

УДК 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. КРЮКОВ, З. А. ТКАЧЕНКО

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ХЛОРИДОМ ТИТАНА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 VI 1971)

Ранее нами было установлено ⁽¹⁾, что хлорное железо способно сенсibilизировать к действию мягкого ультрафиолетового и сине-фиолетового света процессы жидкофазного окисления кислородом ряда органических соединений. Интересно, может ли эффект ионной сенсibilизации реализоваться с участием других неорганических ионов и солей. В настоящей

работе обнаружено, что это явление наблюдается также в случае спиртовых растворов четыреххлористого титана. Были изучены фотохимические реакции как в присутствии кислорода, так и без него и установлено, что спирт окисляется в альдегид. В отсутствие кислорода четырехвалентный титан восстанавливается до трехвалентного, после чего фотореакция прекращается. В растворах,

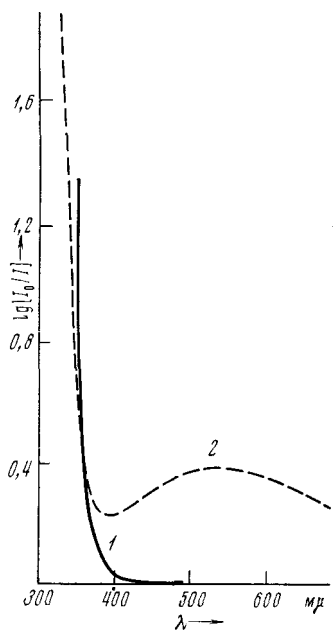


Рис. 1

Рис. 1. Спектры спиртового раствора тетрахлорида титана: 1 — до облучения, 2 — после 2,5 час. облучения

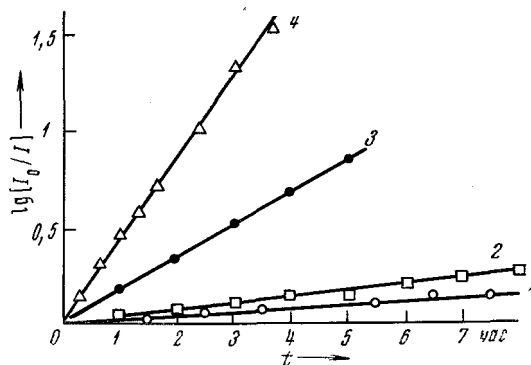


Рис. 2

Рис. 2. Изменение светопоглощения при $\lambda = 590$ мк в ходе облучения обезгаженных спиртовых растворов с различными концентрациями тетрахлорида титана. Концентрации TiCl_4 (мол/л): 1 — 0,054; 2 — 0,161; 3 — 0,752; 4 — 1,517

насыщенных кислородом, происходит непрерывная регенерация окисленной формы ионов титана, способной участвовать в фотохимической стадии процесса окисления этанола. В этом случае ионы титана проявляют как сенсibilизирующее, так и катализирующее действие.

В работе использовался этиловый спирт, очищенный и высушенный по методике ⁽²⁾, и TiCl_4 марки х.ч., перегнанный в вакууме непосредственно

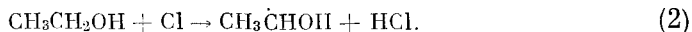
перед опытами. Облучение производилось лампой ДРШ-1000 с применением стеклянного светофильтра, не пропускающего свет с $\lambda < 300-200$ м.к. В опытах, проводимых в отсутствие кислорода, обезгаживание растворов выполнялось на высоковакуумной установке до остаточного давления $2-5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. В другой серии опытов в ходе облучения через раствор непрерывно барботировался кислород.

Растворы четырехвалентного титана в этиловом спирте представляют собой сложную смесь различных носителей поглощения света. В таких растворах присутствуют как сольватированные молекулы TiCl_4 , так и продукты сольволита $\text{TiCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ и $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (3). Эти соединения характеризуются интенсивными полосами поглощения в у.-ф. области с $\lambda < 300$ м.к. Длинноволновые ветви этих полос простираются до синефиолетовой области спектра. При облучении растворов в отсутствие кислорода происходит фотохимическое восстановление ионов титана. Об этом свидетельствует появление сиренево-синей окраски растворов и возникновение новой полосы в видимой области спектра (рис. 1). Эта полоса, согласно (4), принадлежит комплексу треххлористого титана со спиртом и соответствует электронному переходу $T_{2g} - E_g$. Процесс образования TiCl_3 протекает линейно во времени, и скорость его, как видно из рис. 2, заметно растет с увеличением исходной концентрации TiCl_4 в растворе. Квантовые выходы этого процесса в достаточно концентрированных растворах достигают величины порядка единицы. Газохроматографический анализ облученных растворов показал, что в ходе фотовосстановления ионов титана происходит окисление этилового спирта в ацетальдегид.

