

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.145

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1-ХЛОР-4-ЭТИЛБЕН- ЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСО-МОЛИБДЕН(VI) КОМПЛЕКСА, ЗАКРЕПЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ TiO_2

Р. А. БАХЧАДЖЯН¹, С. В. ЦАРУКЯН¹, Л. А. МАНУЧАРОВА¹, Л. А. ТАВАДЯН¹,
Ж. БАРО² и Ф. О. МАРТИНЕЗ³

¹ Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения

² Laboratoire de catalyse en chimie organique, CNRS, UMR 6503, Пуатье, Франция

³ Escuela de Quimica, Centra de Investigacion en Catalisis (CICAT),
Universidad Industrial de Santander, Сантандер, Колумбия
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

E-mail: rbakh@free.fr

Поступило 21 II 2011

Исследована реакция фотоокислительной деструкции 1-хлор-4-этилбензола в растворе ацетонитрила при УФ-облучении ($\lambda = 253,7$ нм). В качестве фотокатализатора использовался диоксо-Мо(VI)-дихлор-[4,4'-дихлоркарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекс, закрепленный на поверхности TiO_2 . Показано, что каталитический цикл реакции включает фотохимическую стадию оксо-передачи от металлоорганического комплекса на субстрат с последующей окислительной регенерацией восстановленной формы катализатора молекулярным кислородом.

Рис. 3, библи. ссылок 14.

Разработка эффективных методов окислительной деструкции стойких органических загрязнителей (СОЗ), включая хлорорганические соединения, присутствующие в воде, является важной научно-практической задачей [1-5]. Безусловно, большой интерес представляет создание фотокаталитических систем, позволяющих использовать доступный, недорогой окислитель – молекулярный кислород, для окислительного обезвреживания СОЗ.

Внимание исследователей в последнее время сфокусировано на оксиде титана (TiO_2), используемом в качестве фотокатализатора для осуществления процессов окислительного разложения [6]. Это обусловлено

его высокой полупроводниковой фоточувствительностью, удельной поверхностью, фотостабильностью, а также доступностью, отсутствием токсичности и т.д. [7-9]. Тем не менее, представляется очень важным повышение эффективности действия фотокаталитических систем на основе TiO_2 с целью максимального использования фотооблучения и достижения глубокой окислительной деструкции CO до CO_2 , H_2O , Cl^- и т.д.

Одним из способов повышения эффективности фотокаталитических систем на основе TiO_2 является ковалентное закрепление на их поверхности металлокомплексных соединений [10,11]. Недавно в качестве фотокатализаторов окисления органических соединений (трифенилфосфин, тетралин, этилбензол) был использован диоксо- Mo(VI) -дихлор-[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекс (далее именуется диоксо- Mo(VI) комплекс), закрепленный на поверхности TiO_2 [10-12], структура которого представлена на рис. 1.

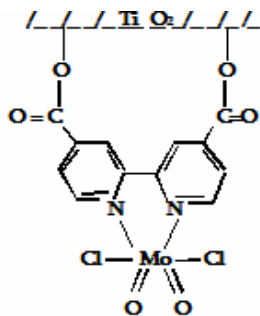


Рис. 1. Структура диоксо- Mo(VI) -дихлор-[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекса, закрепленного на поверхности TiO_2 .

Закрепление диоксо- Mo(VI) комплекса на поверхности оксида титана позволило предотвратить образование μ - оксо- Mo(V) -димера, не поддающегося регенерации, а также способствовало фотосенсибилизации посредством TiO_2 [13].

В работе [14] показано, что механизм фотокаталитического окислительного действия комплекса обусловлен его способностью выступать в качестве донора атомов кислорода. В настоящей работе ставилась цель исследовать диоксо- Mo(VI) комплекс/ TiO_2 в качестве фотокатализатора окислительной деструкции 1-хлор-4-этилбензола с участием молекулярного кислорода. Фотоокислительное разложение 1-хлор-4-этилбензола рассматривалось в качестве модельной реакции окислительной деструкции некоторых токсичных устойчивых хлорорганических соединений (пестициды и другие CO_3).

