

ОСОБЛИВОСТІ ФОТОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ СРІБЛА В ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ БЕНЗОФЕНОНОМ КРЕМНЕЗЕМНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ

Г.В. Крилова¹, Г.М. Єременко¹, Н.П. Смірнова¹, В.Н. Семіюшко¹,
А. Корчев²

¹Інститут хімії поверхні НАН України

вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164; e-mail: annerem@mail.kar.net

²Університет м. Обурн, США, Алабама 36849-5312; e-mail: korchan@auburn.edu

Бензофенон, адсорбований на поверхні поруватого кремнезему (силікагелю та мезопоруватих плівок SiO₂), а також прищеплений до полімерної матриці сульфополі(етер-етер)кетону, демонструє високу фотокаталітичну активність в процесі відновлення іонів срібла та утворення стабільного нанорозмірного колоїдного срібла в водно-спиртовому розчині при опроміненні світлом з довжиною хвилі 253,7 нм. Досліджено спектри флуоресценції та фосфоресценції адсорбованого бензофенону.

Benzophenone adsorbed on porous silica surface (silica gel and mesoporous SiO₂ films) and grafted to polymer matrix of sulfonated poly(ether-ether)ketone demonstrates a high photocatalytic activity in silver ions reduction and formation of stable nanosized colloidal silver in water-alcohol solution under the irradiation with 253,7 nm light. Adsorbed benzophenone fluorescence and phosphorescence spectra have been studied.

Вступ

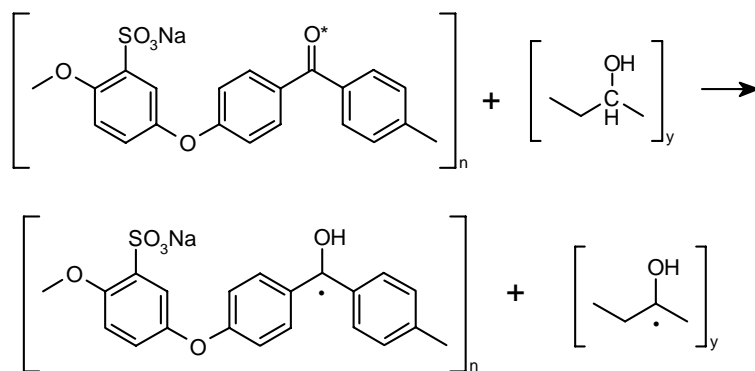
Поєднання кремнезему з фотоактивними органічними сполуками дозволяє одержати гетерогенні фоточутливі матеріали, перспективні для використання в фотокаталізі, виробництві світлоперетворюючих матеріалів тощо [1], які можна застосувати для відновлення і видалення іонів перехідних металів з розчинів. Базовою для створення таких матеріалів може стати хімічна реакція відновлення бензофенону (БФ) ізопропіловим спиртом при опроміненні [2], яка сенсibiliзує фотовідновлення іонів срібла, міді та інших металів [3, 7, 10]. Мета роботи полягає у пошуку можливості проведення реакції фотовідновлення іонів Ag⁺ з утворенням наночастинок срібла, з використанням кремнезему, сенсibiliзованого до опромінення за допомогою адсорбції фотоактивних молекул БФ. Такі нанорозмірні частинки металів у розчинах і на твердих поверхнях мають особливі оптичні властивості, наприклад, велику нелінійну оптичну чутливість, підвищене поверхнею комбінаційне розсіювання тощо. Крім того, система SiO₂-БФ може виявитись конкурентноздатною щодо добре відомого фотокаталітично активного матеріалу – діоксиду титану.

Експериментальна частина

В роботі використано силікагель марки SG-150Å Davisil (СГ) з питомою поверхнею 300 м²/г (Aldrich). Колоїдний кремнезем Du Pont Ludox AM-30 з питомою поверхнею 210-230 м²/г (Aldrich) використовувався як антикоагулянт в розчині колоїдного срібла. Для

створення поруватих плівок SiO_2 методом золь-гель синтезу готували прекурсор на основі розчину тетраетоксисилану (ТЕОС) в присутності темплату – цетилтриметиламоній броміду (СТАВ) (мольне співвідношення 1ТЕОС:0,1СТАВ:0,02HCl:10H₂O:5C₂H₅OH). Плівки наносили на скляну підкладку за відомою методикою [4].

Плівки сульфополі(етер-етер)кетону $[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$ (SPEEK), які містять прищеплену молекулу БФ, під дією світла реагують з фрагментом полівінілового спирту (ПВС), який присутній при одержанні плівки, з формуванням кетильного радикала відповідно до схеми:



Адсорбцію бензофенону (Fluka) на SiO_2 проводили з розчину в гексані (Fluka). Бензофенон очищали, двічі перекристалізовуючи з етанолу; ізопропанол (Merck, Uvasol) перед використанням був перегнаний.

