

ÉTUDE PAR PHOTOLYSE ÉCLAIR DE LA PHOTOIONISATION DES ANIONS FORMIATE, ACÉTATE ET OXALATE DANS L'EAU

M. ARVIS, H. LUSTIG* et B. HICKEL

DRA/SRIRMa, CEN Saclay, B.P. No 2, 91190 Gif sur Yvette (France)

(Reçu le 29 août 1979; révisé le 10 janvier 1980)

Résumé

Le spectre UV des anions formiate, acétate et oxalate a été étudié dans H₂O et D₂O. Dans D₂O on observe un déplacement du spectre vers les courtes longueurs d'onde, caractéristiques des bandes de transfert de charge au solvant. Le spectre de (COO⁻)₂ est composé seulement d'une bande de transfert de charge au solvant, tandis que les spectres des anions HCOO⁻ et CH₃COO⁻ comportent en outre des bandes correspondant à des transitions intramoléculaires.

La photolyse éclair de ces anions conduit à la formation d'électrons solvatés qui ont été identifiés par leur spectre d'absorption. La constante de vitesse de la réaction e_s⁻ + (COO⁻)₂ a été déterminée en fonction de la force ionique μ de la solution et, pour μ = 0,

$$k_{e_s^- + (COO^-)_2} = (7 \pm 0,7) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Summary

The UV spectra of formate, acetate and oxalate were studied in H₂O and D₂O. In D₂O the spectra are shifted towards shorter wavelengths, indicating the presence of a charge transfer-to-solvent transition (CTTS). The absorption spectrum of (COO⁻)₂ is composed only of a CTTS band, whereas the spectra of HCOO⁻ and CH₃COO⁻ show both intramolecular transitions and a CTTS process.

Flash photolysis of these anions gives transient formation of solvated electrons which were identified by their absorption spectrum. The rate constant of the reaction e_s⁻ + (COO⁻)₂ was determined as a function of the ionic strength of the solution and, for μ = 0,

$$k_{e_s^- + (COO^-)_2} = (7 \pm 0.7) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

*Adresse actuelle: Department of Chemistry, Technion Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa, Israel.

1. Introduction

La photochimie des anions des acides carboxyliques ne semble pas jusqu'à présent avoir beaucoup retenu l'attention [1]. Une des raisons est que ces anions ont des bandes d'absorption situées relativement loin dans l'UV ($\lambda < 220$ nm), ce qui complique l'étude expérimentale. Zechner et Gettoff [2] ont étudié la photolyse continue de l'ion formiate à 185 nm en présence de N_2O pour essayer de mettre en évidence la formation d'électron solvaté, selon les équations



et



La formation d'azote a été effectivement observée mais il n'est pas exclu que celui-ci puisse provenir de la réaction entre N_2O et l'ion formiate excité



et



L'interprétation est en outre compliquée par l'absorption directe des photons à 185 nm par N_2O qui conduit également à la formation de N_2 .

La photolyse éclair de l'anion acétate a été étudiée par Mittal *et al.* [3]. Après l'éclair photolytique ($\lambda > 200$ nm) ils n'ont pas observé la formation d'électron solvaté mais n'ont pas exclu que des photons de plus courte longueur d'onde puissent conduire à la photoionisation. Ils ont montré en outre que contrairement à l'acide il n'y avait pas de rupture de liaison carbone-carbone ou que du moins le rendement quantique était très faible



Nous avons donc repris ces études en utilisant un appareil de photolyse éclair coaxial permettant de photolyser en-dessous de 200 nm afin de pouvoir mettre directement en évidence, si elle a lieu, la photoionisation de ces anions. Nous avons également inclus dans ce travail l'anion oxalate dont la photolyse ne semble pas avoir fait récemment l'objet d'étude, contrastant avec les nombreux travaux où celui-ci est complexé avec des métaux de transition [4].

Pour identifier la transition responsable de la photoionisation qui peut être soit une transition intramoléculaire, soit une bande de transfert de charge au solvant, nous avons comparé le spectre de ces anions dans H_2O et D_2O . En effet lorsqu'on remplace H_2O par D_2O , la bande de transfert de charge au solvant est déplacée vers les courtes longueurs d'onde tandis que les transitions intramoléculaires $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ restent in affectées ou se déplacent légèrement vers le rouge [5].