Экспериментальная часть

Материалы. 1- Хлор -4- этилбензол и хлорацетофенон-4 (Aldrich) содержали под аргоном. Перегнанный ацетонитрил (Merk) был высушен термически активированными молекулярными ситами. Оксид титана (Degussa, P₂₅) с удельной поверхностью 50 m^2/g и кристаллической ре

шеткой 80% анатаз и 20% рутил перед использованием был термически обработан при 60°C и давлении 5×10^{-4} бар в течение 48 ч.

Экспериментальная установка. Экспериментальная установка стационарной фотохимии состояла из кварцевого реактора объемом 30 мл, снабженного магнитной мешалкой, и оптического узла облучения. Источником УФ-света служила ртутная УФ-лампа (ДРТ-230, РФ), в основном обеспечивающая облучение, соответствующее длине волны $\lambda=253,7$ нм.

Синтез диоксо-молибден(VI)-дихлор[4,4'-бикарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекса, закрепленного на поверхности TiO₂. Синтез данного Мо-го комплекса описан в [12] и осуществлен с некоторым усовершенствованием методики. Промежуточный продукт синтеза 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксилловая кислота была тщательно очищена и охарактеризована методами FT-IR, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Кроме того, с помощью ¹³C NMR CP-MAS ("Bruker Avance-400") были зарегистрированы спектры твердых образцов 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксилловой кислоты, закрепленной на TiO₂ (b), диоксо-Мо(VI) комплекса, закрепленного на TiO₂ (c), и, для сравнения, 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксилловой кислоты (a) (рис. 2).

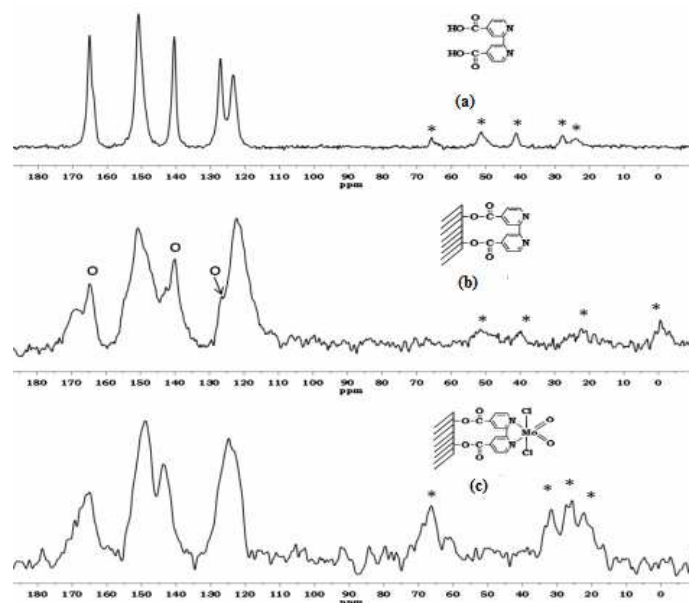


Рис.2. ¹³C NMR CP-MAS спектры: 2,2'-бипиридин -4,4'-дикарбоксилловая кислота (a), дикарбоксилловая кислота, закрепленная на TiO₂ (b), и диоксо-Мо комплекс, закрепленный на TiO₂ (c).

Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными, приведенными в [10-12]. Методом термогравиметрического анализа (TGA 2950 Hi-Re) определено количество закрепленного на поверхности TiO₂ диоксо-Мо(VI) комплекса, которое составляло примерно 0.161 ммоль/г.

Для контроля наличия Mo(V) в твердых образцах до и после реакции использовалась ЭПР спектроскопия (спектрометр "Varian").

Реакционная смесь, содержащая 10 мл ацетонитрила, очищенного от кислорода потоком аргона и растворенный в нем $5,96 \times 10^{-3}$ ммоль 1-хлор-4-этилбензол, интенсивно перемешивалась со скоростью 5 об/с. Количество диоксо-молибден(VI) комплекс/ TiO_2 в реакционной смеси в виде суспензии составляло 10 мг.

