

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису

СІЛЬЧЕНКО
Світлана Сергіївна

ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТЕТРААЗАМАКРОЦІКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ
НА ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНИХ КРЕМНІЗЕМІВ,
РЕДОКС-ВЛАСТИВОСТІ ЗАКРІПЛЕНИХ РЕАГЕНТІВ

02.00.18 - хімія, фізика і технологія
поверхні

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

AB 27.548

Робота виконана в Інституті хімії поверхні Академії наук України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук
Кольчинський О.Г.

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор,
академік АН України Чуйко О.О.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Тьортих В.А.
кандидат хімічних наук
Павліщук В.В.

Провідна установа: Київський університет ім.Тараса Шевченка

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00803288 (Т)

Захист відбудеться "24" сервія 1993 р. о 10 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.016.62.01 в МНТК

"Хімія поверхні" АН України,
252022, Київ-22, пр.Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні АН України.

Автореферат розісланий "20" травня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Г.С.Сидоренко ПРИХОДЕЦКО Г.П.

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність проблеми. Редокс-реагенти, іммобілізовані на поверхні твердих тіл або привиті до полімерної матриці, знаходять широке використання як редоксити, гетерогенні каталізатори та індикатори. Перевага гетерогенізованих реагентів перед гомогенними полягає в тому, що такі реагенти легко видаляються з реакційного середовища одним з методів грубого фільтрування та не обмежують набір придатних розчинників. Гетерогенізація може привести до підвищення селективності за рахунок іммобілізації реагента на активних центрах не одного, а декількох типів.

В процесі іммобілізації відбувається зміна властивостей закріпленої сполуки, однак питання про вплив іммобілізації на величину редокс-потенціалу спеціально не вивчався. Вияв закономірностей зміни окисно-відновних властивостей дозволить створити нові закріплені редокс-реагенти та індикатори, розширити діапазон їх застосування.

Цікавими об'єктами з точки зору одержання та дослідження іммобілізованих редокс-реагентів є тетраазамакроциклічні комплекси перехідних металів.

Такі комплекси в розчинах зарекомендували себе як ефективні обернені редокс-реагенти. Різкі відмінності кольорів окисленої та відновленої форм роблять їх зручними фотометричними реагентами, органічна частина комплексу з достатньою кількістю активних атомів дозволяє іммобілізувати їх на поверхні носіїв.

Мета роботи - провести іммобілізацію тетраазамакроциклічних комплексів нікелю та міді за рахунок сорбції та ковалентного зв'язування з поверхнею кремнезему. На основі одержаних закріплених редокс-реагентів провести дослідження впливу іммобілізації на їх окисно-відновні властивості, а також можливість отримання редокс-реагентів багаторазового використання.

Наукова новизна. При дослідженні сорбції із розчинів різних тетраазамакроциклічних комплексів міді і нікелю на поверхні силікагелю встановлено, що основним фактором, що впливає на характер сорбції, є заряд комплексу.

Розроблено методики синтезу нових функціоналізованих

комплексів нікеля, подано нові методи ковалентного зв'язування комплексів з поверхнею модифікованих кремнеземів.

Досліджено молекулярні структури синтезованих ліганда tet a $\text{CH}_2\text{COOH}\cdot 2\text{HClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і комплексу $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(14)\text{eneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$.

Вперше запропоновано метод визначення редокс-потенціалу сполук, іммобілізованих на поверхні сорбентів. Виведено модифікації рівняння Нернста для розрахунку редокс-потенціалу сполук, іммобілізованих на енергетично неоднорідній поверхні.

Показано, що при іммобілізації на поверхні сорбента, який володіє кислотно-основними властивостями, рН-незалежні редокс-реагенти стають рН-залежними.

Практична цінність. На основі проведених досліджень запропоновано ряд закріплених комплексів міді та нікелю, що можуть знайти застосування як редокс-індикатори багаторазового використання.

Результати вивчення впливу іммобілізації на редокс-власливості закріплених реагентів дозволять одержати гетерогенізовані реагенти і каталізатори з заданими властивостями.

Основні положення, які виносяться на захист.

