

А. И. КРЮКОВ, З. А. ТКАЧЕНКО, С. Я. КУЧМИЙ

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСОТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 I 1973)

Фотохимические свойства соединений ванадия до настоящего времени почти не изучались (¹). Можно предположить, что в органических средах облучение соединений ванадия(V), обладающих сильной окислительной способностью, будет приводить к фотопереносам электрона и соответствующим окислительно-восстановительным реакциям. В настоящей работе изучено фотохимическое восстановление оксотрихлорида ванадия в этиловом спирте.

В работе использовался этиловый спирт, очищенный по (²) и высушенный с помощью цеолита NaX. Оксотрихлорид ванадия был получен при взаимодействии хлористого тионила с пятиокисью ванадия и очищен путем перегонки. Из исследуемых растворов предварительно удалялся воздух до остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Облучение выполнялось лампой ДРШ-1000 через светофильтр УФС-2. Спектры поглощения в видимой и у.-ф. областях снимались на спектрофотометре «Specord», а спектры э.п.р. — на радиоспектрометре РЭ-1301. Продукты фотохимической реакции анализировались на хроматографе ЛХМ-8МД, модель 5.

При растворении бледно-желтого оксотрихлорида ванадия в спиртах появляется интенсивная бурая окраска. В спектре таких растворов наблюдается сплошное поглощение, захватывающее участок с $\lambda < 400-450$ нм. Более разбавленные растворы ($C=10^{-4}$ мол/л) характеризуются тремя размытыми полосами поглощения с максимумами у 210, 250 и 300 нм. Проведенное нами исследование методами и.к.с. и я.м.р. показало, что в спиртовых растворах пентавалентный ванадий находится в виде алкоголятных комплексов типа $[\text{ROVO}]^{2+}$, $[(\text{RO})_2\text{VO}]^+$ и $[(\text{RO})_3\text{VO}]$. Наблюдающиеся полосы этих комплексов в у.-ф. области спектра следует отнести к типу полос переноса заряда, так как ванадий(V) не имеет d -электронов. Таким образом, при облучении растворов оксотрихлорида ванадия в спиртах должны происходить внутрикомплексные фотопереносы электрона, ведущие к окислительно-восстановительным превращениям. Действительно, наши опыты показали, что в ходе облучения исчезает бурая окраска растворов. При этом в широком спектральном участке 650–850 нм появляется новая полоса поглощения с максимумом у 760 нм (рис. 1). В ходе облучения раствор постепенно приобретает вначале зеленоватую, а затем голубую окраску. Наблюдающаяся новая полоса принадлежит соединению ванадила и обязана своим происхождением $d-d$ -переходу.

Процесс фотохимического восстановления алкоголятов ванадия был исследован также методом э.п.р. При облучении растворов при комнатной температуре появляется сигнал э.п.р., состоящий из 8 компонентов сверхтонкой структуры. Известно (³), что такой спектр э.п.р. характерен для соединений четырехвалентного ванадия. Он вызван взаимодействием неспаренного d -электрона с ядром ванадия, спин которого составляет $7/2$. Образцы, облучавшиеся при 77° К, давали более сложный спектр э.п.р. (рис. 2). Он представляет собой суперпозицию спектра э.п.р. ванадила и сигнала, расположенного в области свободного электрона, принадлежаще-

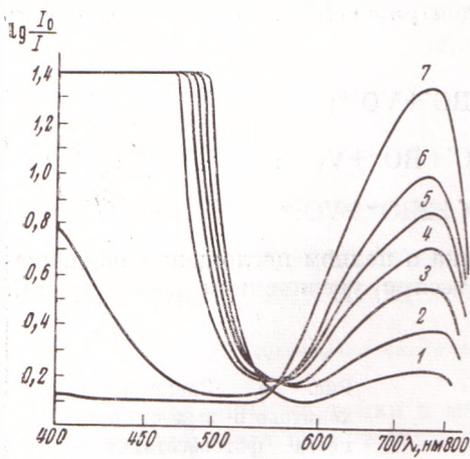


Рис. 1

Рис. 1. Изменение спектра поглощения VOCl_3 в спиртовом растворе при облучении ($C_{\text{VOCl}_3} = 6,2 \cdot 10^{-2}$ мол/л); 1 – 12 мин. облучения, 2 – 22, 3 – 32, 4 – 42, 5 – 52, 6 – 62, 7 – 92 мин. облучения