Анализ продуктов реакции проводили с помощью газожидкостной хроматографии на "ЛХМ-80" (с детектором ионизации пламени) и "Varian 3860" (с детектором захвата электронов) и капиллярной колонкой E2-GRTIP длиной 30 м. Контроль за образованием ионов Cl^- и органических пероксидов производился химическими методами анализа.

Результаты и обсуждение

Для выявления пути реакции оксо-передачи фотолиз реакционной смеси проводился в среде аргона, чтобы исключить фотоокислительные реакции с участием молекулярного кислорода. Далее, чтобы подтвердить возможность и механизм регенерации катализатора в отсутствие света (в темноте), после определенного времени фотолиза через реакционную смесь в течение примерно 2-3 ч пропускался поток кислорода. Эта процедура повторялась периодически в течение всего эксперимента. При облучении исходной реакционной смеси в атмосфере аргона образуются следующие продукты: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$, CO_2 , H_2O , а также следы других кислородсодержащих хлорорганических соединений. Ионы Cl^- обнаружены не были.

Образование кислородсодержащих продуктов реакции в атмосфере аргона, т.е. в отсутствие молекулярного кислорода при фотооблучении, свидетельствует о том, что закрепленный на поверхности TiO_2 диоксо-молибден(VI) комплекс является донором активных атомов кислорода для молекул хлорсодержащего субстрата. При этом в контрольных экспериментах с УФ-облучением в отсутствие катализатора, в присутствии TiO_2 без комплексного соединения и в присутствии диоксо-молибден(VI) комплекс/ TiO_2 в отсутствие облучения протекание реакции не наблюдается. По-видимому, TiO_2 в большей степени играет роль медиатора УФ световой энергии на поверхностный диоксо-молибден(VI) комплекс.

При периодическом проведении фотокаталитической реакции в атмосфере аргона с последующей выдержкой в темноте реакционной смеси, в присутствии молекулярного кислорода, как это представлено на рис. 3, соотношение количества основных продуктов реакции к исходному количеству поверхностного диоксо-молибден(VI) комплекса растет, достигая 350%. Из этого следует, что исследуемое фотохимическое превращение 1-хлор-4-этилбензола на поверхности диоксо-Мо-комплекс / TiO_2 протекает в каталитическом режиме; каталитический цикл включает фотоактивированную реакцию оксо-передачи с поверхностного диоксо-Мо-комплекс / TiO_2 на субстрат и темновую реакцию

окисления восстановленной формы катализатора молекулярным кислородом.

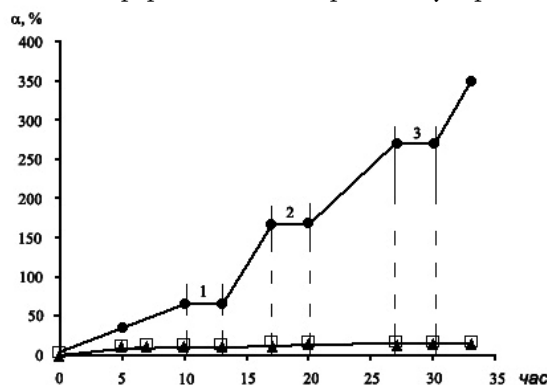
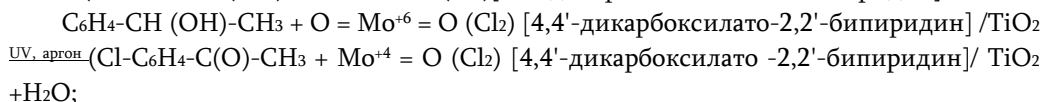
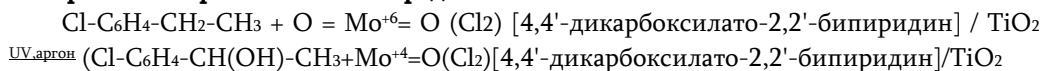