2. Conditions expérimentales

2.1. Préparation des solutions

Le formiate de césium, l'acétate et l'oxalate de sodium sont des produits Merck de qualité "pour analyse" ou "suprapur". L'eau utilisée pour la préparation des solutions était tridistillée sous atmosphère d'oxygène et avant photolyse les solutions étaient dégazées sous vide pour éliminer O_2 et CO_2 . Le D_2O (99,8%) provient du "Bureau des isotopes stables" à Saclay.

2.2. Appareillage

Les spectres d'absorption ont été observés sur un spectrophotomètre Jouan Spectral DT 170, dont le pouvoir de résolution et la reproductibilité en longueur d'onde sont respectivement de 2 Å et 0,5 Å à 200 nm.

Les spectres d'absorption des espèces transitoires ont été déterminés point par point, notamment en ce qui concerne le spectre d'absorption de l'électron solvaté où la densité optique à chaque longueur d'onde était prise 4 μs après le départ de l'éclair photolytique. Cette mesure, correspondant dans nos conditions expérimentales à la valeur de la densité optique initiale extrapolée à partir de la courbe de décroissance de l'électron solvaté, était faite en utilisant pour chaque longueur d'onde une nouvelle solution dégazée.

Les expériences de photolyse éclair ont été réalisées à l'aide d'un appareil construit au laboratoire et décrit dans une précédente publication [6]. Dans ce travail, l'énergie électrique dissipée par l'éclair photolytique variait de 500 à 930 J. La lumière d'analyse est fournie par le continuum d'un arc au xénon Osram XBO 450 W. Un monochromateur MacPherson 0,3 M, placé à la sortie de la cuve d'absorption, sélectionne la longueur d'onde de la lumière d'analyse. La détection photoélectrique se fait au moyen d'une part, d'un photomultiplicateur Hamamatsu R 446 et d'autre part, d'un oscilloscope Tektronix 454 A. Les signaux correspondant aux cinétiques de décroissance des espèces transitoires sont photographiés sur film polaroid.

La cuve de photolyse est constituée d'un tube cylindrique en silice de qualité "suprasil" de 1 mm d'épaisseur (90% de transmission à 180 nm), de 25 cm de longueur et de 10 mm de diamètre intérieur. Deux fenêtres en suprasil obturent les deux extrémités du cylindre qui porte en outre à proximité d'une des fenêtres un tube servant au remplissage sous vide de la cuve. Un filtre optique en verre (MTO) éliminant les longueurs d'onde inférieures à 320 nm, était interposé sur le faisceau d'analyse lors de l'exploration du domaine de longueur d'onde 400 - 820 nm. Dans la série d'expériences couvrant la région 240 - 300 nm, des filtres interférentiels ont également été employés.

3. Résultats

3.1. Spectre d'absorption des anions carboxylates

Un enregistrement préliminaire des spectres d'absorption des ions formiate, acétate et oxalate dans H_2O a montré la parfaite concordance de ces