1. Залежність характеру сорбції тетраазамакроциклічних комплексів міді та нікелю від будови і заряду комплексу.
2. Методи синтезу функціоналізованих комплексів нікеля і їх іммобілізації на поверхні сорбентів.
3. Метод визначення редокс-потенціалів сполук, іммобілізованих на поверхні сорбентів.
4. Можливість застосування іммобілізованих комплексів як індикаторів багаторазового використання.

Апробація роботи. Основні положення дисертації були обговорені на XIII Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992 р.), представлені у вигляді тезів на 29 Міжнародній конференції з координаційної хімії (Лозанна, 1992 р.), 12 конференції ІЮПАК з хімічної термодинаміки (Сноубед, 1992 р.), XVII Міжнародному симпозиумі з хімії макроциклів (Прово, 1992). Публікації. По результатах виконаних досліджень надруковано 5 статей. Одержано позитивне рішення Держкомвинаходів СРСР на видачу авторського свідоцтва.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, огляду літератури, п'яти частин, основних наукових висновків,

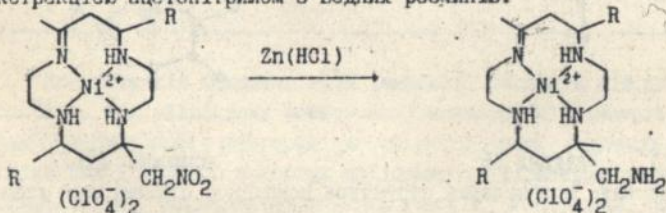
списка цитуємої літератури (200 найменувань). Робота викладена на 133 сторінках, включаючи список літератури, 15 таблиць і 22 рисунки.

ЗМІСТ РОБОТИ

В огляді літератури приведені дані про методи іммобілізації і властивості редокс-реагентів, закріплених на поверхні твердих тіл. Особлива увага приділена макроциклічним комплексам перехідних металів, що зарекомендували себе як ефективні обернені редокс-реагенти. Розглянено способи створення необхідних функціональних груп на поверхні кремнезему для ковалентної прививки тетраазамакроциклічних комплексів з різними якірними групами. Відмічається необхідність дослідження впливу іммобілізації на окисно-відновні властивості редокс-реагентів, закріплених на поверхні сорбентів.

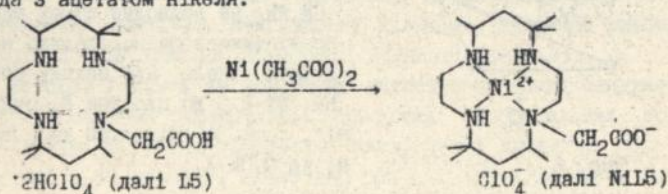
Друга глава дисертації містить опис приладів і методик синтезу, використаних тетраазамакроциклічних комплексів перехідних металів та модифікованих сорбентів. Наведені оригінальні методики синтезу комплексів з якірними групами:

1. Тетраазамакроциклічні комплекси нікеля з якірною аміногрупою були одержані відновленням відповідних нітропохідних і виділені екстракцією ацетонітрилом з водних розчинів.



де R - H (N1L1), CH₃ (N1L3).

2. Тетраазамакроциклічні комплекси з якірною карбоксильною групою одержали в результаті реакції попередньо синтезованого ліганду з ацетатом нікеля.



Одержані комплекси були ідентифіковані за даними елементного аналізу і ІЧ-спектроскопії.

Проведено рентгеноструктурний аналіз ліганда І5 і комплексу NiII. На рис.І приведені відповідні молекулярні структури. Молекула ліганда має практично плоску будову з відхиленими від площини макроциклу метильними C17 і C14 і якірною $-\text{CH}_2\text{COOH}$ групами. Положення якірної групи фіксовано міжмолекулярними та внутрішньомолекулярними зв'язками.

Будова комплексу NiII представляє безумовний інтерес, тому що у цій сполуці нікель знаходиться у високоспіновому стані, а довжина якірної аміногрупи може бути недостатньою для аксіального координування. В даному випадку можливо чекати утворення координаційного поліедра у вигляді викривленого октаедра або багатоядерного комплексу.

