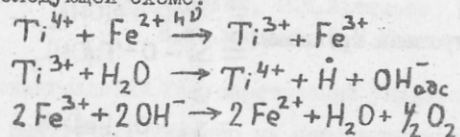


Значительно большую эффективность образца №6 по сравнению с другими можно объяснить участием в процессе атомов титана по следующей схеме:



Участие атомов титана подтверждается тем фактом, что в случае образца №5 — все атомы титана закрыты железокислородными группами — имеем в 40 раз меньшую активность.

Измеренная нижняя граница квантового выхода составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$.

Предполагается в ближайшее время провести изучение реакции фотодиссоциации воды в присутствии традиционного катализатора выделения водорода.

Литература

1. Замараев К.И., Пармон В.Н. Успехи химии, 1980, т.49, в.8, стр.1457.
2. Крылов О.В., Киселёв В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М. 1981.
3. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твёрдых соединений. Л. 1976.
4. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.1978.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

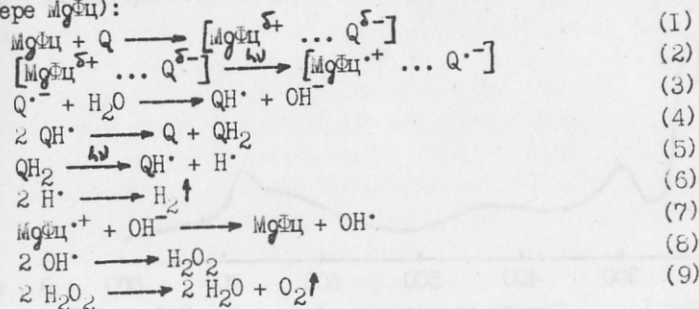
А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров
Ленинградский государственный университет

Одной из наиболее перспективных систем фоторазложения воды для получения молекулярного водорода является трёхкомпонентная система, состоящая из сенсibilизатора, переносчика электрона, донора электрона и катализатора /1/.

В нашей работе исследовалась система: фталоцианин Фц, *p*-бензохинон Q и вода, адсорбированные на силикагеле (силихроме, алюмосиликате). Методика приготовления образцов была стандартной /2/. Фталоцианины наносились на поверхность силикагеля из растворов или из газовой фазы, причём степень покрытия не превышала монослоя /3/. Остаточное давление в системе было не хуже 10^{-7} Па. Выделение продуктов реакции регистрировалось масс-спектрометрически и методом ЭИР.

При облучении образцов с фталоцианинами Ce^{3+} , Fe^{2+} , Ag, Sn, б/м, Be, Ni, V и Mg светом с длиной волны 300 – 400 и 600 – 700 нм одновременно наблюдалось выделение молекулярного водорода /4/. Скорость образования молекулярного водорода в системах с Фц Ce^{3+} , Fe^{2+} , Ag и Sn была в 1,2 – 1,5 раза выше, чем в системах с другими Фц.

Общая схема реакции на основании результатов проведённых экспериментов может быть представлена следующим образом (на примере MgФц):



Квантовый выход разложения воды измерялся с помощью аналога абсолютно чёрного тела — сферической кюветы с двойными стенками, между которыми находился адсорбент. Нижняя граница квантового выхода (измеренного по выделению водорода) оказалась, по предварительным данным, $3 \cdot 10^{-3}$. Планируемое применение катализаторов выделения водорода (Pt и гидрогеназа) должно существенно повысить эту величину.

Измерение спектров диффузного отражения до и после облучения (см. рис. 1 и 2) показало увеличение поглощения в области 300 — 620 нм, что может свидетельствовать об образовании гидрохинона QH_2 и хингидрона.

Фоторазложение ($\lambda = 300 - 400$ нм) QH_2 (реакция (5)) с выделением (H_2) и образованием (Q) проверялось в отдельном эксперименте. Образование хинона происходило в результате реакций (5) и (4). Промежуточное образование семихинона QH^{\cdot} подтверждалось появлением сигнала ЭПР при облучении, однако при комнатной температуре сигнал ЭПР быстро пропадал из-за эффективного протекания реакции (4), приводящей к исчезновению QH^{\cdot} .

Радикальные продукты реакции ($Q^{\cdot+}$ и $Q^{\cdot-}$) также идентифицировались методом ЭПР.

Большая эффективность фталоцианинов металлов с переменной валентностью в реакции фотосенсибилизации свидетельствует о наличии роли центрального атома в процессе первичного переноса электрона.

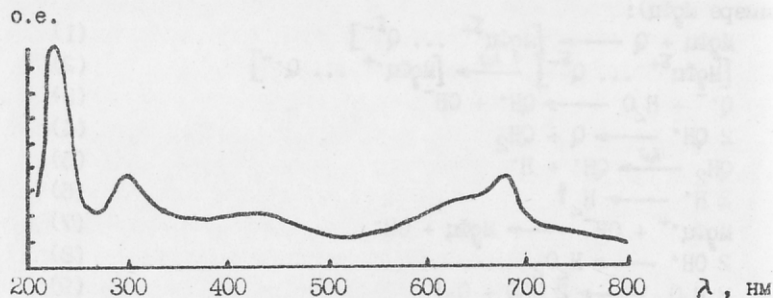


Рис. 1. Спектр поглощения образца $Q + MgPc + H_2O$. Вычислен на основе спектра диффузного отражения

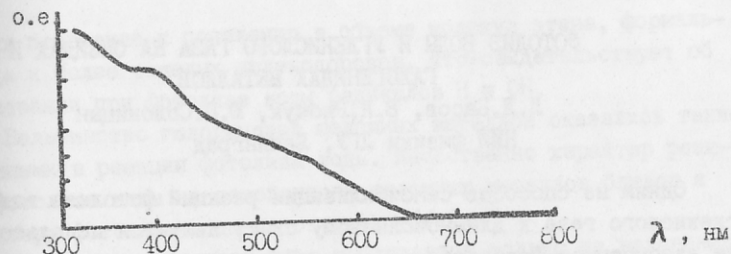


Рис. 2. Разностный спектр поглощения образца, облучавшегося 10 часов, и образца, облучавшегося 6 часов. Длина волны облучающего света $\lambda \geq 300$ нм. Вычислен на основе спектров диффузного отражения

ЛИТЕРАТУРА

1. К.И.Замараев, В.Н.Пармон, Успехи химии, XLIX (вып.8), 1457 — 1497 (1980)
2. В.И.Коротков, Л.Л.Басов, В.Е.Холмогоров, ДАН СССР, 209, 392 — 395 (1973)
3. В.Л.Рапопорт, Н.Н.Жадин, ДАН СССР, 212, 1155 — 1158 (1973)
4. А.В.Бармасов, В.И.Коротков, В.Е.Холмогоров, в сб. "Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по фотохимии (Ленинград, 18 — 20 ноября 1981г.)", 91.