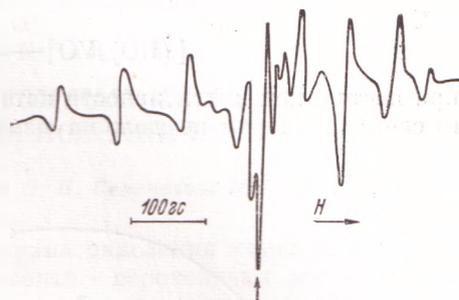


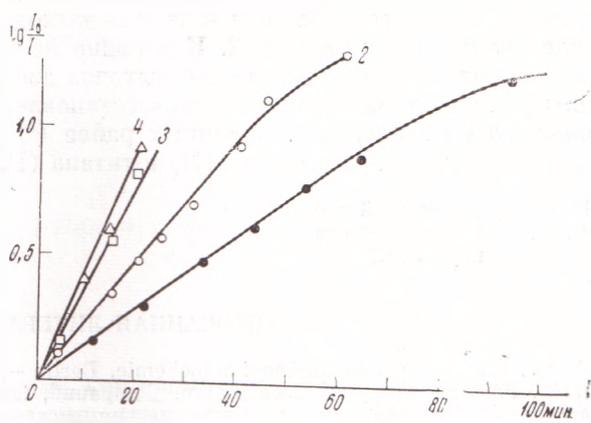
Рис. 2

Рис. 2. Спектр э.п.р. замороженного облученного раствора VOCl_3 в этаноле. Стрелкой указана область свободного электрона

го свободным радикалам из молекул спирта. Интенсивность обоих сигналов в ходе облучения возрастает параллельно.

В результате фотопереносов электрона в алкоголятных комплексах должны образовываться алкоксильные радикалы, которые согласно (4) легко изомеризуются в радикалы типа RCHOH . Группа узких линий с константой расщепления около 22–25 гс, по-видимому, представляет собой центральную часть квинтиплета радикала CH_3CHOH (рис. 2). Наши опыты показали, что после размораживания и повторного замораживания об-

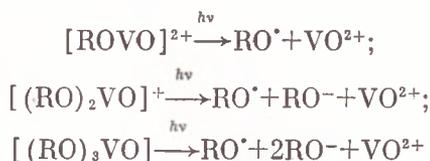
Рис. 3. Кинетические кривые образования соединения ванадила при облучении растворов оксотрихлорида ванадия в спирте с различными исходными концентрациями (мол/л): 1 – $6,2 \cdot 10^{-2}$, 2 – $1,5 \cdot 10^{-1}$, 3 – $3,1 \cdot 10^{-1}$, 4 – $6,22 \cdot 10^{-1}$



разцов сигнал, принадлежащий свободным радикалам, полностью исчезает, а интенсивность спектра э.п.р. ванадила увеличивается. Из этого следует, что при повышении температуры свободные радикалы гибнут, восстанавливая пятивалентный ванадий.

Хроматографический анализ облученных растворов в этаноле показал, что основным продуктом окисления является ацетальдегид. Фотохимический процесс восстановления ванадия(V) и окисления спирта протекает линейно во времени. Как видно из рис. 3, скорость фотохимического восстановления пятивалентного ванадия заметно возрастает с увеличением его исходной концентрации. При этом следует отметить, что увеличение скоро-

сти наблюдается и для достаточно концентрированных растворов. Скорость первичных фотопроцессов



при постоянной интенсивности источника и полном поглощении падающего света раствором не должна изменяться с увеличением концентрации

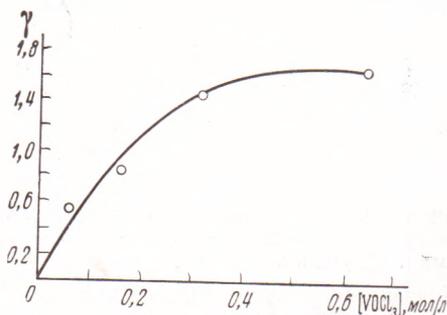
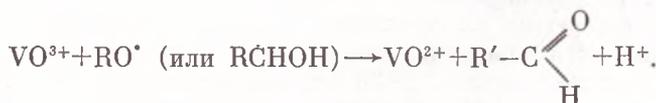


Рис. 4. Зависимость квантового выхода процесса фотовосстановления пятивалентного ванадия от исходной концентрации VOCl_3 в растворах

VOCl_3 в растворе. Наблюдающаяся на опыте зависимость может объясняться только участием пятивалентного ванадия в темновой стадии окисления радикалов, обнаруженной нами методом э.п.р.



Таким образом, с помощью одного кванта может восстановиться два иона и максимально возможный квантовый выход процесса образования ванадила должен быть равным 2. Как видно из рис. 4, экспериментально наблюдаемые величины квантовых выходов достигают 1,6–1,7. Следовательно, эффективность процесса фотовосстановления пятивалентного ванадия значительно выше, чем изученных ранее ⁽⁵⁾ аналогичных процессов для спиртовых растворов железа (III) и титана (IV).

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

Поступило
24 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, Berlin – Leipzig, 1936; V. Balsani, V. Cassati, *Photochemistry of Coordination Compound*, London – N. Y., 1970. ² A. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., *Органические растворители*, ИЛ, 1958. ³ X. Куска, М. Роджерс, ЭПР комплексов переходных металлов, М., 1970. ⁴ В. М. Бердников, Н. М. Бажин, В. К. Федоров, *Кинетика и катализ*, т. 13, № 4, 1093 (1972). ⁵ А. И. Крюков, Л. В. Назарова, В. Я. Даин, *Укр. хим. журн.*, т. 29, 812 (1963); А. И. Крюков, Э. А. Ткаченко, *ДАН*, т. 203, 372 (1972).