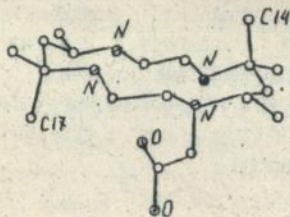


Рис. І ліганд І5

комплекс NiII

Одержана молекулярна структура комплексу підтверджує утворення координаційного поліедра у вигляді викривленого октаедра.

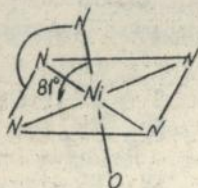


Рис. 2

На рис. 2 представлено координаційний поліедр. Довжина ланцюжка $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ не дозволяє атому азоту розміститися безпосередньо над атомом нікель, кут нахилу осі $\text{NH}_2-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$ до площини N_4 складає 81° , атом N_3 піднятий над площиною N_4 на 0.05 \AA .

В роботі запропоновано спосіб одержання сорбентів з карбоксильними групами. Як модифікатор застосовували γ -ціано-пропілметилдихлорсилан. Різні марки кремнеземів обробляли модифікатором в газовій та рідкій фазі.

Таблиця I

Концентрації CN-груп на поверхні кремнеземів
(дані елементного аналізу)

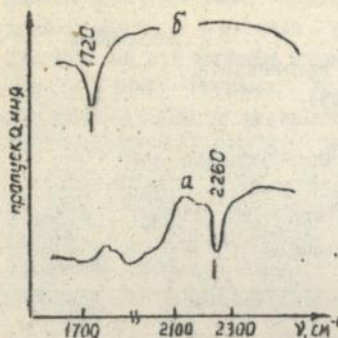
Вихідний акремнезем	Діаметр Питома пор, нм поверхня, м ² /г		Модифікування в			
			газовій фазі конц. -CN-груп ммоль/г		рідкій фазі конц. -CN-груп ммоль/г	
Силохром С-80	50	45	0.1	2.2	0.3	6.6
Силікагель КСК	20	250	1.4	5.6	1.0	4.0
Silpearl	15	600	1.8	3.0	1.8	3.0
Силікагель L 100/250	8	600	1.1	1.8	1.3	2.2
Аеросил А-300	-	300	1.2	4.0	1.0	3.3
Аеросил А-175	-	175	0.5	2.8	0.7	4.0

Концентрація привитих груп (ммоль/г) залежить від питомої поверхні. При підрахунку поверхневої концентрації (ммоль/м²) іншим впливаючим фактором є діаметр пор сорбента. Для силікагеля L 100/250 з порами подібними за діаметром до молекул модифікатора, модифікування протікає в найменшому ступені (табл. I).

На основі ІЧ-спектрального та елементного аналізу виявлено, що при обробці модифікованого кремнезему сумішшю розведених сірчаної та сутової кислот нітрильні групи гідролізують до карбоксильних (рис. 3). Максимальну кількість привитих карбоксигруп було одержано на силікагелі Silpearl (табл.2).

Методом Уолінга за допомогою кислотно-основних індикаторів була оцінена кислотність привитих карбоксильних груп (рК=3-4). Це незначче підвищення кислотності привитих груп в порівнянні з рК масляної кислоти в розчині (рК=4.82) може бути

викликане кооперативною взаємодією з полярним водним середовищем, що приводить до утворення великої кількості дисоційованих кінцевих груп, тобто до підсилення кислотних властивостей.



Таблиця 2

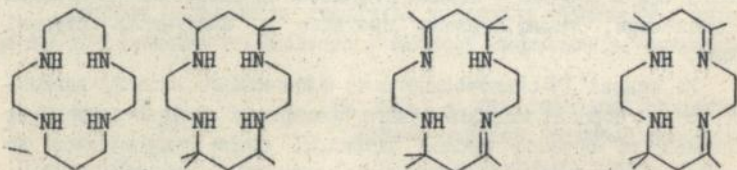
Вихідний кремнезем, модифікований в рідкій фазі	Концентрація -COOH груп, ммоль/г
Силохром С-80	-
Силікагель КСК	0.69
Силікагель L 100/250	0.78
Аеросил А-175	0.20
Silpearl	1.05

Рис. 3 ІЧ-спектри Silpearl з нітрильними (а) та карбоксильними (б) групами на поверхні.