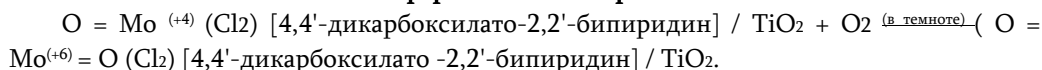
Рис.3. Временной профиль изменения относительных количеств Cl-C₆H₅, Cl-C₆H₄-C(O)-CH₃ и Cl-C₆H₄-CH(OH)-CH₃ в реакции разложения 1-хлор-4-этилбензола при УФ-облучении ($\lambda = 253,7 \text{ нм}$) в присутствии диоксо-Мо(VI)-дихлор[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекса. $\alpha = ([\text{конечный продукт}] \text{ ммоль} / [\text{диоксо-Мо-комплекс}] \text{ ммоль}) \times 100 (\%)$. Растворитель — ацетонитрил. 1, 2, 3 — области подачи кислорода в темноте. (— Cl-C₆H₅, □ — Cl-C₆H₄-C(O)-CH₃, □ — Cl-C₆H₄-CH(OH)-CH₃).

Таким образом, каталитический цикл может включать следующие последовательные реакции:

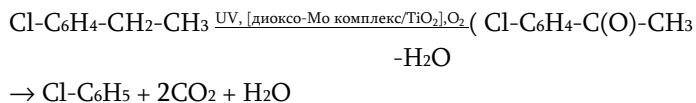
фотоактивированная оксо-передача



окисление восстановленной формы катализатора в темноте



Методом ЭПР в твердых образцах диоксо-Мо-комплекс/TiO₂ до и после реакции парамагнитного сигнала ЭПР, соответствующего Мо(V), не обнаружено, что, по всей вероятности, свидетельствует об отсутствии путей образования стойкого к регенерации димерного каталитически неактивного комплекса. Образование наиболее устойчивого к фотоокислению соединения хлорбензола Cl-C₆H₅, по-видимому, является результатом дальнейшего фотокаталитического окислительного разложения промежуточного продукта хлорацетофенона-4 Cl-C₆H₄-C(O)-CH₃ с одновременным образованием CO₂, H₂O. Суммарный процесс фотокаталитического окислительного разложения 1-хлор-4-этилбензола может быть представлен в виде:



При этом экспериментально подтверждено, что, согласно стехиометрии реакции, количества $\text{Cl-C}_6\text{H}_5$ и воды примерно эквимоларны.

Таким образом, полученные данные позволяют отметить, что в целом в присутствии диоксо-Мо комплекс/ TiO_2 имеет место фотоокислительная деструкция исходного хлорсодержащего соединения.

Работа выполнена при поддержке программы Франко-Армянского научного сотрудничества (грант 9E-005) между CNRS и Госкомитетом по науке РА.

Авторы благодарят С. Минасяна и М. Погосяна за помощь при проведении хроматографических анализов.

1- ՔԼՈՐ-4-ԷԹԻԼԲԵՆՉՈՒԻ ԼՈՒՍԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ TiO_2 –Ի ՎՐԱ ԽԱՐՍԽՎԱԾ ԴԻՕՔՍՈՄՈԼԻԲԴԵՆ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ռ. Հ. ԲԱԽՉԱԶՅԱՆ, Ս. Վ. ԾԱՌՈՒԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԱՆՈՒՉԱՐՈՎԱ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ, Ժ. ԲԱՐՐՈՆ – Ֆ. Օ. ՄԱՐՏԻՆԵՋ

Ուսումնասիրված է 1- քլոր -4-էթիլբենզոլի ֆոտոքիմիական քայքայման ռեակցիան ագետոնիտրիլի լուծույթում ՈւՄ ճառագայթման ($\lambda = 253,7$ նմ) պայմաններում:

Որպես ֆոտոկատալիզատոր կիրառվել է TiO_2 - ի մակերևույթին խառնված դիօքսոմոլիբդեն (*VI*)- դիքլորո -[4,4'-դիկարբօքսիլատո -2,2'- բիպիրիդին]/ կոմպլեքսը:

Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի կատալիտիկ ցիկլը ներառում է մետաղօրգանական կոմպլեքսից դեպի սուլֆատրատ օքսո փոխանցման ֆոտոքիմիական փուլը, որին հաջորդում է մոլեկուլային թթվածնով կատալիզատորի վերականգնված ձևի օքսիդատիվ ռեգեներացիան:

PHOTOCHEMICAL OXIDATIVE DECOMPOSITION OF 1-CHLORO-4-ETHYLBENZENE IN THE PRESENTS DIOXO-MOLYBDENUM(VI) COMPLEX ANCHORED ON THE TiO_2

**R. A. BAKHTCHADJIAN⁽¹⁾, S. V. TSARUKYAN⁽¹⁾, L. A. MANUCHAROVA⁽¹⁾,
L. A. TAVADYAN⁽¹⁾, J. BARRAULT⁽²⁾ and F. O. MARTINEZ⁽³⁾**

¹ A.B.Nalbandian Institute of Chemical Physics NAS RA

² Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, CNRS, UMR 6503, Poitiers, France

³ Escuela de Quimica, Centra de Investigación en Catálisis (CICAT), Universidad Industrial de Santander, Columbia

5/2 , P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: rbakh@free.fr

The photochemical oxidative destruction of 1-chloro-4-ethylbenzene in acetonitrile solution under argon atmosphere and UV-irradiation ($\lambda=253,7$ nm) by dioxo-molybdenum(VI)-dichloro [4,4'-bicarboxylato-2,2'-bipyridine] complex has been studied. The oxidative degradation of the chlorinated compound occurs by the formation of intermediate chloroacetophenon-4, which undergoes further decomposition giving chlorobenzene, CO_2 , H_2O . The ratio of [final product] / [dioxo-Mo-complex] increases during the decomposition up to 350% for 30-35 h of reaction which is an evidence of a catalytic process. It is shown, that the catalytic cycle of the reaction includes a

photochemical stage of oxo-transfer from the metal complex to the substrate followed by oxidizing regeneration of the reduced form of the catalyst by molecular oxygen.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Masao Kaneko, Ichiro Okura. Photocatalysis: Science and Technology. Springer, 2007.
- [2] Magesh G., Viswanathan B., Viswanath R.P., Varadarajan T.K. // Research Signpost, 2007, p.1.
- [3] Faye J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Valange S. // Topics in Catalysis, 2009, v. 52, №9, p.1211.
- [4] Arzoumanian H., Bakhtchadjian R.A. // Межд. конференция “Современные проблемы химической физики”, Труды конференции, Ереван, 21-24 октября 2008, с. 94.
- [5] Tavadyan L.A., Mardoyan V., Avetisyan M. // Abstract XIII-th Int.Conf. of Photochemistry, Budapest, Hungary, 1987, p. 449.
- [6] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. // Chem. Rev., 1995, v. 95, p. 69.
- [7] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. // TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc., Japan, 1999.
- [8] Linsebigler A.L., Guangquan L., Yates J.T. // Jr.Chem. Rev., 1995, v. 95, p. 735.
- [9] Páez-Mozo E.A. // Rev. Acad. Colomb. Cienc., 2006, v. 30, 116, p. 407.
- [10] Páez C.A., Castellanos N.J., Martínez F.O., Ziarelli F., Agrifoglio G.E., Páez-Mozo A., Arzoumanian H. // Catalysis Today, April-June 2008, v. 133-135, p. 619.
- [11] Páez C.A., Lozada O., Castellanos N.J., Martínez F.O., Ziarelli F., Agrifoglio G., Páez-Mozo E.A., Arzoumanian H. // Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical, 2009, v. 299, №1-2, p.53.
- [12] Arzoumanian H., Castellanos N.J., Martínez F.O., Páez-Mozo E.A., Ziarelli F. // Europ J. Inorg. Chem., 2010, v. 11, p.1633.
- [13] Arzoumanian H., Bakhtchadjian R., Atencio R., Briceno A., Verde G., Agrifoglio G. // Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2006, v.260, №1-2, p. 197.
- [14] Arzoumanian H. // Coordination Chemistry Reviews, 1998, v. 178-180, №1, p. 191.