

объемной скорости $0,05 \text{ с}^{-1}$ и составляет 36 %, а по дивинилу — при этой же температуре, концентрации спирта 12 об. % и объемной скорости $0,11 \text{ с}^{-1}$.

В работе [6] изучено окисление вторичного бутилового спирта на катализаторах Sn—Mo—O и Co—Mo—O . На Sn—Mo—O -катализаторе окисление исследовано в интервале температур $100\text{—}155^\circ$, а на Co—Mo—O — при $200\text{—}265^\circ$. Как установлено, селективность процесса по МЭК на этих катализаторах снижается с ростом температуры процесса. При низких температурах, когда избирательность по МЭК сравнительно высокая, степень превращения исходного спирта очень мала. На катализаторе Sn—Mo—O при 100° — всего 5,6 %. На этом контакте при температуре выше 130° основным продуктом реакции являются бутены. На Co—Mo—O -катализаторе при температуре выше 200° кроме бутенов образуется большое количество уксусной кислоты.

Образование CH_3COOH наблюдалось и в наших экспериментах, ее выход тоже увеличивался с ростом температуры процесса. Вероятно, уксусная кислота на исследованном нами катализаторе образуется в основном путем доокисления МЭК и дивинила.

Сравнение каталитических свойств контактов, изученных в работе [6], с исследованным нами показывает, что на катализаторе Sn—Mo—O при максимальной степени превращения спирта (75 %) основным продуктом реакции являются бутены (78,8 %), на Co—Mo—O -контакте при максимально полученной степени превращения (67,5 %) образуется 40,1 % бутенов, 25 уксусной кислоты и 34,9 CO_2 . На Fe—Te—Mo—O -контакте при температуре 290° и выше достигается полное превращение спирта и в оптимальных условиях 410° , объемная скорость равна $0,11 \text{ с}^{-1}$, исходная концентрация спирта в воздухе составляет 9 мол. %, образуется 28 % дивинила, 17 МЭК, 13 $\text{CO} + \text{CO}_2$, остальное бутены. Варьированием условий процесса можно добиться увеличения выхода или МЭК (в изученных условиях до 32 %) или дивинила (до 29 % в условиях исследований).

1. Краткая химическая энциклопедия.— М.: Сов. энциклопедия, 1961.—383 с.
2. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.— Киев: Наук. думка, 1978.—375 с.
3. Жизневский В. М., Федевич Е. В., Толопко Д. К. Окисление изобутилена в метакролени на железо-теллур-молибденовом и железо-сурьмяно-молибденовом катализаторах.— Журн. прикл. химии, 1971, 44, № 4, с. 846—852.
4. Жизневский В. М., Кожарский В. А., Толопко Д. К. Способ приготовления катализатора для получения метакроленина.— Положительное решение от 23.03.1982 по заявке на А. с. 3249377/23—04 (СССР).
5. Федевич Е. В., Жизневский В. М., Мокрый Е. Н. Окисление некоторых спиртов на железо-теллур-молибденовых катализаторах.— Хим. технология. Харьков, 1969, вып. 15, с. 70—75.
6. Tan S., Moro-oka J., Ozaki A. Oxidation of olefin to keton over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$ and $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$ catalysts.— J. Catalysis, 1970, 17, N 2, p. 132—143.

Львовский
политехнический институт

Поступила 19.01.83

УДК 541.14

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО, АДСОРБИРОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМЕ И ЦЕОЛИТЕ

А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, Т. Н. Косицкая, А. А. Чуйко, Б. В. Еременко

Исследования фотохимической стабильности метиленового голубого (МГ) в адсорбированном состоянии представляют значительный интерес в связи с получением новых фотохромных материалов на основе дисперсных окислов с развитой поверхностью. Данный краситель спо-

собен к обратимым окислительно-восстановительным превращениям, его редокс-потенциал при рН 7 близок к нулю. Превращения, происходящие при облучении деаэрированного МГ видимым светом в присутствии слабых восстановителей в растворах, полимерных матрицах, а также в адсорбированном состоянии в присутствии воды, сводятся к образованию бесцветной восстановленной формы (лейкоформы) [1—8]. Впуск кислорода в систему с восстановленным красителем регенерирует окраску.

Вопрос о возможности осуществления обратимой окислительно-восстановительной реакции на дегидратированной поверхности кремнезема является принципиальным также с точки зрения преобразования световой энергии в химическую при воздействии на систему квантов видимого света.

В литературе нет единого мнения о природе электронодонора при фотовосстановлении адсорбированного кремнеземом МГ. Предполагается участие поверхностных ОН-групп, ионов $\text{Si}-\text{O}^-$, примесей других соединений. Исследователи фотореакции МГ в присутствии воды и на твердых подложках, как правило, включают ОН-группы воды, кремнезема или гидролизованного красителя в реакцию фотовосстановления МГ до лейкоформы. Широко распространено мнение о фотоокислении молекул сорбированной воды, сенсibilизированном МГ, с последующим фотопревращением МГ [6, 7]. Наличие электроноакцепторных свойств поверхности дегидратированных кремнеземов и окислов на их основе общеизвестно [9]. При фотовосстановлении же адсорбированного МГ проявляется электронодонорная функция поверхности адсорбента. Существование донорно-акцепторных ассоциатов из кислородной дырки и E -центра (электрона, стабилизированного кислородной вакансией) на термообработанном силикагеле, обнаруженное в оптических спектрах [10], позволяет предполагать восстановительные свойства поверхности.

