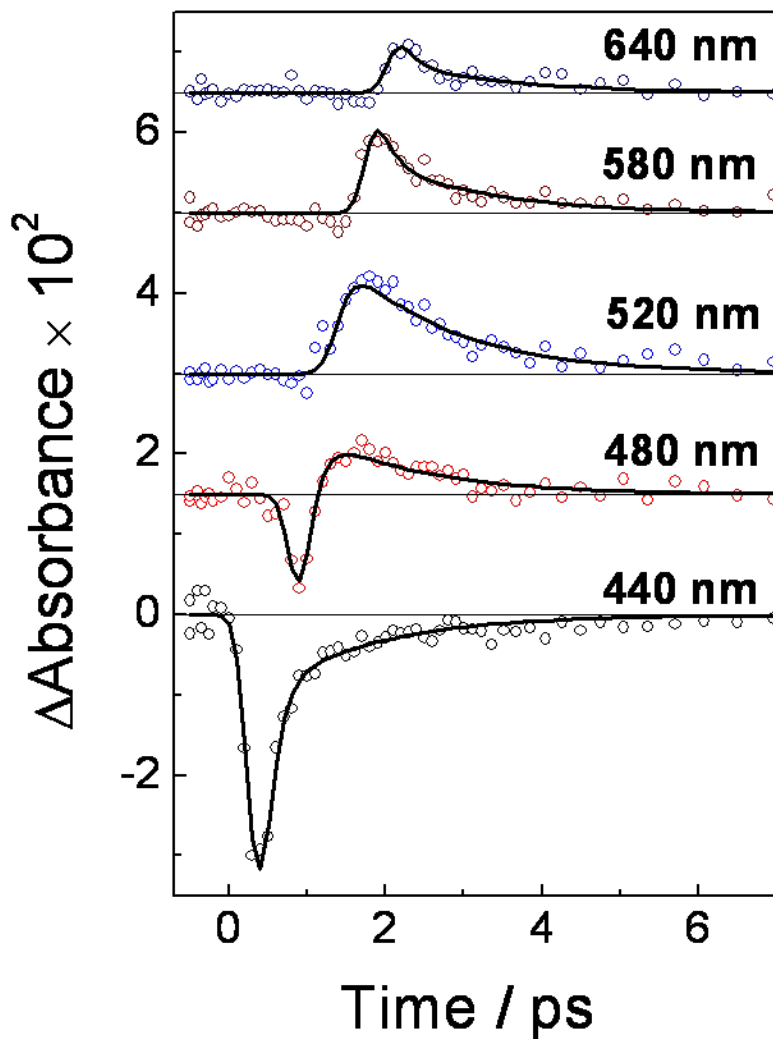
Заключение

- При возбуждении карбоксилатных комплексов Fe(III) в ПЗЛМ наблюдается биэкспоненциальная кинетика гибели промежуточного поглощения
- Определены времена жизни и спектральные характеристики возбужденных состояний комплексов Fe(III) с винной и лимонной кислотами
- Основным фотопроцессом в фотохимии карбоксилатных комплексов Fe(III) является перенос электрона с лиганда на Fe(III) с образованием долгоживущего радикального комплекса

