

Главный редактор

В.В. Евстигнеев

Зам. главного редактора

О.И. Хомутов

А.А. Максименко

Редакционная коллегия:

Г.С. Бабкин

Ю.И. Винокуров

В.Н. Ларионов

Д.Д. Матиевский

Г.В. Суханкин

Редактор выпуска

А.В. Вихарев

## ОБЩАЯ ХИМИЯ

Нуднова Е.А., Потапов А.С., Хлебников А.И., Ван Цзидэ, *Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул, Синьцзянский университет, г. Урумчи, КНР*

Синтез и структура комплексов нитрата меди (II) с 1,4 бис[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]бензолом ..... 8

Домина Г.А., Потапов А.С., Хлебников А.И., Ван Цзидэ, *Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул, Синьцзянский университет, г. Урумчи, КНР*

Синтез комплексов 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов ... 10

Суховерская А.В., Ким Н.М., Малюта Н.Г., *Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазопона к комплексообразованию ..... 14

Уткина Т.В., Горюнова И.П., *Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Строение тетраизотиоцианатодиаминокроматов(III) диакватетрадиметилсульфоксидмарганца(II) и индия(III) ..... 17

Михайленко Ю.А., Каткова О.В., *Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Комплексные соединения кобальта с изотиоцианат-ионом и бидентатными органическими лигандами ..... 19

Уткина Т.В., Исакова И.В., *Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Комплексы кобальта(II), никеля(II), скандия(III), иттрия(III), лантана(III) с тетраизотиоцианатодиаминокромат(III)-ионом, диметилсульфоксидом и  $\epsilon$ -капролактамом ..... 22

Калетина М.В., Королев В.В., *Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск*

Фоторазложение 7,7'-диметил-7-германорборнадиена в низкотемпературных матрицах ..... 24

Литке А.В., Поздняков И.П., Бундуки Е., Плюснин В.Ф., Гривин В.П., Бажин Н.М., *Новосибирский государственный университет, Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Молдавский государственный университет, г. Кишинев, Молдова*

Генерация и изучение свойств N-ацетил-4-аминофеноксильного радикала методом лазерного импульсного фотолиза ..... 27

Глебов Е.М., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Бундуки Е., Чанг Сюй, Фенг Ву, Денг Наншенг, *Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Молдавский государственный университет, г. Кишинев, Молдова, Университет г. Ухань, КНР*

Свободные радикалы в фотохимии комплексов железа(III) в модельных и природных водных системах ..... 32

Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г., *Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово*

Кристаллические структуры и физико-химические свойства гекса(изотиоцианато)хроматов(III) протонированных комплексов азотсодержащих гетероциклов ..... 37

# 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 Сюй, 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 фотохимические процессы 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 ( $[Fe(Pyr)]^{2+}$ ) 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 дикатионов 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-

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

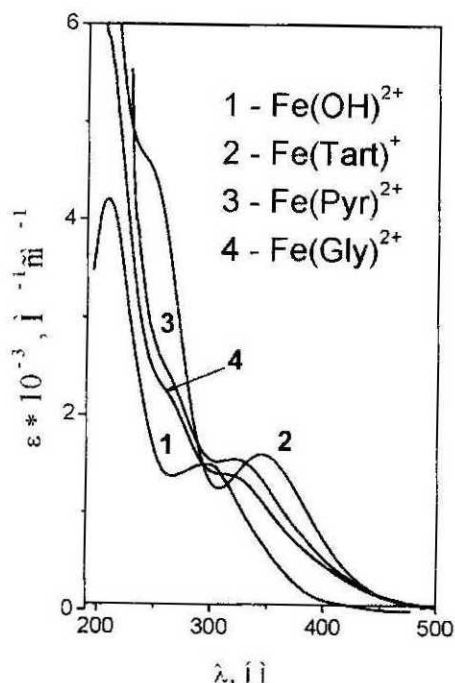


Рисунок 1. УФ-спектры комплексов  $\text{Fe}(\text{III})$

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.

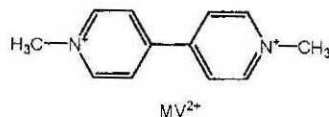


Рисунок 2. Дикатион метил виологена

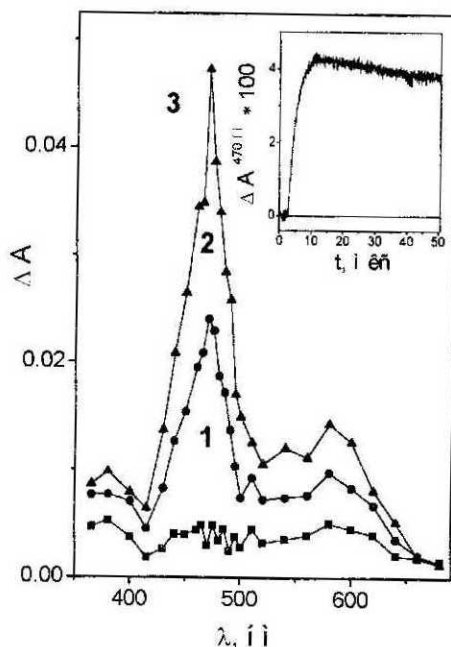


Рисунок 3. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) водного раствора ( $\text{pH} = 3,0$ )  $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$  ( $3,5 \times 10^{-4}$  М) в присутствии  $\text{MV}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-3}$  М). Толщина кюветы 1 см, раствор продут аргоном. Спектры промежуточного поглощения через 0,4, 2,0 и 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 OH-радикала может быть широко использована в экспериментах, моделирующих фотохимические процессы в природных водных системах.