Спектри люмінесценції вакуумованих порошків СГ-БФ і плівок SPEEK вимірювали на спектрометрі СДЛ-2 ЛОМО.

В фотокаталітичному експерименті опромінювали водні деаеровані розчини AgNO_3 (чда, Реахим) лампою ПРК-1000 з основною довжиною хвилі 253,7 нм при постійному перемішуванні. Спектри розчинів колоїдного срібла записували на спектрометрі Lambda UV-Vis.

Результати та їхнє обговорення

Основна смуга бензофенону з максимумом поглинання 355 нм відповідає забороненому π^* переходу в карбонільній групі, при якому молекула переходить у перший синглетний збуджений стан S_1 . Зворотній випромінювальний перехід $S_1 \rightarrow S_0$ не є характерним для ароматичних кетонів, тому флуоресценція у цих сполук дуже незначна ($\phi_f=10^{-6}$; $\tau_f=10^{-11}$). Натомість відбувається перехід молекули в бірадикальний високореакційний триплетний стан, як показано на схемі енергетичних рівнів бензофенону і проміжних продуктів реакції (рис. 1). Перехід $T_1 \rightarrow S_0$ може бути як випромінювальним, так і без випромінювання. При наявності молекул донорів водню, бензофенон в триплетному стані захоплює атом водню з утворенням високореакційного кетильного радикала [8]. Спектр люмінесценції кристалічного бензофенону залежить від довжини хвилі збудження. При збудженні світлом (265 нм) спостерігається флуоресценція з розмитим максимумом в області 400 нм, при $\lambda_{36} = 345$ нм з'являється структурний спектр фосфоресценції поряд із слабким піком флуоресценції з максимумом при 385 нм.

При дослідженні адсорбції БФ на силікагелі ми встановили, що він досить добре утримується на його поверхні на рівні 10% від моношару. Однак взаємодія полярних $\text{C}=\text{O}$ груп БФ з гідроксильованою поверхнею кремнезему супроводжується сильною безвипромінювальною дезактивацією триплету. Чіткі смуги в спектрі люмінесценції спостерігались лише у випадку SiO_2 з вмістом БФ $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г при $\lambda_{36} = 260$ нм (рис. 2), і супроводжувалися невеликим довгохвильовим зсувом. У випадку полімерного зразка, $\text{C}=\text{O}$

групи БФ перебувають в незв'язаному стані. Спектри люмінесценції БФ в цьому випадку складаються головним чином з фосфоресценції (рис. 3).

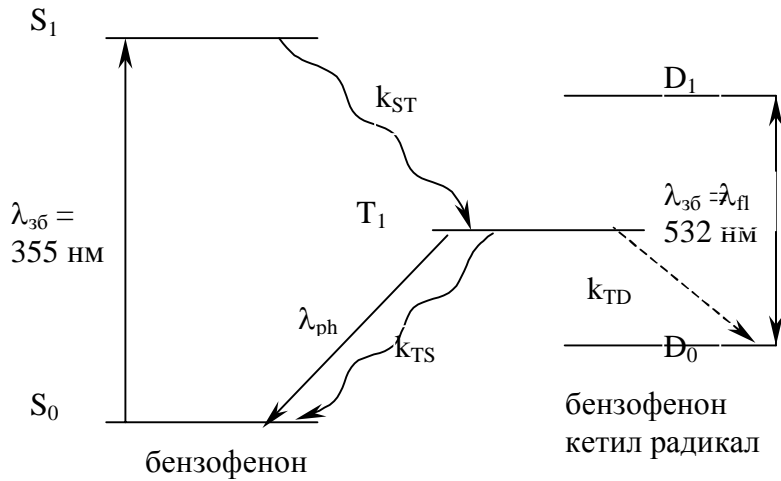


Рис. 1. Енергетичні рівні бензофенону і проміжних продуктів реакції.