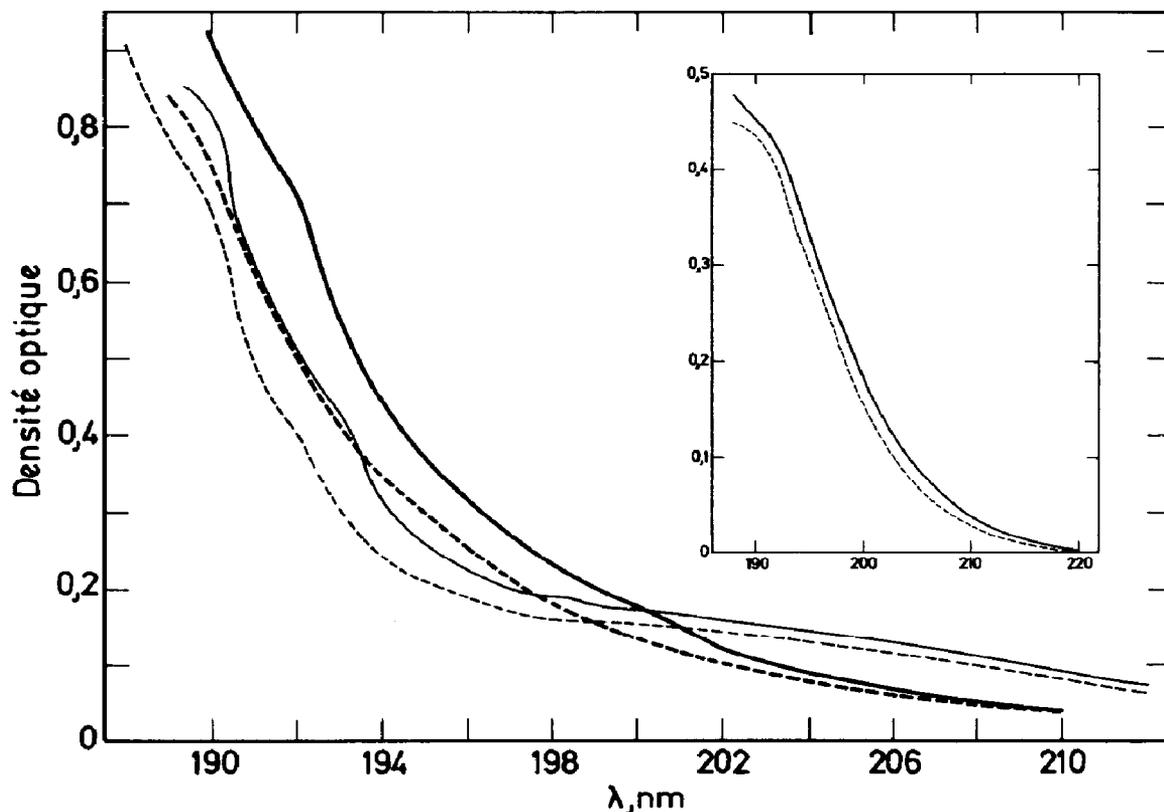


Fig. 1. Spectres des anions dans H_2O (traits pleins) et dans D_2O (pointillés) mesurés avec une cuve de 1 cm: traits gras, $\text{HCOO}^- = 2 \times 10^{-3}$ M; traits fins, $\text{CH}_3\text{COO}^- = 10^{-3}$ M; encadré, $(\text{COO}^-)_2 = 10^{-4}$ M.

spectres avec ceux obtenus par Ley et Arends (voir réf. 7) et l'impossibilité d'atteindre dans nos conditions expérimentales les maxima d'absorption qui sont situés plus loin dans l'UV. En présence de D_2O on observe un déplacement du spectre vers les grandes énergies (Fig. 1) caractéristiques des spectres de transfert de charge au solvant [5]. Ce déplacement est d'environ 500 cm^{-1} pour les ions formiate et acétate et de 300 cm^{-1} pour l'ion oxalate à 190 nm, les coefficients d'extinction ϵ à la même longueur d'onde dans H_2O étant respectivement de 400, 900 et $4700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.2. Photolyse éclair

L'excitation de solutions désaérées de formiate de césium, d'acétate et d'oxalate de sodium produit deux absorptions transitoires situées l'une dans le domaine spectral 400 - 820 nm, l'autre dans la région 230 - 320 nm. Ces deux absorptions disparaissent par des cinétiques différentes.

3.2.1. Région spectrale 400 - 820 nm

Les résultats relatifs à la photolyse de solutions désaérées de formiate de césium 5×10^{-3} M à pH 6,8 sont reportés sur la Fig. 2 et reproduisent le