### ОБРАЗОВАНИЕ OH-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 OH-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 OH-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 OH-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  $Fe(SO_4)^+$  (76%),  $Fe(SO_4)_2^-$  (10%) и  $Fe(OH)^{2+}$  (10%). Fe(II) образует комплексы  $Fe_{aq}^{2+}$  (51,5%) и  $FeSO_4^-$

(48,5%). УФ-спектр растворов глины практически совпадает со спектром комплекса  $Fe(OH)^{2+}$ . Это объясняется тем, что спектры комплексов  $Fe(OH)^{2+}$  и  $Fe(SO_4)^+$  в области ближнего ультрафиолета практически идентичны [3].

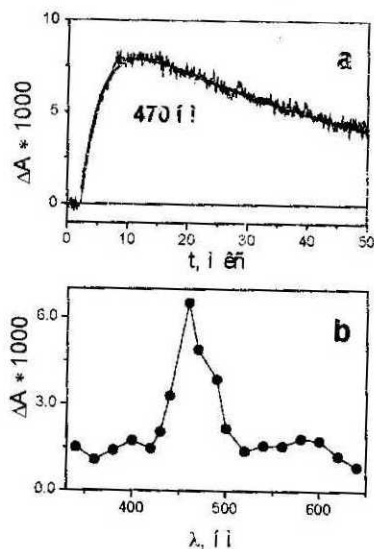


Рисунок 4. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) монтмориллонита KSF в H<sub>2</sub>O (10 мг/л, pH 3, кювета 1 см, обескислороженный раствор) в присутствии  $1 \times 10^{-3}$  M  $MV^{2+}$ . а – пример кинетической кривой; б – спектр промежуточного поглощения через 7,2 мкс после лазерного импульса

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  $(3,1 \pm 0,3) \times 10^8$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Это значение удовлетворительно согласуется как с константой, определенной при фотолизе  $Fe(OH)^{2+}$  в гомогенном растворе, так и с литературным значением. Таким образом, возникновение OH-радикала при фотолизе железосодержащей глины доказано прямым методом.

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

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.

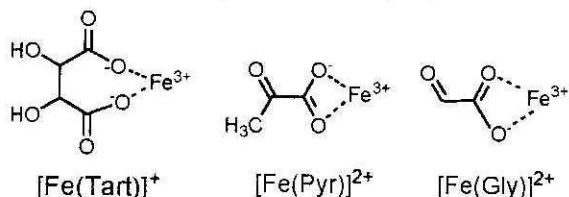
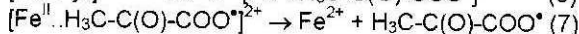
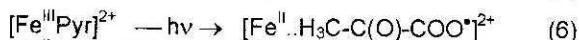
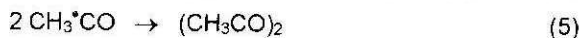
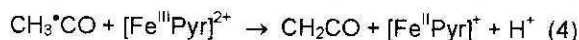
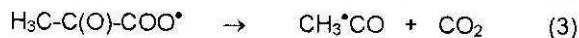
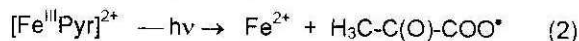


Рисунок 5. Комплексы  $Fe(III)$  с оксикислотами

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  $[Fe^{II}Pyru]^{2+}$  в присутствии метил виологена наблюдается образование катион-радикалов  $MV^+$  в реакции (8)

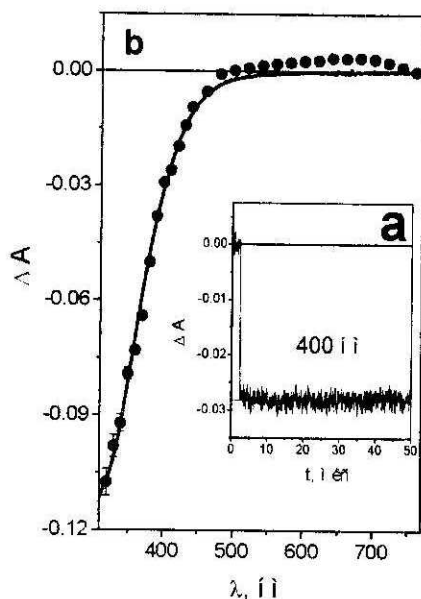
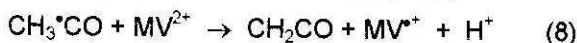


Рисунок 6. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) комплекса  $Fe(Pyru)^{2+}$  в  $H_2O$ .  $Fe(ClO_4)_3 - 5 \times 10^{-4} M$ ,  $NaPyru - 1,5 \times 10^{-3} M$ , обескислороженные растворы,  $pH=3,0$ , кювета 1 см. а – кинетическая кривой; б – спектр промежуточного поглощения

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 лобочным. Основной первичный процесс, по-видимому, связан с образованием радикального комплекса  $[Fe^{II}..H_3C-C(O)-COO^*]^{2+}$  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  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{..HC(O)-COO}^*]^{2+}$ , 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 minire-

- view // *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  $^{\bullet}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NCHO}$  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 $^{\bullet}$  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