Глава 3. Дослідження сорбції макроциклічних комплексів на силікагелі.

Для з'ясування впливу іммобілізації на редокс-властивості закріплених тетраазамакроциклічних комплексів необхідною є інформація про сорбційні рівноваги таких сполук.

Адсорбційний спосіб нанесення сполук на поверхню носія є найпростіший і не потребує попередньої функціоналізації. В даній главі досліджена адсорбція на поверхні кремнеземів та десорбція з неї комплексів Cu(II) і Ni(II) з тетраазамакроциклічними



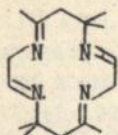
[14]aneN₄; Me₆[14]aneN₄; Me₆trans[14]dieneN₄; Me₆cis[14]dieneN₄

I6

I7

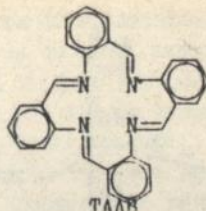
I8

I9



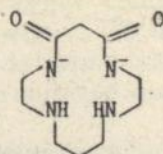
Me₆[14]tetracneN₄

L10



TAAВ

L11



dioxo[14]aneN₄

L12

лігандами L, що відрізняються числом та видом замісників, ступенем ненасиченості ліганда, розмірами циклу, зарядом комплексу (L6-L11 мають заряд 2⁺; L12- електронейтральний), дані приведено в табл. 3.

Таблиця 3

Дані по адсорбції заряджених комплексів.

Комплекс	Гранична сорбція Константа сорбції Коефіцієнт кореляції		
	A _∞ · 10 ⁵ , моль/г	K · 10 ⁻⁵ , л/моль	ρ
[CuL6] ²⁺	1.4	1.9	0.978
[CuL7] ²⁺	1.4	1.8	0.987
[CuL8] ²⁺	1.9	1.6	0.991
[CuL9] ²⁺	1.8	1.8	0.997
[CuL11] ²⁺	1.3	2.5	0.983
[NiL7] ²⁺	1.5	1.5	0.955
[NiL8] ²⁺	2.9	0.6	0.855
[NiL9] ²⁺	1.5	1.9	0.978
[NiL10] ²⁺	1.5	1.9	0.989

Для всіх заряджених комплексів спостерігали однаковий порядок величини сорбції, в той час як нейтральні комплекси сорбувались значно гірше. Ізотерми сорбції незаряджених комплексів CuL12 та NiL12 при тих же початкових концентраціях мають прямолінійний характер; відповідні константи Генрі становлять 0.014 і 0.017 л/г. Типові ізотерми адсорбції заряджених [CuL11]²⁺ та незаряджених [NiL12] приведено на рис.4

Сорбція заряджених комплексів супроводжувалася зниженням

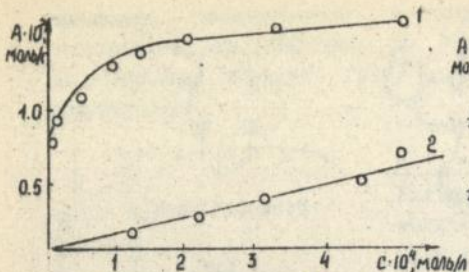


Рис.4 Ізотерми адсорбції комплексів
1-[CuLII]²⁺; 2-[NiLII₂]

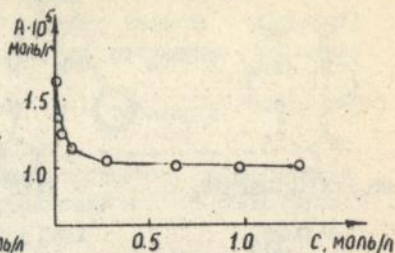


Рис.5 Залежність залишкової сорбції [CuLII]²⁺ від концентрації електроліта

pH, що вказує на внесок іонного обміну. Оцінено кількість комплексу, що сорбувався за рахунок іонного обміну (до 8%). Як відомо з літературних даних, Н-форма ізотерми (крива 1, рис. 4) характерна для хемосорбції. Додаткова інформація про характер адсорбційних взаємодій була одержана при вивченні умов десорбції комплексів. Нейтральні сполуки повністю десорбувалися водою з поверхні сорбента, в той час як заряджені комплекси водою не вимивались, а лише частково десорбувалися при обробці розчинами електролітів. На рис. 5 наведено криву залежності залишкової сорбції комплексу [CuLII]²⁺ від концентрації електроліта. Концентрація комплексу на поверхні після проведення десорбції відповідає кількості міцно сорбованого комплексу, (кр. 1, рис. 4) складає до 10⁻⁵ моль/г.

