

УДК 541.14

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА(IV) В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 II 1975)

Ранее нами было установлено ⁽¹⁾, что хлорид титана(IV) претерпевает фотохимическое восстановление в этанольных растворах в результате действия квантов света $\lambda > 300-340$ нм и при этом может служить сенситизатором процесса окисления спирта кислородом. Реакция начинается с фотопереноса электрона и, как предполагалось в ⁽¹⁾, протекает через стадию образования свободных радикалов. В настоящей работе с помощью методов э.п.р. и низкотемпературной спектрофотометрии изучены первичные фотохимические взаимодействия титана(IV) с этиловым и метиловым спиртами. Приведенные ниже результаты показывают, что процесс фотохимического получения комплексов трехвалентного титана состоит из стадий фотопереноса электрона и образования свободных радикалов, а также последующей перестройки первой координационной сферы.

В работе использовался TiCl_4 марки х.ч., дополнительно очищенный путем двукратной перегонки в вакууме. Этиловый и метиловый спирты были очищены и высушены по методикам ⁽²⁾. Исследовавшиеся растворы предварительно дегазировались на высоковакуумной установке до остаточного давления $(2-5) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Облучение выполнялось лампой ДРШ-1000 с применением светофильтра УФС-1 или стеклянного фильтра, не пропускающего свет спектральной области 300–200 нм. Спектры поглощения были полу-

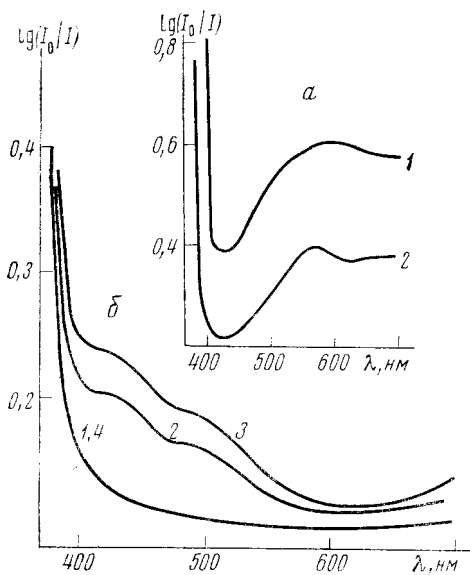


Рис. 1. Спектры поглощения растворов TiCl_4 в этаноле. а — облученные при комнатной температуре: 1 — регистрация спектра при комнатной температуре; 2 — регистрация спектра при -196° . б — облученные и зарегистрированные при -196° : 1 — исходный раствор; 2 — облучение в течение 2 час.; 3 — облучение в течение 3,5 час.; 4 — после «отжига»

чены на спектрофотометре СФ-4 с низкотемпературной приставкой, а спектры э.п.р. — на радиоспектрометре РЭ-1301.

Облучение растворов светом, соответствующим длинноволновому краю полосы переноса заряда комплексов Ti^{4+} ($\lambda = 300-400$ нм) приводит к образованию трехвалентного титана. При этом в спектре появляется малоинтенсивная размытая полоса в видимой области, обязанная $d-d$ -электронным переходам в получаемых координационных соединениях титана(III).

Такое же поглощение наблюдалось ранее ⁽³⁾ для растворов безводного TiCl_3 в спиртах и было отнесено к комплексам типа $[\text{Ti}(\text{RON})_6]^{3+}$. Как видно из рис. 1а, при замораживании раствора, содержащего фотовосстановленный комплекс, происходит лишь небольшое коротковолновое смещение полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} < 600$ нм. Возможно, это вызвано появлением менее симметричных комплексов типа $[\text{Ti}(\text{RON})_4\text{Cl}_2]^+$. Изменение соотношений концентрации различных форм комплексов титана(III) в спиртовых растворах при варьировании температуры уже отмечалось в ⁽⁴⁾.

Облучение растворов, замороженных при -196° , приводит к появлению фотовосстановленного продукта, обладающего совершенно иным спектром поглощения. Как видно из рис. 1б, такие образцы характеризуются полосами поглощения в участках 400–430, 480–500 и $\lambda > 680$ –700 нм. Интенсивность этих полос равномерно возрастает в ходе облучения. Эти данные позволяют сделать предположение, что фотовосстановление титана(IV) в жидких растворах и в условиях жесткой матрицы приводит к образованию соединений трехвалентного титана, характеризующихся различным строением.