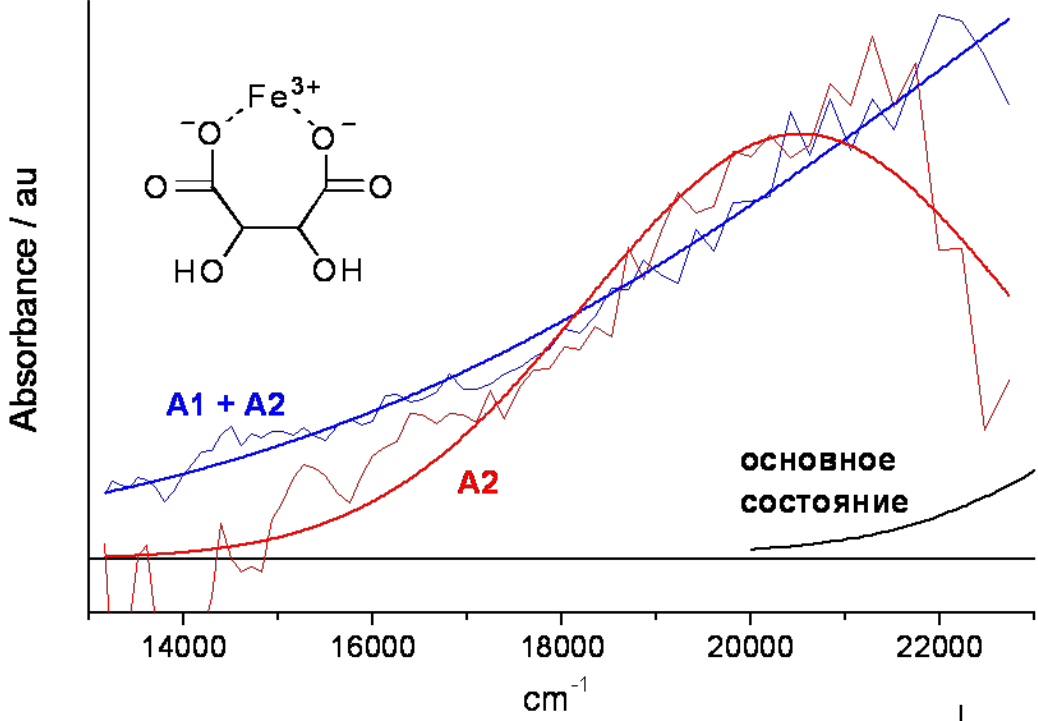
Фотопроцессы в водных растворах комплексов переходных металлов



Фемтосекундная спектроскопия ($\lambda_{ex} = 420$ нм) $Fe(SSA)_3^{6-}$



$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$



Фемтосекундная спектроскопия [Fe(Cit)] и [Fe(Tart)]⁺ ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$)