Міцне зв'язування комплексів з поверхнею силікагелю може бути пов'язане з іон-дипольною взаємодією або проходить за рахунок водневих зв'язків між донорними атомами азоту і силанольними групами поверхні.

Проведене дослідження показало, що з усіх особливостей хімічної будови макроциклічних комплексів на характер сорбції найбільше впливає заряд.

Заряджені комплекси сорбуються, щонайменше на трьох видах активних центрів: до 8% сорбується за рахунок іонного обміну, частина комплексу сорбується обернено, і частина комплексу - міцно.

Глава 4. Тетраазамакроциклічні комплекси, ковалентно зв'язані з поверхнею кремнезему.

В главі запропоновано методи ковалентного зв'язування амі-

нометил- та карбоксиметилзаміщених макроциклічних комплексів (NiL1, NiL3, NiL5) за рахунок утворення амідного зв'язку з поверхнею силікагелю, що несе карбоксильні або аміно- групи. В роботі застосовували два способи активування вихідних сполук - карбодімідний та хлорангідридний.

Про протікання реакції говорять дані елементного і ІЧ-спектрального аналізів. Концентрації комплексів NiL1, NiL3, NiL5 склали відповідно 0.18; 0.17 та 0.08 ммоль/г. В ІЧ-спектрах (рис. 6) спостерігали послаблення інтенсивності полоси 1720 ($\nu_{C=O}$ в карбоксильній групі) і появи полоси 1570 cm^{-1} (δ_{NH^-} амід II)

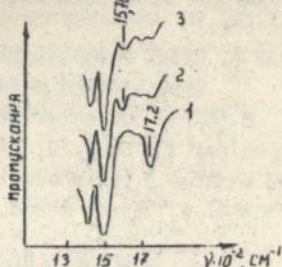


Рис. 6. ІЧ-спектри вихідної поверхні (1), з іммобілізованим комплексом NiL1 (2) і NiL3 (3)

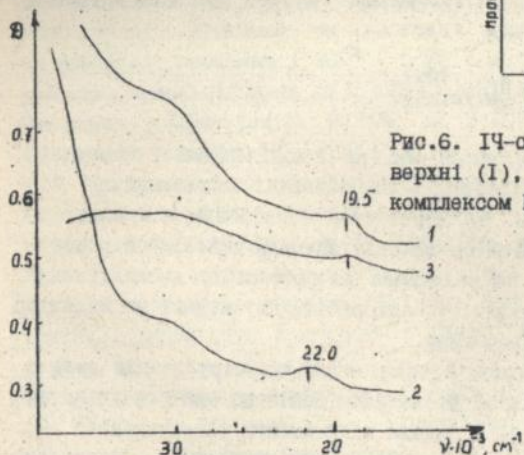


Рис. 7. Електронні спектри іммобілізованого комплексу NiL1 (5% суспензія в гліцерині), 1- вихідний зразок; 2- після підкислення суспензії; 3- після нейтралізації аміаком.

Виявлено, що в привитих комплексах з якірною аміногрупою, іон нікелю здатний міняти своє координаційне число в залежності від рН розчину, причому відмічена часткова оберненість такої зміни (рис. 7). Однак, така залежність від рН відноситься тільки до вологих зразків, одержаних в лужному середовищі. При

висушуванні цих зразків чи при проведенні реакції в кислому середовищі такої залежності від рН не спостерігали.