Полосы поглощения тетрахлорида, а также алкоголятов титана принадлежат к типу полос переноса заряда (5). Поэтому действие квантов света, соответствующих этим полосам, приводит к фотовосстановлению



Образующиеся при этом атомы хлора, как известно, способны легко дегидризовать молекулы спирта, в результате чего должны получаться свободные радикалы $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, как это ранее наблюдалось при облучении спиртовых растворов хлорида железа (6),



Скорость первичного фото процесса (1) при постоянной интенсивности источника и полном поглощении раствором падающего света не должна изменяться с увеличением концентрации TiCl_4 в растворе. Наблюдающееся на опыте заметное увеличение скорости образования TiCl_3 с возрастанием исходной концентрации TiCl_4 прямо указывает на то, что ионы четырехвалентного титана участвуют также в темновой стадии окисления радикалов в ацетальдегид:

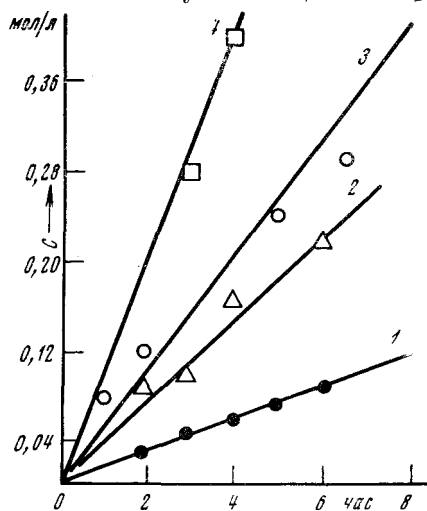
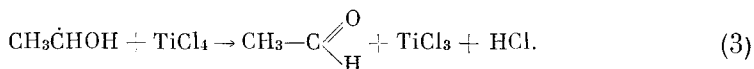


Рис. 3. Кинетические кривые образования ацетальдегида в ходе облучения в присутствии кислорода спиртовых растворов тетрахлорида титана. Концентрации TiCl_4 (мол/л): 1 — 0,29; 2 — 0,57; 3 — 0,68; 4 — 0,83

Из приведенной схемы следует, что максимально возможный квантовый выход процесса образования ионов Ti^{3+} должен быть равным 2. Тот факт, что даже в достаточно концентрированных растворах он близок к 1, свидетельствует об эффективном процессе первичной рекомбинации $TiCl_3$ и Cl в клетке растворителя.

При облучении растворов, насыщенных кислородом, происходят, по-видимому, такие же процессы фотовосстановления четырехвалентного титана. Однако в этих условиях образующийся трехвалентный титан тут же окисляется и таким образом снова сводится в фотохимическую стадию процесса. Как и в описанных выше опытах, в ходе фотопроцесса образуется ацетальдегид. Как видно из рис. 3, накопление его в растворе происходит пропорционально времени облучения. Скорость этого процесса увеличивается с ростом концентрации $TiCl_4$.

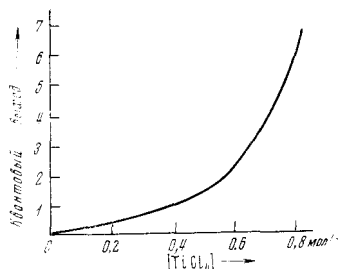
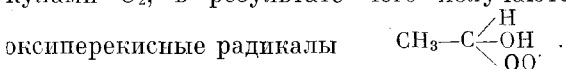
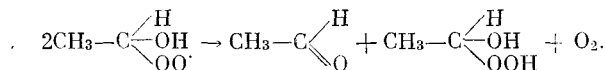
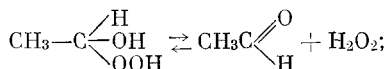
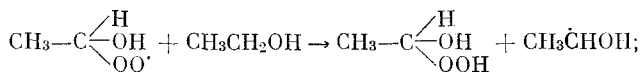