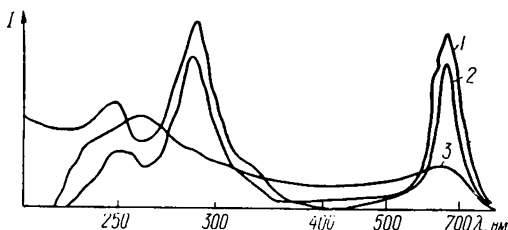
Мы изучали фотохимическое поведение МГ, адсорбированного на дегидратированных кремнеземах в Н- и La-формах в условиях высокого вакуума, в присутствии кислорода, а также слабого восстановителя — глицерина. В работе использовали силикагель лабораторного изготовления, аэросил марки А-175 и цеолит LaX. Адсорбенты прокаливали на воздухе 4 ч при 250—500°. МГ (марки «х. ч.») адсорбировали из водных, этанольных и ацетоновых растворов в диапазоне концентраций 10^{-3} — 10^{-5} моль/л. Количество адсорбированного вещества контролировали спектрофотометрически. Кроме того, вводили МГ в кремнезем на стадии синтеза через гидрозоль путем совместного осаждения силиката натрия и красителя. Полученные образцы отмывали от избытка МГ водой. Попытки полной дегидратации системы кремнезем — краситель путем обычной (250—500°) вакуум-термической обработки образца несостоятельны, так как МГ при повышенной температуре разлагается. С целью глубокого обезвоживания системы и сохранности молекулы МГ мы произвели последовательную многократную замену интермицеллярной жидкости (воды) на пропитанных красителем и осажденных с МГ образцах этанолом и ацетоном с последующей вакуум-термической обработкой при 110—120°. При этом гидратационная вода удаляется из кремнезема и МГ. Образцы облучали светом гелий-неонового лазера ЛГ 52-2 (в полосе поглощения МГ) и светом ртутной лампы ДРШ-500. Спектры поглощения регистрировали по методике, предложенной [11], на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в диапазоне 200—800 нм.

Из водных и органических растворов все адсорбенты преимущественно поглощают МГ; изотермы адсорбции имеют ленгмюровский тип, что совпадает с данными [12] и свидетельствует о мономолекулярном покрытии. Спектральное положение полос поглощения адсорбированного красителя зависит от величины адсорбции и колеблется от 630 до 680 нм в интервале 0,02—0,2 мм/г. Как правило, имеет место гипсохромный сдвиг спектра адсорбированной фазы по отношению к раство-

ру (рисунок). Ниже показано положение длинноволнового максимума полос поглощения при величине адсорбции МГ $\sim 0,2$ ммоль/г.

Раствор МГ, 10^{-4} моль/л	671
Аэросил	650
Силикагель	645
La: SiO ₂	667
LaX	612
SiO ₂ : МГ (соосажд.)	639

Гипсохромный сдвиг спектра поглощения МГ после восстановления окраски связан с деметилированием красителя при облучении с образованием азура и тионина [4, 6, 7]. Полосу 610 нм относят к димерам МГ. Коротковолновое смещение спектра МГ мы объясняли протолитическим взаимодействием молекулы с протоногенной



Спектры поглощения МГ в водном растворе (1), адсорбированного на силикагеле до (2) и после облучения видимым светом (3).

поверхностью адсорбентов. В протонирование вовлекается концевая $-N(CH_3)_2$ -группа, неподеленная $1a \rightarrow \pi$ -пара выключается из сопряжения с остальной частью молекулы, что сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения. В возбужденном состоянии, при поглощении света, такие молекулы понижают свою протонаакцепторную способность [1]. Одновременно во взаимодействии с кислотными ОН-группами вступает гетероатом азота молекулы МГ через n -электроны, наличие которых приводит к повышению протонаакцепторной способности молекулы в возбужденном состоянии и к батохромному сдвигу спектра при протонировании [1]. При адсорбции МГ из водных и спиртовых сред реализуются оба механизма взаимодействия, с преобладанием первого.

