

Свет очищающий

В 2008 г. премия им. В. В. Воеводского для молодых ученых была присуждена научному сотруднику Института химической кинетики и горения СО РАН к. х. н. Ивану Позднякову. Его работа посвящена фотохимии комплексов железа и свободных органических кислот в водных растворах. Новые результаты, полученные в ИХКГ, помогают понять механизмы самоочищения природных водоемов, а также открывают перспективы для создания на основе комплексов железа фотокатализаторов для очистки сточных вод.



Иван Поздняков поступил на отделение «Экология» факультета естественных наук НГУ в 1995 г. Первое настоящее исследование было выполнено по окончании первого курса, во время летней практики в научно-исследовательском стационаре на оз. Кротовая Лага. На третьем курсе Иван принял участие в экспедиции на Васюганские болота в Томской области, где были получены интересные результаты о влиянии растительного покрова на эмиссию метана. Эти полевые работы вместе с глубокой фундаментальной подготовкой позволили в дальнейшем серьезно заняться экологической фотохимией.

Экологическая фотохимия изучает процессы, инициированные светом в окружающей среде. Наиболее известное фотохимическое явление – *фотосинтез*, процесс образования органического вещества из углекислого газа и воды, обеспечивающий жизнь на нашей планете. Менее известен, но не менее важен обратный процесс – *фотодеградация*, которая приводит к минерализации органических веществ.

Последние два десятилетия в мире наблюдается устойчивый интерес к исследованию фотодеградации органических веществ, происходящей под действием солнечного света в природных водах. Он связан с возросшим антропогенным давлением на окружающую среду, необходимостью расширения наших знаний о естественных фотопроцессах и поиском новых катализаторов для очистки сточных вод. Активно исследуются как природные, так и модельные экосистемы.

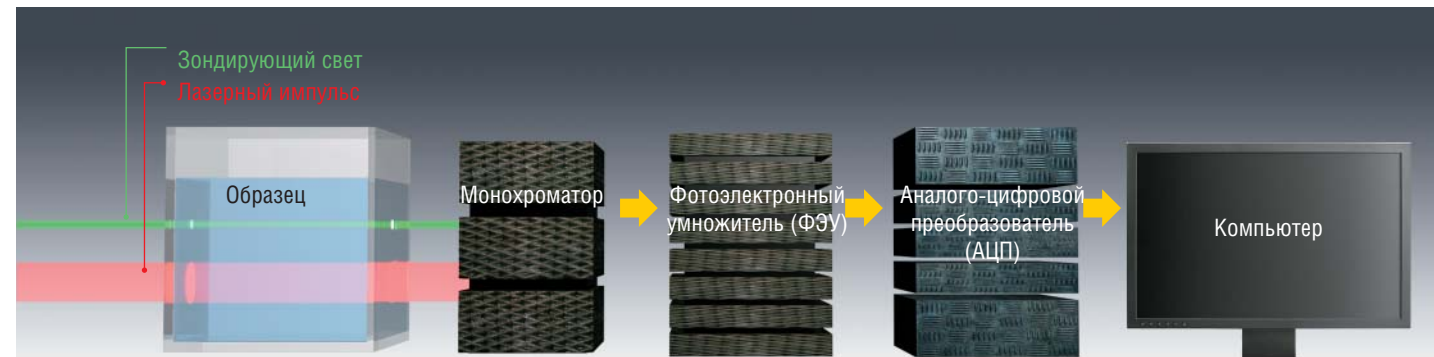
Железо широко распространено на Земле, и фотохимические реакции с участием этого элемента во многом определяют процессы трансформации органических соединений. Установлено, что одним из основных фото-

К. х. н. И. П. Поздняков (Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск)

активных соединений в природных водоемах являются комплексы трехвалентного железа с органическими кислотами и гидроксид-ионами. Воздействие солнечного излучения на воду, содержащую такие вещества, приводит к восстановлению трехвалентного железа до двухвалентного, фотодеградации и минерализации растворенной органики. В то же время сами механизмы природных фотохимических реакций остаются недостаточно изученными. В частности, практически неизвестна природа тех короткоживущих частиц, которые возникают при поглощении солнечной энергии растворенными в водной среде соединениями.