Така поведінка пояснена утворенням в лужному середовищі вискоординованого комплексу нікеля з аксіально координованими OH^- іонами та низькокоординованого в кислому. При висушуванні зразків відбувається міцна сорбція макроциклічної частини привитого комплексу за рахунок утворення водневих зв'язків атомів азоту з силанольними групами, що приводить до неможливості аксіального координування. Привиті комплекси міцно утримувались на поверхні силікагелю і не вимивались з неї при обробці 10% сірчаню кислотою.

Глава 5. Вплив іммобілізації на окисно-відновні властивості закріпленого редокс-реагента.

В роботі запропоновано метод визначення окисно-відновного потенціалу $E_{\text{п}}$ сполуки, іммобілізованої на поверхні сорбента, який полягає в вимірюванні потенціалу розчину, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою.

$$E_{\text{р-ну}} = E_{\text{п}}^{\text{O}} = E_{\text{п}}^{\text{O}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]_{\text{п}}}{[\text{Red}]_{\text{п}}}$$

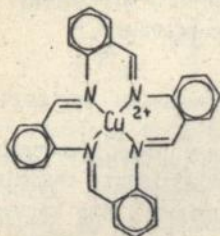
де $E_{\text{п}}^{\text{O}}$ - стандартний редокс-потенціал іммобілізованої сполуки; $[\text{Ox}]_{\text{п}}$ і $[\text{Red}]_{\text{п}}$ - концентрації на поверхні окисленої та відновленої форм реагента. Як переносник електронів між електродом та закріпленим реагентом використовували медіатор з редокс-потенціалом, близьким за величиною до потенціалу досліджуваної сполуки. Враховуючи можливість адсорбції, як титрант та медіатор підбирали одну і ту ж речовину.

Експеримент проводили в спеціально сконструйованій кюветі (рис. 8), конструкція якої дозволяла одночасно вимірювати потенціали платинового (1), скляного (2) електродів в атмосфері інертного газу (3) відносно хлор-срібного електрода (4), а також оптичну густину суспензії силікагелю, з іммобілізованим на ньому збараленим редокс-реагентом.



Рис. 8.

Для вивчення впливу адсорбції на величину редокс-потенціалу з усіх синтезованих зразків було обрано комплекс міді з лігандом ТААВ (CuTAAV^{2+}), тому що :

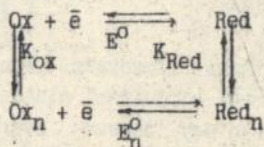


1. CuTAAV міцно сорбується на силікагелі.
2. Редокс-перехід $\text{CuTAAV}^{2+}/\text{CuTAAV}^{1+}$ обернений.
3. Обидві форми комплексу інтенсивно та контрастно забарвлені (можливе пряме спектрофотометричне визначення обох форм).

В результаті проведених досліджень встановлено, що редокс-потенціал пари $\text{CuTAAV}^{2+}/\text{CuTAAV}^{1+}$ на поверхні силікагелю суттєво перебільшує величину редокс-потенціалу в розчині (0.05 В). На відміну від розчину, значення реального редокс-потенціалу (редокс-потенціал при рівних концентраціях окисненої та відновленої форм реагента на поверхні) E_n^- - залежить від загальної концентрації комплексу на поверхні сорбента (мал. 9). При концентрації комплексу $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ моль/г основна кількість реагента іммобілізована на центрах, яким відповідає $E_n^- = 0.13$ В. Зменшення концентрації CuTAAV до $3 \cdot 10^{-7}$ моль/г привело до збільшення значення E_n^- до 0.17 В.

Припущення, що при адсорбції на силікагелі спочатку заповнюються сорбційні центри з більшим значенням стандартного редокс потенціалу E_n^0 (але їх кількість мала), було підтверджено даними титрування зразка (а) ($a=3 \cdot 10^{-7}$ моль/г) відновником триметилгідрокіноном. По мірі його додавання зростання частки відновленого комплексу (після 50%) уповільнюється, а реальне значення E_n^- для даного зразка зменшується, що можна пояснити залучанням сорбційних центрів з меншим значенням E_n^0 .