Нормированные спектры компонент A1 + A2 и A2

Model: Gauss
Equation: $y = (A/w)\exp(-2(x-x_c)^2/w^2)$

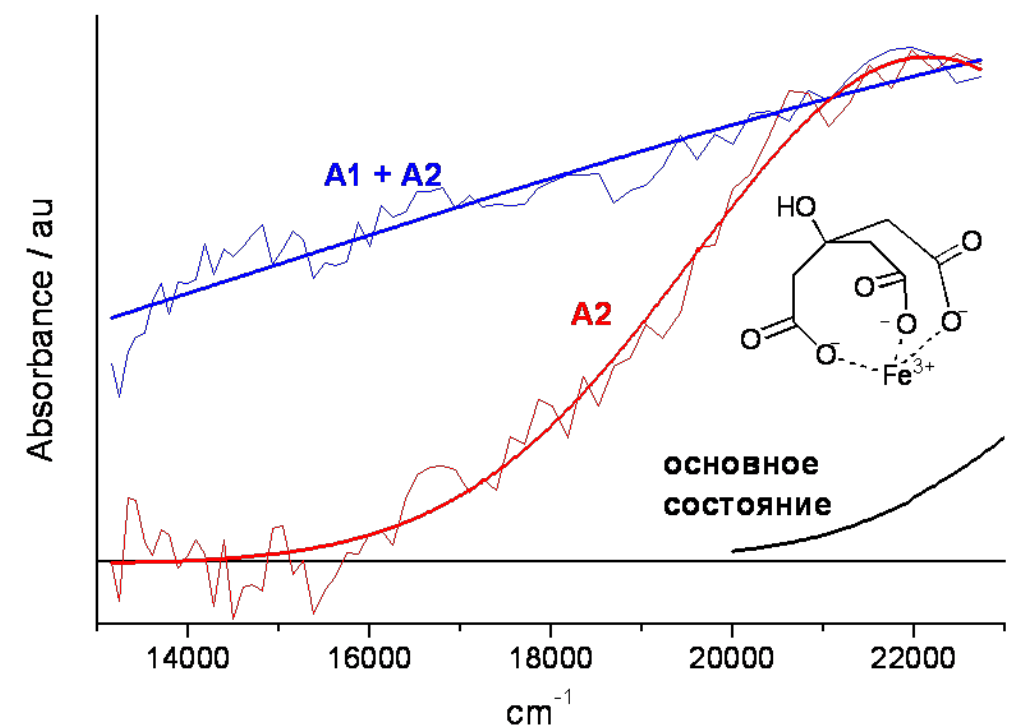
Fe(Cit) Fe(tart)⁺

A1 + A2

x_c	29300	29500
w	24700	14500

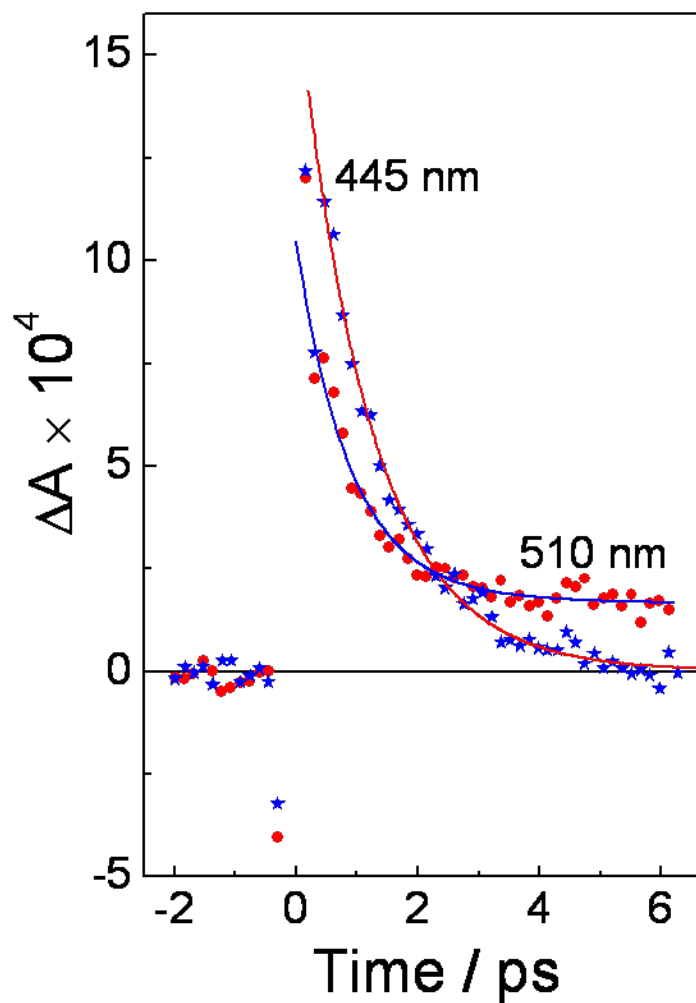
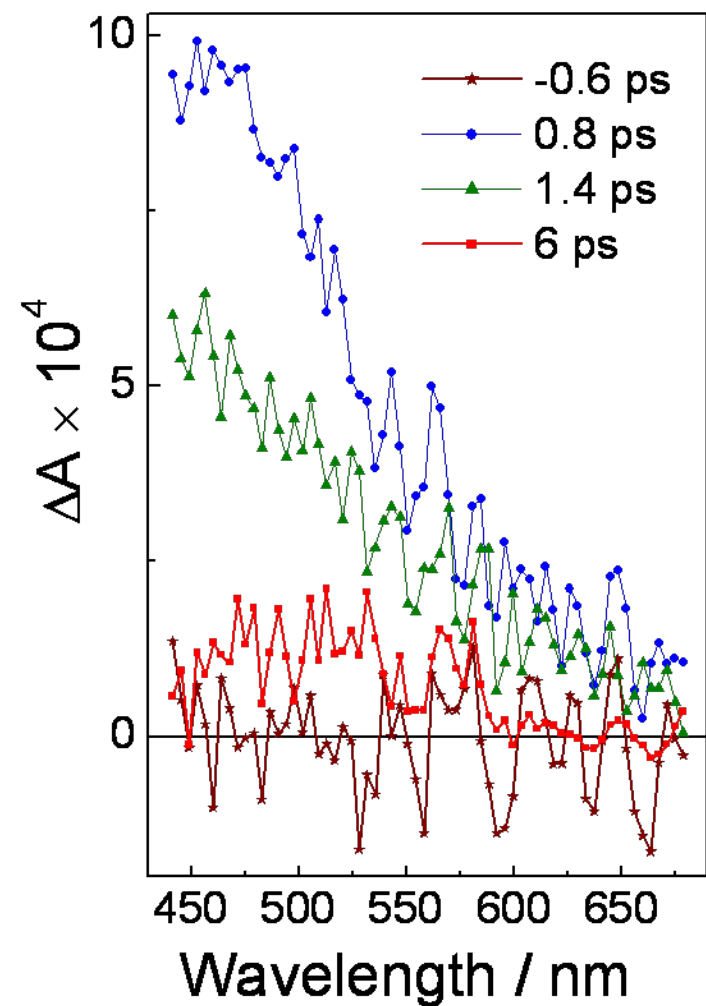
A2