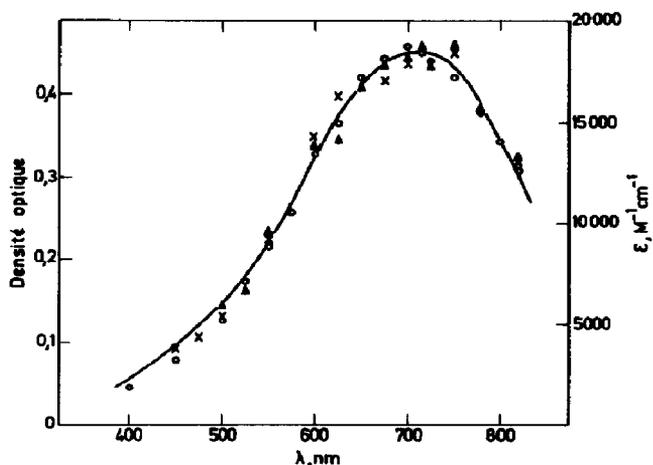


Fig. 2. Spectres de e_s^- obtenus par photolyse éclair de HCOO^- à 5×10^{-3} M: O, premier flash; Δ , deuxième flash; X, troisième flash; —, réf. 8.

spectre d'absorption de l'espèce transitoire observée entre 400 et 820 nm. Le maximum d'absorption se situe à 715 nm.

En présence d'oxygène (solution aérée) l'absorption disparaît. Nous attribuons le spectre transitoire à l'électron solvaté formé par photoionisation de l'ion formiate selon l'éqn. (1). Cette attribution est justifiée par la quasi-identité entre le spectre trouvé et le spectre d'absorption de l'électron solvaté obtenu par radiolyse pulsée de l'eau [8] que nous avons normalisé et reproduit sur la Fig. 2.

La cinétique de disparition du premier ordre de l'électron solvaté n'est pas affectée par un changement de la concentration initiale du soluté ce qui semble confirmer la faible réactivité de e_s^- avec l'ion formiate ($k \leq 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [9].

La photolyse éclair de solutions aqueuses désaérées d'acétate et d'oxalate de sodium donne également lieu à la formation transitoire d'électron solvaté, dont le rendement maximum a été observé à des concentrations respectives de soluté de 10^{-3} M et 5×10^{-4} M. Le pH des solutions était de 6,5 pour l'acétate et de 6,8 pour l'oxalate. La seconde constante de dissociation de l'acide oxalique ayant un pK de 4,19, c'est bien le dianion $(\text{COO}^-)_2$ qui était photolysé. Par rapport au cas du formiate, la quantité initiale d'électron solvaté est inférieure d'un facteur 5 dans le cas de l'acétate et supérieure d'un facteur 2 dans celui de l'oxalate.

3.2.2. Région spectrale 230 - 320 nm

On observe une autre absorption transitoire dans la région 230 - 320 nm lorsqu'une solution de formiate de césium 5×10^{-3} M est photolysée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le spectre d'absorption de cette espèce est représenté sur la Fig. 3 en même temps que le spectre du radical ion CO_2^- obtenu par radiolyse pulsée de solution aqueuse de formiate de sodium [10]. Cette absorption décroît selon une cinétique de

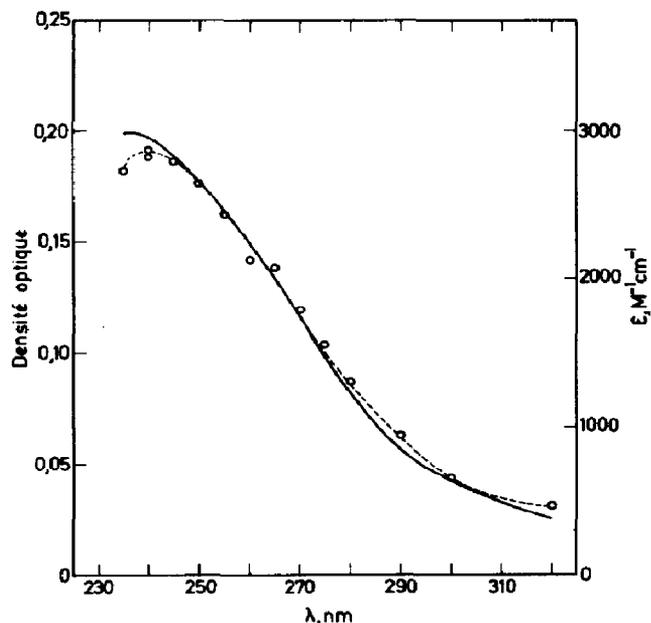


Fig. 3. Spectre obtenu par photolyse éclair de HCOO^- à 5×10^{-3} M après disparition de e_s^- (O) et spectre de CO_2^- d'après réf. 10 (—).

second ordre avec $2k/\epsilon = 3 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ à 235 nm et $2k/\epsilon = 4,25 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ à 260 nm.