Для опису поведінки іммобілізованого редокс-реагента розглянуто термодинамічний цикл:



Надана гетерогенна система, після встановлення сорбційної та

окисно-відновної рівноваги, характеризується константами сорбції окисленої K_{Ox} та відновленої K_{Red} форм. Термодинамічною характеристикою такої системи є зміна стандартного потенціалу, що відбувається в результаті сорбції редокс-реагента.

$$\Delta E = E_n^O - E^O = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{Red}}{K_{Ox}}$$

де E_n^O та E^O - стандартні редокс-потенціали іммобілізованої та розчиненої сполуки. Для одного виду сорбційних центрів з константами K_{Red} та K_{Ox} , величина E_n^O не залежить від загальної концентрації реагента на поверхні, а залежить тільки від співвідношення поверхневих концентрацій окисленої Γ_{Ox} та відновленої Γ_{Red} форм.

При наявності на поверхні сорбента не одного, а кількох видів обернених сорбційних центрів кожен з них характеризується своїми константами K_{Ox}^i , K_{Red}^i та своїми значеннями стандартного редокс-потенціалу $E_n^{O(i)}$. Внесок кожного такого i -того центру в середнє значення редокс-потенціалу всієї багатоцентрної системи E_n^O буде визначатися поряд з вказаними вище властивостями, ще й ступенем заповнення адсорбатом центрів різних видів.

В залежності від того, чи можливий перерозподіл Ox та Red форм між різними сорбційними центрами за час вимірювання редокс-потенціалу, в роботі пропонується два рівняння, які є модифікаціями рівняння Нернста. Якщо час встановлення сорбційної рівноваги та рівноваги редокс-процесу порівнювані (тобто перенос окисленої та відновленої форм адсорбата між центрами різних видів може ефективно відбуватися за час вимірювання редокс-потенціалу) то співвідношення поверхневих концентрацій окисленої та відновленої форм визначається наступним виразом:

$$\frac{\sum_i \Gamma_{Ox}^i}{\sum_i \Gamma_{Red}^i} = \frac{\sum_i \alpha_i^1 K_{Ox}^i}{\sum_i \alpha_i^1 K_{Red}^i} \exp \frac{nF}{RT} (E - E^O)$$

Якщо час встановлення рівноваги редокс-процесу значно менший ніж час встановлення сорбційної рівноваги (тобто за час вимірювання редокс-потенціалу перенос реагента між адсорбційними центрами різного виду не відбувається і сумарна кількість окисленої та відновленої форм реагента на центрах

кожного виду з постійною величиною), співвідношення окисленої та відновленої форм сорбованого на всіх 1-тих центрах дорівнює:

$$\frac{\sum \Gamma_{Ox}^1}{\sum \Gamma_{Red}^1} = \left(1 - \sum \frac{a^1}{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{O(1)})\right) + 1} \right) \sqrt{\sum \frac{a^1}{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{O(1)})\right) + 1}}$$

Графічне зображення даної залежності для двох видів центрів на поверхні представлено на рис. ІО та рис. ІІ. На рис. ІО зображено геометричну поверхню залежності $(I-c)/c$ (де c - мольна частка переважної форми редокс-реагента) від величини потенціалу E , створеного в розчині і від різниці величин стандартних редокс-потенціалів двох співіснуючих центрів $E^{O(1)}$ та $E^{O(2)}$, причому заселеність обох центрів однакова і дорівнює 0.5, а стандартні редокс-потенціали рівні за величиною та протилежні за знаком. По мірі диференціації центрів (збільшення різниці між $E^{O(1)}$ та $E^{O(2)}$) відбувається розширення інтервалу редокс-переходу. Це явище обмежує застосування сорбентів з декількома видами сорбційних центрів як носіїв редокс-індикаторів. Разом з цим, іммобілізація на різномірній поверхні приводить до можливості прояву редокс-властивостей реагента у більшій кількості реакцій.