Подтверждения этому были получены при изучении процессов фотовосстановления с помощью метода э.п.р. Известно ⁽⁵⁾, что ионы с конфигурацией d_1 , к которым принадлежит Ti^{3+} , в достаточно симметричных кристаллических полях имеют низлежащие возбужденные состояния, что приводит к короткому времени спин-решеточной релаксации и большой ширине линий э.п.р. при обычных температурах. Поэтому во всех случаях запись спектров э.п.р. проводилась при -196° . Растворы TiCl_3 в метаноле и этаноле, облучение которых проводилось при комнатной температуре, характеризуется практически идентичными асимметричными линиями с величинами $g_{\parallel}=1,99$ и $g_{\perp}=1,91$. Полученные нами значения g -факторов совпадают с величинами, найденными в ⁽⁶⁾ для растворов $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в переохлажденном этиловом спирте, спектр э.п.р. которых был объяснен присутствием асимметричных комплексов $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4\text{Cl}_2]^+$. Из рис. 2 видно, что спектры э.п.р. образцов, облучавшихся при -196° различаются как формой высокоинтенсивной основной линии, так и наличием сверхтонкой структуры. В случае облученных этанольных растворов в области свободного электрона регистрируется 5 линий с константой расщепления около 21–22 Гс. Этот спектр совпадает со спектром э.п.р. свободного радикала CH_3CHOH . Облученные при -196° растворы TiCl_3 в метиловом спирте дают в области свободного электрона триплет, совпадающий со спектром радикала CH_3OH . Таким образом, при облучении замороженных растворов удается одновременно регистрировать методом э.п.р. фотохимический процесс восстановления титана(IV) и образование свободных радикалов из молекул спирта. Высокоинтенсивная линия, принадлежащая трехвалентному титану, резко отличается по своей форме от сигнала, который дают замороженные растворы, предварительно облучавшиеся при комнатной температуре. Определение g -факторов дало величины $g_{\perp}=1,96$ и $g_{\parallel}=1,90$. Такие резкие различия в форме линий и величинах g -факторов прямо указывают на то, что мы имеем дело с компонентами различной природы.

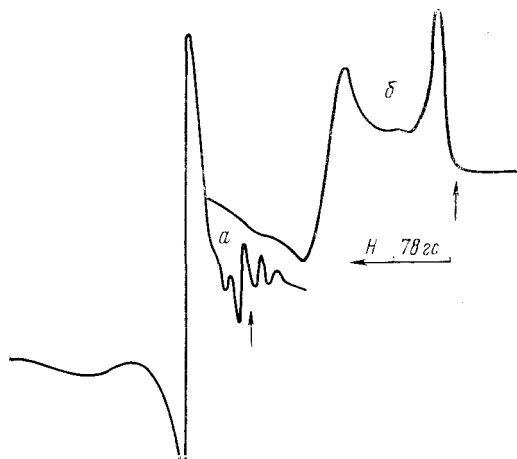


Рис. 2. Спектры э.п.р. облученных растворов TiCl_3 в этаноле при -196° (а) и при 20° (б)

Этот вывод полностью согласуется с изложенными выше результатами исследования спектров поглощения.

Было изучено влияние температуры на спектр э.п.р. облученных при -196° замороженных растворов. В этой серии опытов для небольшого повышения температуры образцы выдерживались в течение нескольких секунд вне сосуда Дьюара со сжиженным азотом. После такого «отжига» образцы вновь замораживались и исследовались при -196° . На рис. 3 показаны изменения, происходящие при небольшом повышении температуры образца, не приводящем к плавлению замороженного раствора. При

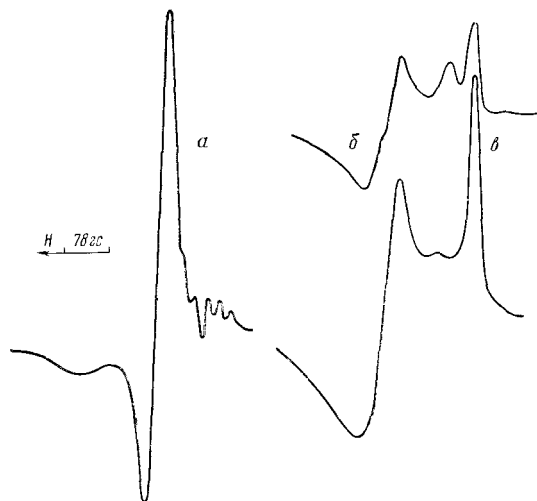


Рис. 3

Рис. 3. Влияние «отжига» образцов на вид спектра э.п.р. облученных растворов TiCl_4 в этаноле. *a* — исходный спектр; *b* — «отжиг» образца 30 сек.; *в* — «отжиг» образца до комнатной температуры

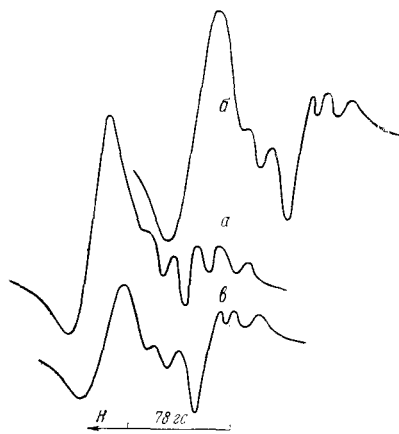
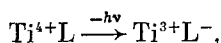