4. Discussion

4.1. Spectres de HCOO^- , CH_3COO^- et $(\text{COO}^-)_2$

Le spectre électronique de l'ion formiate se compose d'une absorption débutant vers 220 nm et présentant des épaulements assez peu marqués. En solution aqueuse la première bande à 200 nm ($\epsilon \approx 100$) a été attribuée à une transition $n \rightarrow \pi^*$ [11]. D'autre part, HCOONa en solution dans l'hexafluoroacétone hémihydrate présente une absorption augmentant de façon monotone entre 200 et 162 nm, suggérant que la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de cet ion dans un solvant polaire est située juste au-delà de 7,7 eV [11] en accord avec les calculs de Bery [12] qui trouve 7,4 eV pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les résultats dans H_2O et D_2O montrent qu'il existe au moins deux bandes. L'une vers 200 nm, insensible au changement de H_2O à D_2O , est la bande $n \rightarrow \pi^*$. Nous suggérons que l'autre bande à plus grande énergie, qui se déplace d'environ 500 cm^{-1} en passant de H_2O à D_2O , est due à une bande de transfert de charge au solvant. Sur la base des résultats expérimentaux il n'est pas possible d'exclure la contribution d'une troisième bande due à une transition intramoléculaire $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $\sigma \rightarrow \pi^*$ [13] dont le maximum serait situé vers 160 nm.

Dans le cas de l'anion oxalate, l'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde de manière uniforme en passant de H_2O à D_2O et nous

attribuons celà à une bande de transfert de charge au solvant avec une contribution négligeable des transitions intramoléculaires.

4.2. Formation d'électron solvaté

Dans les trois cas étudiés, on observe immédiatement après l'éclair photolytique le spectre caractéristique de l'électron solvaté [8]. Les résultats précédents de photolyse éclair montraient que, dans le cas de l'ion acétate, l'excitation dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ ne conduisait pas à la photoionisation [3]. Dans le cas des anions minéraux qui possèdent un spectre de transfert de charge au solvant (halogénures, pseudohalogénures, sulfates, etc. [14], la photolyse dans la bande de transfert de charge conduit toujours à la formation d'électron solvaté. La réciproque n'est pas vraie et, dans la photochimie de composés aromatiques et hétérocycliques, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ donnent lieu dans de nombreux cas à la formation d'électron solvaté [15 - 17]. Un des cas les mieux connu est celui de l'ion phénolate [18] dont le spectre d'absorption n'est pas dû à un transfert de charge au solvant. Il est intéressant de noter que lorsqu'on remplace H_2O par D_2O le spectre de l'ion phénolate reste identique [19]. Bien que l'on ne puisse pas, comme nous l'avons signalé plus haut, exclure totalement la présence d'une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $\sigma \rightarrow \pi^*$ en plus de la bande de transfert de charge au solvant, l'explication la plus simple de nos résultats expérimentaux est que la formation d'électrons solvatés est consécutive à un transfert de charge au solvant et non à l'ionisation d'un état excité intramoléculaire



A ce sujet, on peut noter que c'est l'anion oxalate dont le spectre montre le mieux le caractère de transfert de charge au solvant qui donne lieu à la plus grande formation d'électrons solvatés.