x_c	22200	20500
w	5200	4500



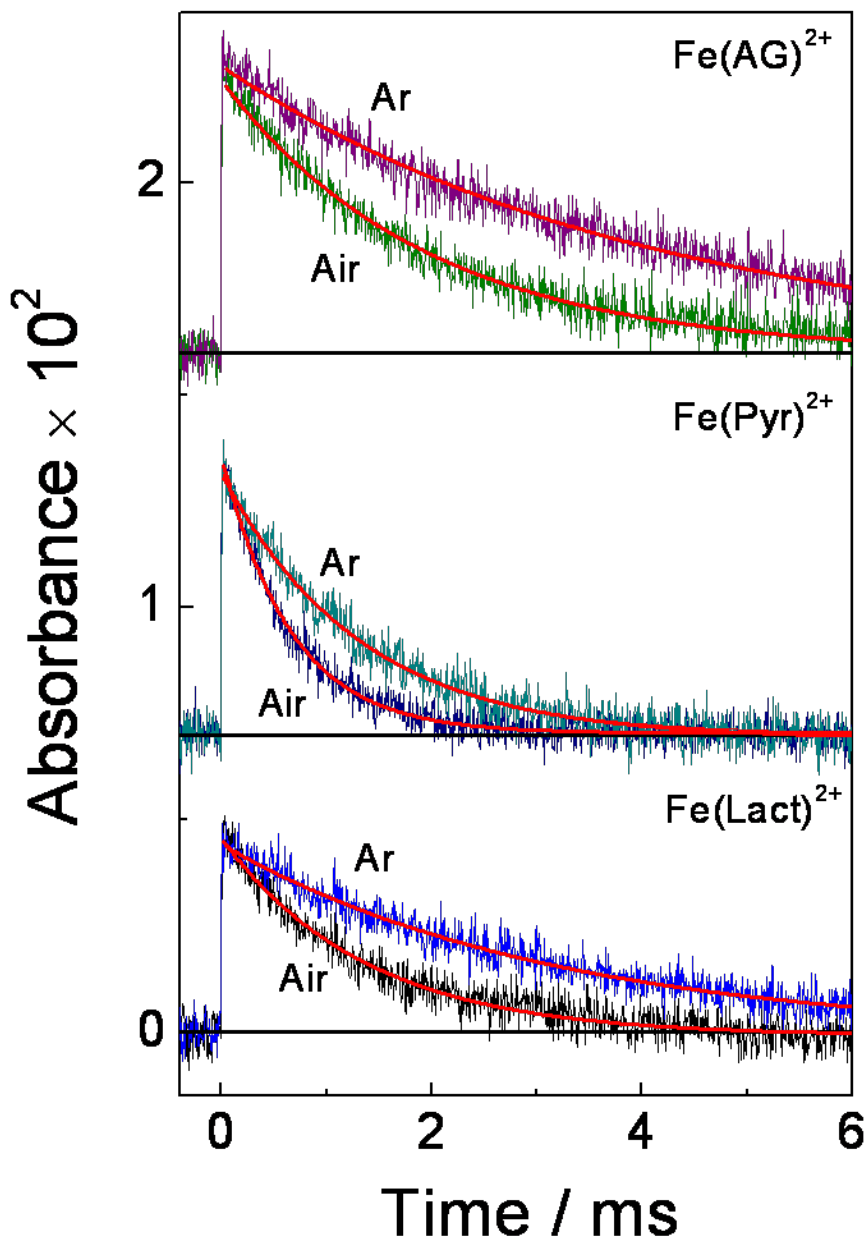
Фемтосекундная спектроскопия $[\text{Fe}(\text{Tart})]^+$ ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ nm}$)