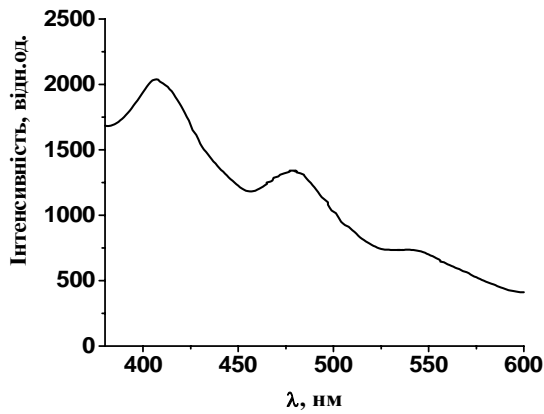


Рис. 2. Спектр люмінесценції $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г БФ на силікагелі ($\lambda_{365} = 260$ нм)

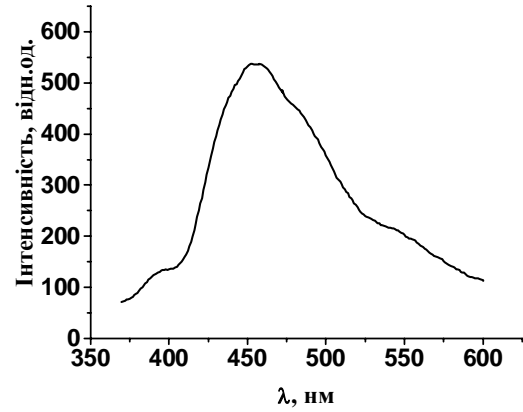


Рис. 3. Спектр люмінесценції плівки SPEEK ($\lambda_{365} = 345$ нм)

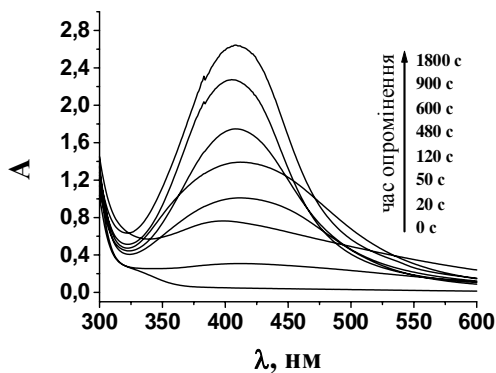


Рис. 4. Спектри поглинання реакційної суміші після фотолізу на плівках SiO_2 з адсорбованим БФ в залежності від часу опромінення.

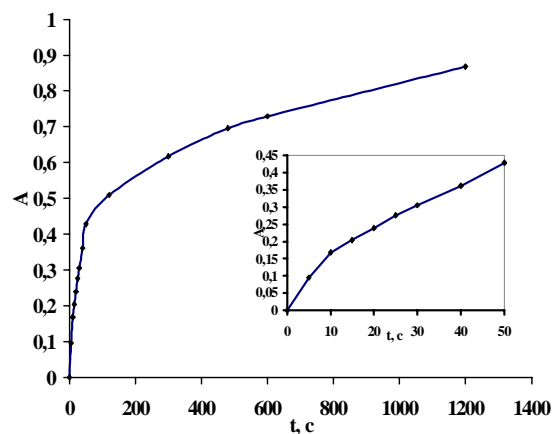


Рис. 5. Кінетика формування колоїдного Ag при опроміненні розчину світлом 253,7 нм в присутності плівок SiO_2 -БФ.

Одержані зразки силікагелю та SPEEK плівок, модифікованих БФ досліджено в фотохімічній реакції відновлення іонів срібла в водному розчині при опроміненні ртутною лампою. На рис. 4-6 можна прослідкувати збільшення оптичної густини на $\lambda = 410$ нм, що відповідає збільшенню кількості наночастинок срібла при опроміненні світлом з $\lambda=253,7$ нм на порошках та плівках SiO_2 , модифікованих БФ, та на полімерних плівках SPEEK. Спектри розчинів нанорозмірного срібла після опромінення в системі СГ-БФ аналогічні зображеному на рис. 4, однак ефективність відновлення Ag^+ в присутності порошоків силікагелю дещо більша, ніж модифікованих поруватих плівок SiO_2 .

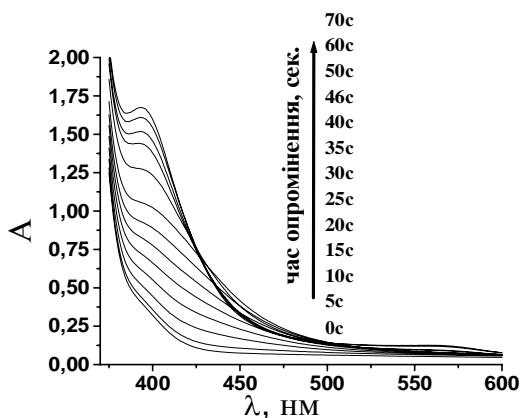


Рис. 6. Спектри поглинання реакційної суміші після фотолізу Ag^+ іонів на плівках SPEEK в залежності від часу опромінення.