4.3. Décroissance de l'électron solvaté

La durée de vie de l'électron solvaté dans les conditions expérimentales employées est de quelques dizaines de microsecondes. Dans le cas des solutions de formiate et d'acétate, la réaction



est trop lente ($k < 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [20]) pour être observée et la durée de vie de l'électron solvaté est indépendante de la concentration en anions. Par contre, pour les solutions d'oxalate, la durée de vie de l'électron solvaté décroît avec la concentration initiale d'oxalate en suivant une cinétique de pseudo-premier ordre. Dans la littérature [20] des valeurs assez divergentes comprises entre 10^7 et $4,8 \times 10^7$ ont été reportées pour la constante de vitesse de la réaction



La constante de vitesse de cette réaction doit dépendre de la force ionique de la solution suivant l'équation de Brönsted et Bjerrum (voir réf. 21)

$$\log k = \log k_0 + \frac{Z_A Z_B \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}}$$

où k et k_0 sont respectivement les constantes de vitesse à force ionique μ et à force ionique zéro, Z_A et Z_B étant les valences des ions réagissant. La constante de vitesse $k_{e_s^- + (\text{COO}^-)_2}$ a été déterminée pour plusieurs concentrations d'oxalate de sodium après soustraction de la décroissance de l'électron solvaté avec le solvant. La droite des moindres carrés (Fig. 4) donne $Z_A Z_B = 1,88$ et $k_0 = (7,0 \pm 0,7) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 20 °C.

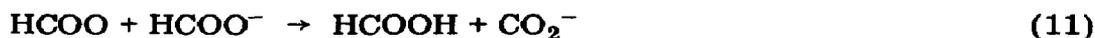
4.4. Formation des radicaux CO_2^- et HCOO

Après disparition de l'électron solvaté, le spectre observé par photolyse éclair de HCOO^- est très voisin du spectre de CO_2^- [10] (Fig. 3). Ce radical peut être formé par les réactions



avec $k_{10} = 1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La réaction (10) est suffisamment rapide [22] ($t_{1/2} = 1 \mu\text{s}$) pour que l'on ne puisse pas distinguer CO_2^- provenant directement de la photolyse (réaction (9)) de celui provenant de la réaction (10). Lors de la photolyse continue à 185 nm de solution aqueuse de HCOO^- , Zechner et Getoff [2] ont observé la formation d'hydrogène avec un rendement quantique de 0,07 qui provient très certainement des réactions (9) et (10). Un autre radical qui devrait être formé avec un rendement quantique égal à celui de l'électron solvaté ($\phi_{e_s^-} = 0,06$ [2]) est le radical HCOO , dont le spectre est inconnu. Nous n'avons pas trouvé d'absorption pouvant correspondre à ce radical, soit que son spectre soit presque identique à celui de CO_2^- , soit qu'il disparaisse par la réaction (11) qui est exothermique d'environ 20 kcal



et partiellement par la réaction de recombinaison



Une indication supplémentaire, montrant que le radical observé est très probablement CO_2^- , est fournie par l'étude de la décroissance de l'absorption dans la région spectrale 230 - 310 nm après la disparition de l'électron solvaté environ 80 μs après le début de l'éclair photolytique. Nous avons vu que cette absorption disparaissait en suivant une cinétique du deuxième

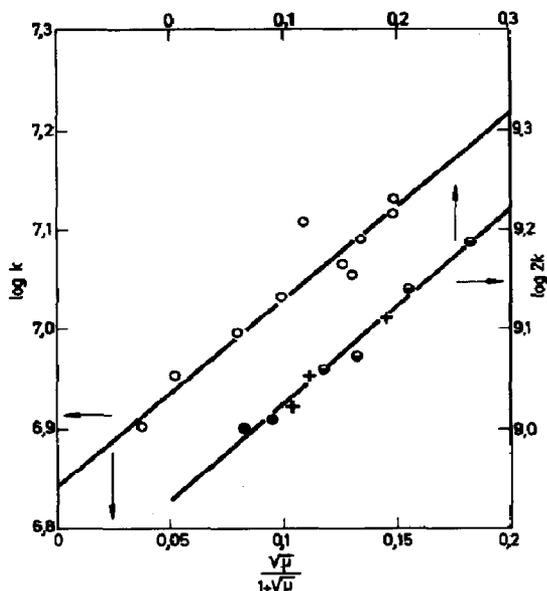


Fig. 4. Effet de la force ionique sur les constantes de vitesse: O, réaction (8); ●, +, ⊙, disparition de CO_2^- ; ●, HCOOCs ; +, $\text{HCOOCs} + \text{KClO}_4$; ⊙, $\text{HCOOCs} + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

ordre. S'il s'agit d'une réaction entre deux radicaux CO_2^- on doit observer un effet de la force ionique sur la constante de vitesse k de la réaction (13)