Отличительной чертой работ Позднякова и его соавторов стало применение к задачам экологической фотохимии времяразрешенных методов, дающих возможность наблюдать происходящие процессы в динамике (в отличие от стационарных методов, которые дают информацию только о начальном и конечном состояниях изучаемой системы). Этот современный подход позволил получить данные о природе первичных короткоживущих частиц, возникающих при фотодеградации, и детально исследовать механизм реакций.

Основной экспериментальный метод новосибирских фотохимиков – *наносекундный лазерный импульсный фотолиз*. Суть его в следующем: мощный лазерный импульс (он имитирует солнечное излучение) длительностью всего несколько наносекунд создает в образце высокую концентрацию короткоживущих частиц (это могут быть возбужденные состояния молекул, радикалы). В результате изменяются опти-



Импульсный фотолиз – эффективный экспериментальный метод в экологической фотохимии. Мощный лазерный импульс (он имитирует солнечное излучение) длительностью несколько наносекунд создает в образце высокую концентрацию короткоживущих частиц. С помощью пучка зондирующего света, перестраиваемого монохроматора и регистрирующей системы можно измерять поглощение света в образце на разных длинах волн в микросекундном масштабе времени. Так снимаются оптические спектры и определяются времена жизни короткоживущих частиц, что позволяет установить их природу и детально исследовать механизмы фотохимических реакций

ческие свойства образца и интенсивность прошедшего через него зондирующего света. Перестраиваемый монохроматор и регистрирующая система, состоящая из фотоэлектронного умножителя, аналого-цифрового преобразователя и компьютера, позволяет измерять поглощение образца на разных длинах волн и таким образом получать оптические спектры и определять время жизни короткоживущих частиц в микросекундном масштабе времени.

Метод лазерного импульсного фотолиза неоднократно доказывал свою эффективность при изучении экологически значимых комплексов железа. Так, несколько лет назад Поздняков с соавторами установили, что при возбуждении светом гидросокомплексов трехвалентного железа образуется высокореактивный гидроксильный радикал. Оказалось, что взаимодействие этого радикала с рядом типичных загрязняющих веществ приводит к их фотоокислению и, в конечном счете, минерализации до безвредных соединений – углекислого газа и воды. Эта работа, кстати, в 2002 г. тоже была отмечена премией им. В. В. Воеводского!

Еще одно интересное с точки зрения экологических исследований направление – фотохимия ароматических кислот и их комплексов с ионами все того же железа. Одна из таких кислот – салициловая – широко известна как компонент косметических средств. Производные салициловой кислоты (ПСК) являются простейшими аналогами сложных гуминовых кислот, растворенных в природной воде, поэтому могут служить удобным модельным объектом. Ивану Позднякову удалось показать, что, хотя комплексы железа с ПСК фотохимически стабильны, в случае, если в растворе дополнительно присутствуют свободные ионы ПСК,

то за счет переноса электрона с возбужденного светом ароматического иона происходит фотовосстановление Fe(III). Полученные данные позволяют выделить один из возможных природных механизмов, ответственных за активную фотодеградацию органического вещества, – фотовосстановление комплексов железа за счет межмолекулярного переноса электрона с возбужденных состояний ароматических кислот.

Исследования комплексов железа с более простыми органическими кислотами – винной, молочной, щавелевой – показали, что здесь первичным фотохимическим процессом для Fe(III) является внутримолекулярный перенос электрона с органического иона на ион железа с образованием долгоживущего радикального комплекса. До сих пор в литературе был описан другой механизм, основанный исключительно на стационарных измерениях. Теперь стало ясно, что он несостоятелен.

Новые результаты существенно развивают наши представления о фотохимических превращениях в природе и представляют интерес для широкого круга ученых, работающих в области экологической и фундаментальной фотохимии. Эти данные могут быть потенциально использованы для оценки вклада фотохимических реакций с участием комплексов железа и органических кислот в глобальный баланс углерода, серы и азота и поиска высокоэффективных фотокатализаторов для очистки промышленных стоков.

Логическим продолжением исследований, ведущихся в Институте химической кинетики и горения СО РАН, будет переход от модельных систем к изучению фотохимии значительно более сложных природных макромолекул – гуминовых кислот и их комплексов с ионами железа.