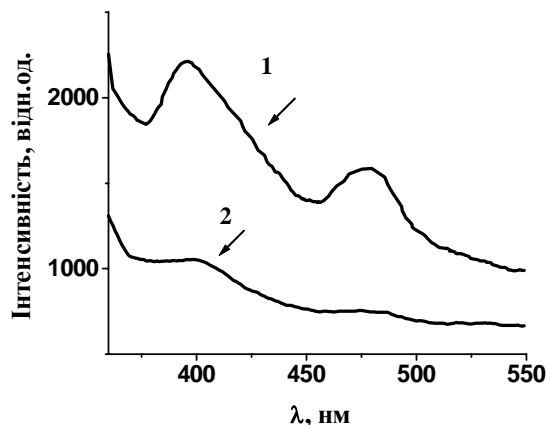


Рис. 7. Спектри люмінесценції плівок при $\lambda_{36} = 265$ нм: 1 - 10 % SPEEK-ПВС (без срібла); 2 - 10% SPEEK-ПВС + $0,1 \text{ M Ag}^+$.

Крім того, як і у випадку розчину БФ [2], у системі СГ-БФ триває певний період ініціювання утворення наночастинок, який відсутній у системі з поруватими плівками. Однак недоліком цих плівок є велика дисперсія наночастинок за розміром, на що вказують доволі широкі смуги поглинання (рис. 4). З рис. 6 видно, що опромінення плівок SPEEK вже при $\lambda=340$ нм спричиняє ефективне утворення наночастинок Ag . В аналогічному досліді з системою СГ-БФ відновлення було більш повільним, імовірно, через сильну дезактивуючу дію поверхні SiO_2 на карбонільну групу. Участь триплетного (фосфоресцентного) стану БФ в реакції з іонами срібла виразно видно з рис. 7, де смуга триплетного випромінювання зникає після контакту плівки полімера SPEEK з розчином Ag^+ . Аналогічна залежність відзначалась в роботі [3].

На підставі викладеного, аналогічно [5, 6], можна запропонувати механізм реакції, що враховує збудження триплетного стану на карбонільній групі бензофенону, відрив атома водню від молекули ізопропілового спирту, гасіння триплету іонами срібла з відновленням до металу і утворенням наночастинок.

Висновки

Виявлено фотокаталітичне формування стабільних колоїдів срібла в гетерогенних системах на основі кремнезему, а також полімера сульфополі(етер-етер)кетону, що містять бензофенон, в присутності ізопропілового спирту, при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм і 350 нм у деаерованому 1% колоїдному розчині кремнезему. Спектри люмінесценції кремнезему та полімера, модифікованих молекулами БФ, в присутності іонів срібла, відповідають участі триплетного стану бензофенону у фотокаталітичному відновленні іонів металу. Запропоновано механізм сенсibilізованого фотокаталітичного

відновлення металів в присутності SiO₂-БФ плівок і порошків. Виявлено залежність швидкості фотореакції від енергії опромінення та від природи фотоактивного субстрату.

Література

1. Eremenko A., Smirnova N., Spanhel L., Rusina O., Linnik L., Eremenko T.B., Rechthaler K. Photophysical properties of organic fluorescent probes on nanosized TiO₂ /SiO₂ systems prepared by sol-gel method // J. Mol. Struct. – 2000. – V. 553, N 1-3. – P.1-7.
2. Yankov P., Nickolov Z., Zhelyaskov V. Fluorescence of benzophenon ketyl radical: solvent effects // J. Photochem. Photobiol. – 1988. – V. 47. – P.155-165.
3. Kometani N., Doi H., Asami K., Yonezawa Y. Laser flash photolysis study of the photochemical formation of colloidal Ag nanoparticles in the presence of benzophenone // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 101. – P.5142-5147.
4. Smirnova N., Eremenko A., Rusina O., Hopp W., Spanhel L. Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe³⁺/TiO₂ layers on glass // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 2001. – V. 21. – P.109-113.
5. Yonezawa Y., Sato T., Ohno M., Hada H. Photochemical formation of colloidal metals // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1987. – V. 83. – P.1559-1567.
6. Yonezawa Y., Sato T., Kuroda Sh. Photochemical formation of colloidal silver: peptizing action of acetone ketyl radical // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – V. 87. – P.1905-1910.
7. Sato T., Maeda N., Ohkoshi H., Yonezawa Y. Photochemical formation of colloidal silver in the presence of benzophenone // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1994. – V. 67. – P.3165-3171.
8. Turro N. Modern Molecular Photochemistry. CA: The Benjamin-Cummings Publishing Co., 1978. – 727 p.
9. Horie K., Ando H., Mita I. Mechanism of photoreaction of benzophenone in polyvinylalcohol // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – P.54-58.
10. Kapoor S., Palit D.K., Mukherjee T. Preparation, characterization and surface modification of Cu metal nanoparticles // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 355. – P.383-387.