En portant $\log 2k$ en fonction de $\mu^{1/2}/(1 + \mu^{1/2})$, on doit observer une pente de 1. Les expériences ont été faites à 280 et 260 nm en prenant $\epsilon_{280} = 1250$ et $\epsilon_{260} = 2230 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [10]. On a fait varier la force ionique de la solution en ajoutant KClO_4 et $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. On obtient une droite de pente 0,97 (Fig. 4) qui montre que les deux espèces réagissantes portent chacune une charge négative. Une réaction entre CO_2^- et HCOO^- conduirait à un même effet de la force ionique mais la cinétique de décroissance de CO_2^- serait alors du pseudo-premier-ordre et non du second ordre. L'extrapolation à force ionique nulle donne $2k_{13} = (8,4 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valeur très voisine de celles obtenues par radiolyse éclair: $2k_{13} = 9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $\mu = 0$ [23] et $2k_{13} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour $\mu = 0,03$ [10].

5. Conclusion

L'étude du spectre UV des anions formiate, acétate et oxalate montre la présence d'une bande de transfert de charge au solvant. La photolyse dans cette bande de transfert de charge conduit à la formation d'électrons solvatés qui ont été mis en évidence par leur spectre d'absorption transitoire. Le spectre du radical parent provenant de la photoionisation n'a pas été observé et dans le cas de l'anion formiate, outre l'électron solvaté, il existe une absorption dans l'UV probablement due à CO_2^- . Celui-ci proviendrait de réac-

tions secondaires et de processus de fragmentation qui se produisent concurremment à la photoionisation.

Remerciements

Les auteurs remercient J. Sutton pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

- 1 J. G. Calvert et J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1966, p. 427.
- 2 J. Zechner et N. Getoff, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6** (1974) 215.
- 3 L. J. Mittal, J. P. Mittal et E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 1482.
- 4 G. D. Cooper et B. A. de Graff, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 2897.
- 5 M. Halman et I. Platzner, *Proc. Chem. Soc. London*, (1964) 261.
- 6 J. C. Mialocq, F. Barat, L. Gilles, B. Hickel et B. Lesigne, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 742.
- 7 E. Rabinowitch, *Rev. Mod. Phys.*, **14** (1942) 112.
- 8 M. Anbar et E. J. Hart, *The Hydrated Electron*, Wiley, New York, 1970.
- 9 A. J. Swallow, *Photochem. Photobiol.*, **7** (1968) 683.
- 10 P. Neta, M. Simic et E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 4207.
- 11 H. Basch, M. B. Robin et N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 5007.
- 12 J. C. Bery, *Theor. Chim. Acta*, **7** (1967) 249.
- 13 S. Nagakura, K. Kaya et H. Tsubomura, *J. Mol. Spectrosc.*, **13** (1964) 1.
- 14 M. J. Blandamer et M. Fox, *Chem. Rev.*, **70** (1970) 59.
- 15 H. I. Joschek et L. I. Grossweiner, *Adv. Chem. Sér.*, **50** (1965) 279.
- 16 H. I. Joschek et L. I. Grossweiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3261.
- 17 R. Lesclaux et J. J. Dubien, dans J. B. Birks (éd.), *Organic Molecular Photophysics*, Wiley, Londres, 1973, T. 1, p. 457.
- 18 J. Jortner, M. Ottolenghi et G. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2712.
- 19 M. Arvis, H. Lustig et B. Hickel, résultats non publiés, 1978.
- 20 M. Anbar, M. Bambenek et A. B. Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution: 1. hydrated electron, *Natl Bur. Stand.*, **43** (1973).
- 21 A. A. Frost et R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York, 2ème éd., 1961, p. 150.
- 22 P. Neta et R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 2673.
- 23 J. P. Keene, Y. Raef et A. J. Swallow, dans M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow et J. H. Baxendale (éds.), *Pulse Radiolysis*, Academic Press, New York, 1965, p. 99.