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$



τ_1 / ps	1
$\lambda_{\text{max}}(\tau_1)$	< 440
τ_2 / ps	> 20
$\lambda_{\text{max}}(\tau_2)$	≈ 500

Реакции радикальных комплексов Fe(III)

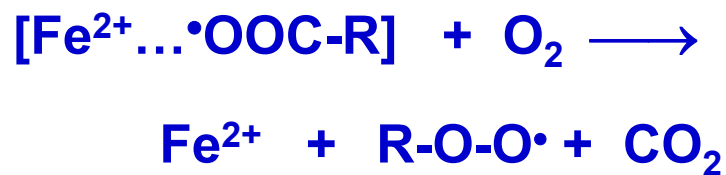


1. Диссоциация:



$$k_1 = 200 - 1000 \text{ c}^{-1}$$

2. Реакция с кислородом:



$$k_2 = (1 - 3.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$$

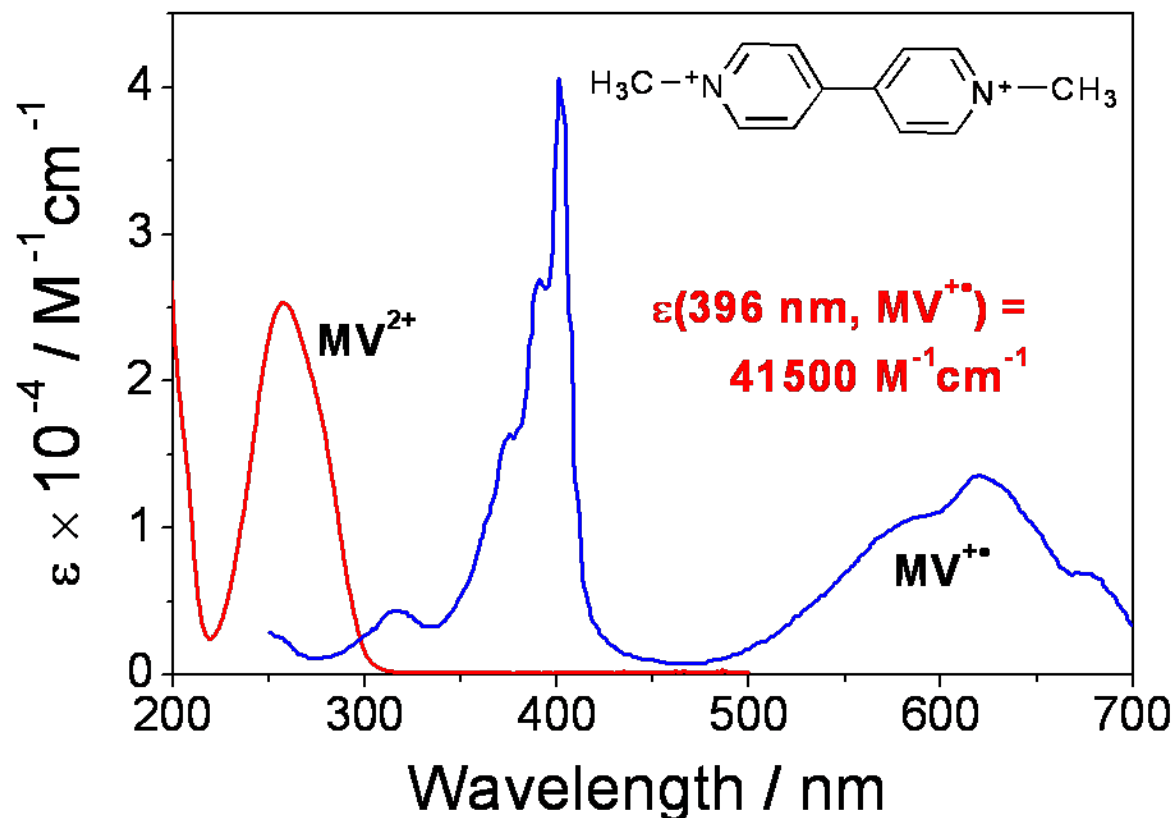


$$k \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$$

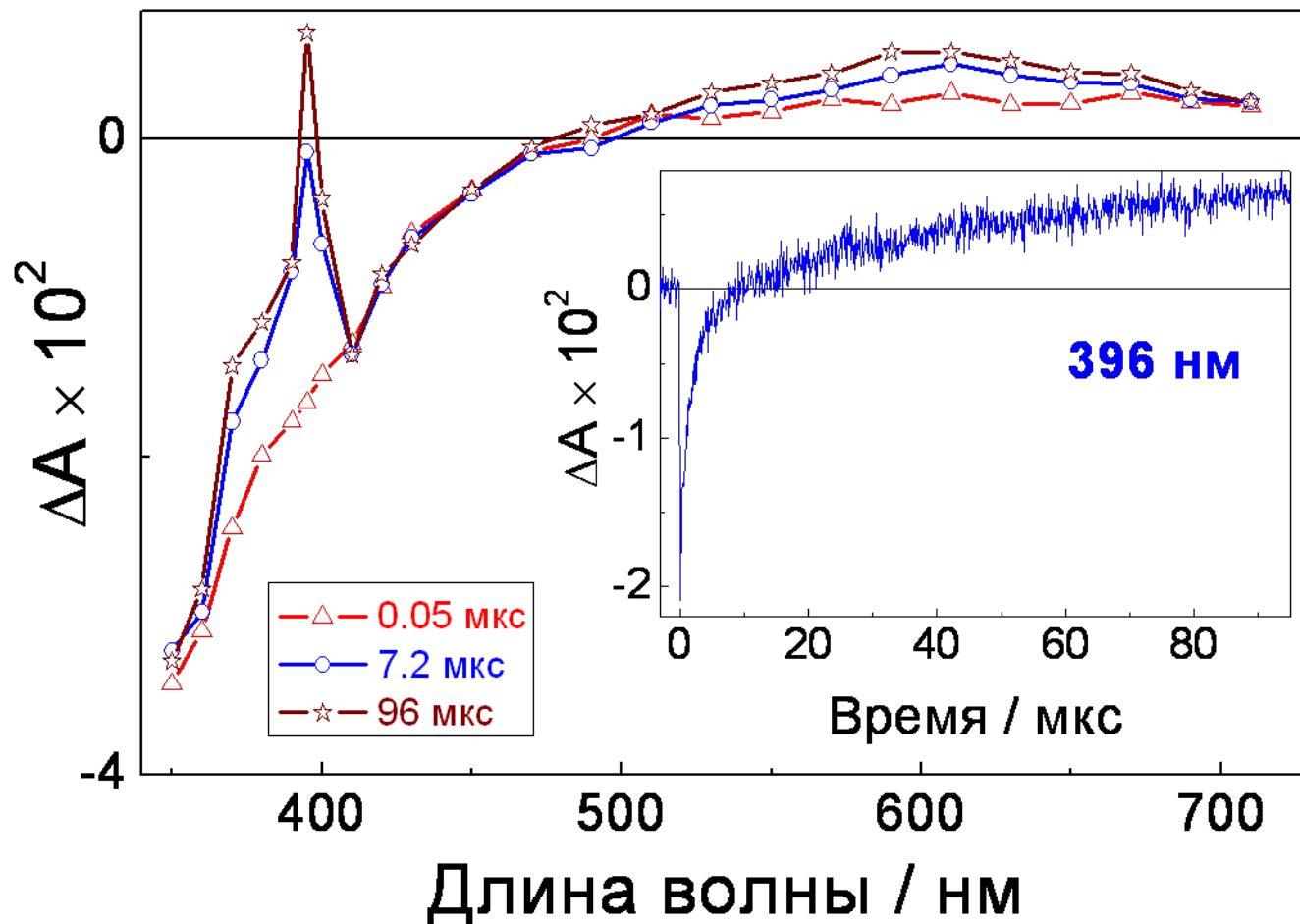
Регистрация алифатических радикалов (R^\bullet) методом лазерного импульсного фотолиза