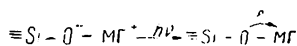
Коротковолновое положение спектра МГ на поверхности цеолита (612 нм) по сравнению со всеми остальными адсорбентами, вероятно, можно объяснить образованием димеров красителя в элементарных полостях, что соответствует их геометрическим размерам. Облучение адсорбированного МГ на всех рассмотренных образцах светом ртутной лампы ДРШ-500 в течение нескольких минут вызывает стойкое обесцвечивание красителя. В спектре исчезает видимая полоса МГ; время жизни белого пятна на фоне необлученного красителя — недели. Впуск кислорода в вакуумную кювету ускоряет появление исходной окраски и восстановление спектра. Воздействие УФ-света в присутствии кислорода на систему МГ — адсорбент вызывает необратимую фотодеструкцию молекулы; регенерации окраски не происходит. УФ-облучение на воздухе в присутствии слабого восстановителя — глицерина стабилизирует лейкоформу; деструкция наступает только после длительного (до 1 ч) облучения. При освещении видимым светом кремнеземов, содержащих небольшие количества адсорбированного красителя (0,004—0,012 ммоль/г), фотохимические превращения адсорбата замедляются, интенсивность видимой полосы поглощения после 45-минутного облучения падает на 70—80 %.

Наиболее эффективно процесс фотовыцветания протекает при воздействии на вакуумированную систему света лазера с длиной волны 633 нм. Образование лейкоформы фиксируется после 5—10-секундного облучения. Окраска восстанавливается в вакууме в течение нескольких дней. Впуск кислорода ускоряет этот процесс. Воздушно-сухие образцы с красителем в этом случае фотостойчивы.

Неожиданной оказалась фотохимическая устойчивость красителя, введенного в матрицу силикагеля путем совместного осаждения. Вакуу-

мирование, гидратация, контакт с воздухом не изменяют спектра образца при облучении и УФ, и видимым светом. Согласно литературным данным [1], в сильнощелочной и сильнокислой средах возможен переход красителя в неионную форму со стабилизацией соответствующего семихинона. Возможно, контакт раствора МГ со щелочным раствором силиката натрия при созревании гидрогеля способствует такому процессу. Образование лейкоформы МГ замедляется при повышении кислотной функции поверхности введением ионов лантана. Этот результат согласуется с выводом о подавлении фотоотрыва электрона от кислых ОН-групп.

Совпадение полос поглощения МГ, адсорбированного на аэросиле, с поглощением гидратированных ионов красителя приводит к выводу [4], что молекулы МГ находятся во внешней обкладке двойного электрического слоя, возникающего при контакте аэросила с водой на границе раздела фаз. Полная дегидратация системы в результате замены интермицеллярной жидкости позволяет считать, что электростатическое взаимодействие приводит к получению солеобразной формы красителя типа



Под действием света происходит первая стадия восприятия электрона с мостикового атома кислорода на катион; устойчивая лейкоформа получается при дальнейшем присоединении $e + \text{H}^+$ (по схеме [1]) от соседней ОН-группы силикагеля.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности записи оптической информации на простых доступных объектах с сильноразвитой поверхностью — порошках кремнезёмов с адсорбированным МГ. Дальнейшего повышения светочувствительности подобных систем, вероятно, можно достичь при предварительном модифицировании поверхности кремнезёмов восстановителями более сильными, чем глицирин, например аминами. Такой же эффект может оказать легирование дисперсного окисла ионами с переменной валентностью, способными легко обмениваться электронами с молекулой красителя.

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений.— Л.: Наука, 1967.—616 с.
2. Арван Х. Л., Теренин А. Н. Фотосенсибилизированное восстановление тиазиновых красителей на золях и в растворах.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 5, с. 1—4.
3. Карякин А. В. Фотореакция обратимого выцветания красителей, адсорбированных на микропористом стекле.— Журн. физ. химии, 1956, 30, № 8, с. 985.
4. Лицов Н. И., Николаевская В. И., Качан А. А. Фотовосстановление гидратированных молекул МГ, адсорбированных на SiO_2 , и роль деметилирования в этом процессе.— Химия высок. энергий, 1981, 15, № 3, с. 238—242.
5. Obata H. Photoreduction of methylene blue by visible light in the aqueous solutions, containing certain kinds of inorganic salts.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, N 8, p. 1057—1061.
6. Качан А. А., Лицов Н. И., Николаевская В. И. Двухступенчатая модель процесса фоторазложения воды при фотосинтезе.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 5, с. 45—48.
7. Качан А. А., Лицов Н. И., Николаевская В. И. О роли вторичных процессов при окислении воды в модельных фотосинтетических системах.— Там же, 1979, № 8, с. 637—640.
8. Арван Х. Л., Глебовский Д. Н. О фотохимических реакциях в пиридиновых растворах тиазиновых красителей.— Журн. физ. химии, 1961, 35, № 12, с. 2822—2825.
9. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электроны явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках.— М.: Наука, 1979.—233 с.
10. Исследование природы центров люминесценции аморфного кремнезёма / А. М. Еремико, А. Г. Тропинов, Н. П. Смирнова, А. А. Чуйко.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 3, с. 385—391.
11. Филипов А. П., Карпенко Г. В. Методика получения спектров поглощения модифицированных кремнезёмов.— Там же, 1978, 14, № 3, с. 419—423.
12. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. Адсорбция МГ на ряде окислов.— Коллоид. журн., 1977, 39, № 2, с. 186—188.