Рис. 4. Кривая роста квантового выхода процесса окисления спирта в альдегид с увеличением концентрации тетраоксида титана в растворе

В насыщенных кислородом растворах образующиеся радикалы $CH_3\dot{C}HOH$ приобретают возможность взаимодействовать с молекулами O_2 , в результате чего получаются оксиперекисные радикалы

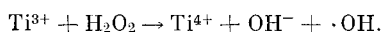


Дальнейшее развитие темнового процесса идет, согласно современным представлениям ⁽⁷⁾, по механизму цепных реакций



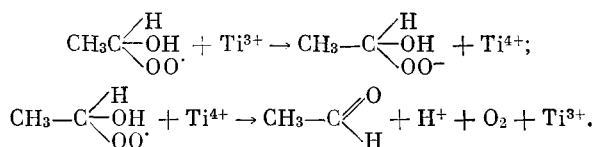
Действительно, измерения квантовых выходов процесса образования ацетальдегида показали, что они в достаточно концентрированных растворах составляют величины порядка 5—7 единиц (рис. 4). Этим прямо подтверждается цепной характер фотохимического процесса окисления с участием кислорода.

В случае опытов, проведенных в отсутствие кислорода, зависимость скорости фотопроцесса от концентрации $TiCl_4$ была близка к линейной. Для растворов, насыщенных кислородом, линейный характер такой зависимости соблюдается только при низких концентрациях $TiCl_4$. Наблюдающееся резкое возрастание квантовых выходов образования альдегида в случае растворов с исходными концентрациями $TiCl_4$ более чем 0,5—0,6 мол/л не может быть объяснено только тем, что соль участвует в темновой реакции (3). Это заставляет нас предположить, что ионы титана оказывают также катализирующее действие на ход процесса фотохимического окисления этилового спирта. Катализ осуществляется, по-видимому, прежде всего при взаимодействии образующейся перекиси водорода с ионами трехвалентного титана:



Такой процесс, как известно ⁽⁸⁾, легко проходит при комнатной температуре и должен в наших условиях приводить к разветвлению цепи вследствие взаимодействия гидроксильных радикалов с молекулами спирта. Наблюдающиеся на опыте величины квантовых выходов, однако, показывают, что длина цепи исследуемого процесса относительно небольшая. Воз-

можно, это объясняется обрывом цепи при взаимодействии ионов титана с оксиперекисными радикалами:



Такой механизм ингибирования, как было показано в работах (9), характерен для ряда ионов металлов переменной валентности.

Совокупность полученных данных показывает, что взаимодействие тетрахлорида титана с этиловым спиртом представляет собой сложный комплекс реакций, включающий как фотохимическую стадию, так и темновые, в которых эта соль может катализировать и, возможно, ингибировать отдельные процессы.

Институт физической химии
Академии наук УССР
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступило
28 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Крюков, С. А. Иванецкая, Укр. хим. журн., 34, 3 (1968); А. И. Крюков, С. А. Иванецкая и др., Укр. хим. журн., 34, 93 (1968); А. И. Крюков, З. А. Ткаченко, ДАН, 179, 1340 (1968); Б. Я. Даин, А. И. Крюков, Сборн. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 583; А. И. Крюков, Л. Н. Опанасенко, ЖФХ, 43, 765 (1969). ² А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958. ³ Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, М., 1969. ⁴ Н. Hartmann, H. L. Schläfer, K. H. Hansen, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 284, 153 (1956). ⁵ C. Dijagraf, J. P. G. Roussen, Spectrochim. acta, 24A, 1213 (1968). ⁶ А. И. Крюков, Л. В. Назарова, Б. Я. Даин, Укр. хим. журн., 29, 812 (1963). ⁷ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления в жидкой фазе, «Наука», 1965; Н. М. Эмануэль, Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 375; Н. М. Эмануэль, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, № 2 (1966). ⁸ Сборн. Перекись водорода и перекисные соединения, М., 1951. ⁹ А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, ДАН, 178, 379 (1968); А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, Изв. АН УССР, сер. хим., 1969, 1652; В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2764; Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 328.