Проблема: R^\bullet поглощают в далеком УФ ($\lambda < 280$ нм)

Решение: Использование акцептора - дикатиона метил виологена (MV^{2+})



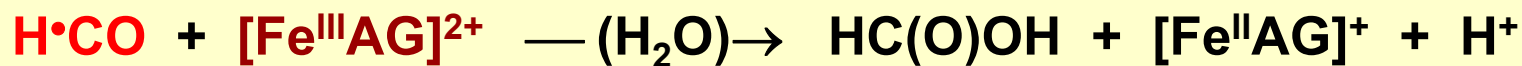
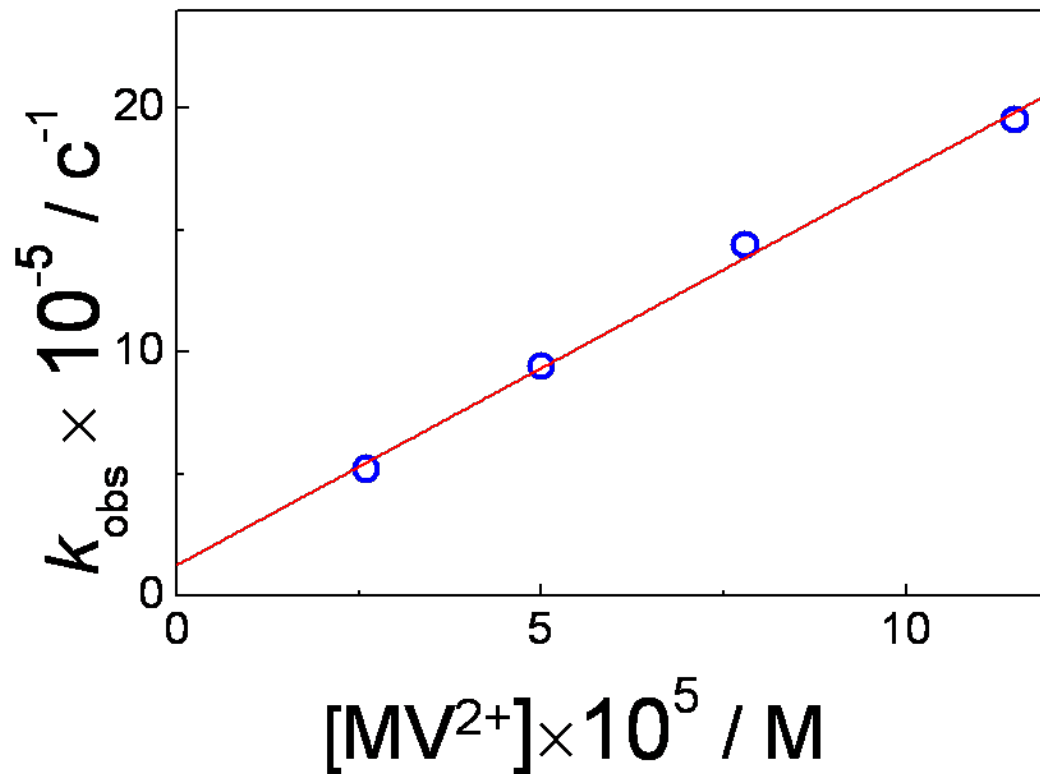
Импульсный фотолиз $[\text{Fe}(\text{AG})]^{2+}$ в присутствии MV^{2+}



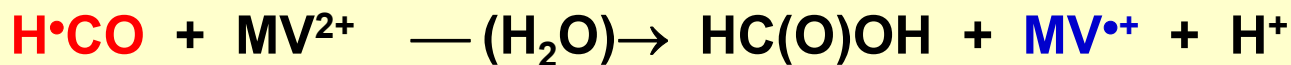
Образование $\text{MV}^{+\bullet}$ указывает на появление радикала $\text{H}\cdot\text{CO}$ в первичном фотохимическом акте