Рис. 4

Рис. 4. Влияние концентрации TiCl_4 на вид спектра э.п.р. *a* — $[\text{TiCl}_4] = 5,7 \cdot 10^{-1}$ мол/л, *b* — $[\text{TiCl}_4] = 1 \cdot 10^{-1}$, *в* — $[\text{TiCl}_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л

нагревании образца происходит гибель свободных радикалов (исчезает квинтиплет в области свободного электрона) и, кроме того, форма линий существенно изменяется; при этом она постепенно приобретает характер линии э.п.р., наблюдаемой для растворов, облучавшихся при комнатной температуре. Из сравнения рис. 3 и 2 видно, что растворы, подвергавшиеся размораживанию и повторному замораживанию, обладают точно таким же спектром э.п.р., как и облучавшиеся при 20° образцы. Следовательно, соединения трехвалентного титана, получающиеся при действии света на замороженные при -196° растворы, стабильны только в условиях жесткой матрицы и необратимо превращаются в «обычные» координационные соединения, по-видимому $[\text{Ti}(\text{ROH})_4\text{Cl}_2]^+$, при повышении температуры образца.

Согласно (7), при растворении TiCl_4 в спиртах происходит сольволиз с образованием галогид-алкогольного комплекса, присоединяющего также молекулу спирта $\text{Ti}(\text{RO})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{ROH}$. Фотопереносы электрона на орбиталь, локализованную у иона титана, по-видимому, возможны как от ионов Cl^- , так и от алкоксильных ионов RO^- . Схематически этот процесс может быть представлен уравнением*:



где $\text{L}^- = \text{RO}^-$, Cl^- , а $\text{L}^{\cdot-} = \text{RO}^{\cdot}$, $\text{Cl}^{\cdot}$.

* В схеме приводится только тот лиганд, который участвует в фотопереносе электрона.

Полученное возбужденное состояние дезактивируется путем возврата электрона на орбиталь, принадлежащую лиганду, или же вступает в химическую реакцию с растворителем, которая, как показали наши опыты, состоит в отщеплении атома водорода. Этот процесс по существу представляет собой реакцию радикала, находящегося в координационной сфере возбужденного комплекса, с молекулами спирта, расположенными в непосредственной близости. Таким образом, в результате действия света появляются свободные радикалы из молекул спиртов, а также комплексы титана, первая координационная сфера которых остается почти такой же, какой была у исходных комплексов титана(IV). Из этого следует, что изменения, которые наблюдались в спектрах э.п.р. после повышения температуры образца, обязаны изменению состава координационной сферы и, по-видимому, симметрии при переходе к комплексам типа $[\text{Ti}(\text{RON})_6]^{3+}$ или $[\text{Ti}(\text{RON})_6]^{3+}$.

Из предлагаемого механизма вытекает, что концентрации образующихся ионов Ti^{3+} и свободных радикалов $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HON}$ должны быть равны. Однако, как видно из рис. 2 и 3, интенсивность линии э.п.р., принадлежащей трехвалентному титану, значительно выше, чем интенсивность мультиплетов свободных радикалов. Наиболее естественно предположить, что определенная часть получающихся свободных радикалов даже в условиях жесткой матрицы взаимодействует с ионами Ti^{4+} , превращаясь при этом в соответствующие альдегиды. Эффективность такого процесса, несомненно, должна определяться концентрацией соединения Ti^{4+} в растворе. Проведенные опыты подтвердили это предположение. Как видно из рис. 4, интенсивность спектра, принадлежащего радикалам, существенно возрастает при уменьшении концентрации исходного раствора TiCl_4 . При этом происходит также некоторое искажение и усложнение его, по-видимому, потому, что улучшаются условия для протекания прямого фотолиза стабилизированных гидроксильных радикалов.

Совокупность полученных результатов дает основание предположить, что фотовозбуждение квантами света, соответствующими полосам переноса заряда, может использоваться в качестве метода получения комплексов с необычной координационной сферой.

Институт Физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук СССР
Ленин

Поступило
11 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Крюков, З. А. Ткаченко, ДАН, т. 203, 372 (1972). ² А. Вайсбергер, Проскауэр и др., Органические растворители, М., ИЛ, 1958. ³ Н. Hartmann, H. L. Schäfer, K. H. Hansen, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 284, 153 (1956). ⁴ Н. С. Гарифьянов, А. В. Данилова, Р. Р. Шагидуллин, Оптика и спектроскопия, т. 13, 212 (1962). ⁵ А. Керрингтон, Э. Мак-Леглан, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., «Мир», 1970. ⁶ В. И. Аввакумов, Н. С. Гарифьянов, Е. И. Семенова, ЖЭТФ, т. 39, 1215 (1960). ⁷ Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, М., «Мир», 1969.