- Квантовый выход органического радикала крайне мал ($< 2\%$)
- $\text{MV}^{+\bullet}$ образуется в двух процессах

Константы скорости реакций $\text{H}\cdot\text{CO}$ с комплексом $[\text{Fe}(\text{AG})]^{2+}$ и MV^{2+}

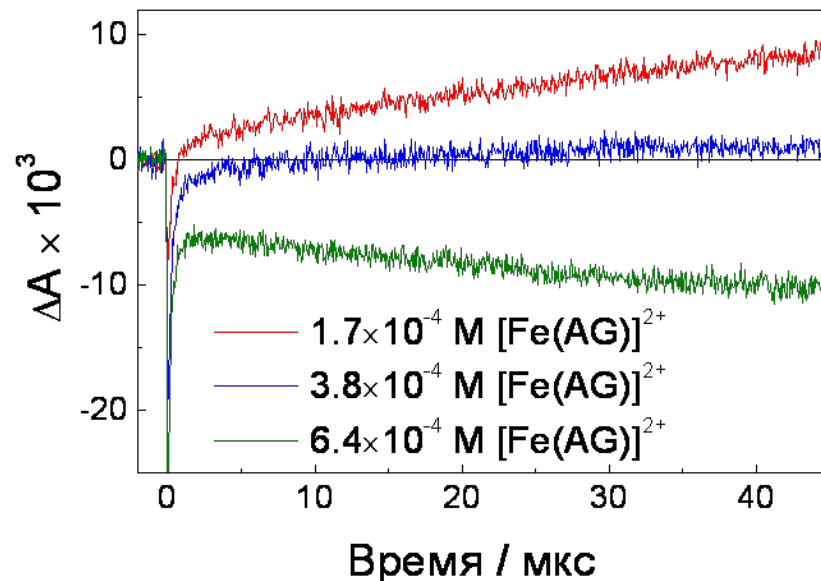
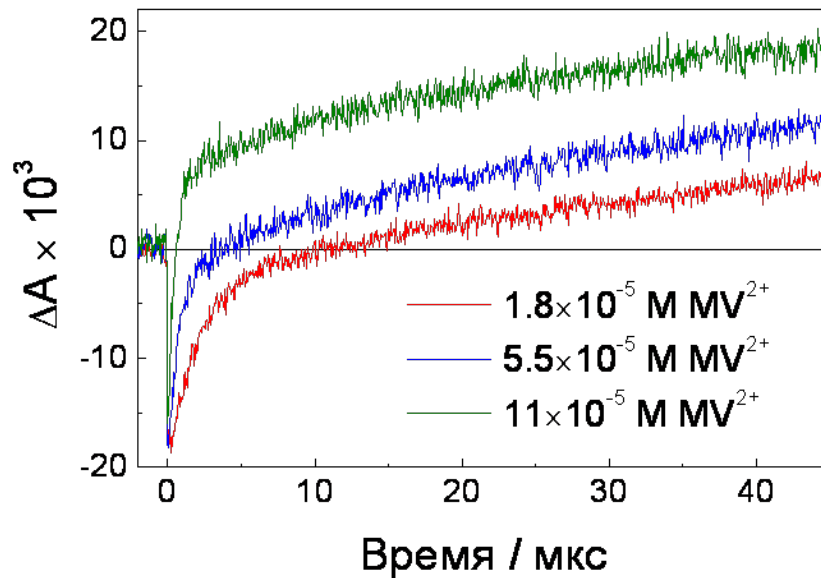


$$k \approx 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



$$k = 1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Влияние концентрации MV^{2+} и $[Fe(AG)]^{2+}$ на скорость образования и гибели $MV^{+\bullet}$



Скорость образования $MV^{+\bullet}$

- В «быстром» процессе – зависит от $[MV^{2+}]$
- В «медленном» процессе – не зависит от $[MV^{2+}]$

И первичный органический радикал и $MV^{+\bullet}$ реагируют с исходным комплексом $[Fe(AG)]^{2+}$

Кинетическая схема фотолиза комплекса $[\text{Fe}(\text{AG})]^{2+}$ в присутствии MV^{2+}