По мірі зростання мольної частки на одному з двох співіснуючих центрів (рис. ІІ криві І - 3) "крутизна" одного схилу (а) наближається до такої, що описується рівнянням Нернста і інтервал напівпереходу редокс-реагента має величину близьку до

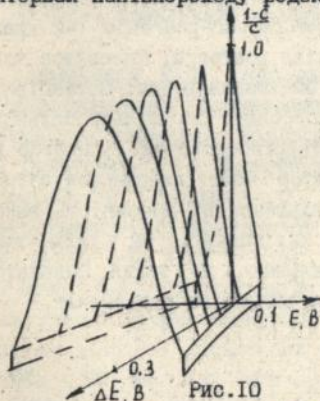


Рис. ІО

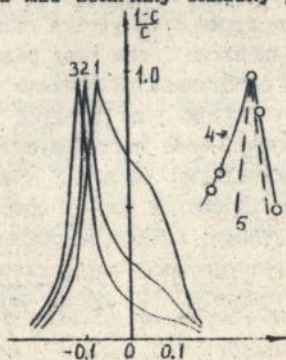


Рис. ІІ

звичайної. Це приводить до того, що іммобілізований редокс-індикатор можна застосовувати або в реакціях окислювального,

або відновлювального титрування.

На рис. II представлено одержані експериментальні результати для іммобілізованого CuTAAB (крива 1) Уширення кривої 1 в порівнянні з кривою 2 (відповідає рівнянню Нернста), а також її асиметричність, дозволяє припустити, що комплекс CuTAAB сорбований на центрах декількох видів з різним ступенем заповнення. Ітераційним методом (за умовою $i=2$) обраховано значення стандартних редокс-потенціалів комплексу на центрах 1 і 2: $E_{\text{II}}^{\text{O}(1)} = 0.21 \text{ В}$ і $E_{\text{II}}^{\text{O}(2)} = 0.11 \text{ В}$ при заповненості $n_1 = 0.57$ та $n_2 = 0.43$. Хороше співпадіння розрахованої кривої з експериментальними точками показує на можливість виявлення сорбційних центрів різних видів, а також оцінювання ступеня їх відносного заповнення.

В роботі досліджено вплив кислотності розчину на окисно-відновний потенціал рН-незалежної редокс-пари ($\text{CuTAAB}^{2+}/\text{CuTAAB}^{1+}$), іммобілізованої на кремнеземі. В інтервалі рН 5 ÷ 7.5 тангенс кута нахилу одержаної прямої складає 0.058 ± 0.002 , що відповідає приєднанню одного протона в процесі відновлення іммобілізованого комплексу. Таким чином, рН-незалежний в розчині реагент в результаті його іммобілізації на поверхні, здатної до зв'язування протонів, стає рН залежним. При збільшенні кислотності середовища на поверхні сорбента виникає все більш високий позитивний заряд, який дестабілізує окислену форму редокс-пари, заряджену більш позитивно, ніж відновлена. Чим гірше зв'язується окислена форма редокс-реагента (чи краще відновлена), тим вище редокс-потенціал реагента. Внаслідок чого із зростанням рН повинно проходити зменшення редокс-потенціалу.

Відомо, що сполука CuTAAB , сорбована на фільтровальному папері, може застосовуватись як гетерогенізований індикатор на аскорбінову кислоту, такий індикатор може використовуватись одноразово. В роботі проведено дослідження на можливість використання CuTAAB , закріпленого на силікагелі, як індикатора багаторазового використання. Установлено, що такий індикатор витримує 8 - 10 циклів без помітного впливу на результати.

ВИСНОВКИ

I. Синтезовано три нові монофункціоналізовані комплекси нікелю, склад та будову одержаних сполук підтверджено даними хімічно-

го, рентгеноструктурного та ІЧ-спектрального аналізів. В молекулі комплексу $[Ni(CH_2NH_2(CH_3)_2)_{14}eneN_4](ClO_4)_2$ виявлено аксіальне координування якірної аміногрупи, недостатня довжина ланцюжка якірної групи приводить до утворення скривленого октаедра.

2. Запропоновано спосіб одержання модифікованих кремнеземів з γ -карбоксіпропілними групами. Оцінено значення рК карбоксильних груп на поверхні.
3. Досліджено вплив будови ліганда та заряду комплексу на сорбцію тетраазамакrocиклічних комплексів міді та нікелю. Заряджені комплекси сорбуються на адсорбційних центрах трьох видів: реалізується сорбція за рахунок іонного обміну, за рахунок оберненого та необерненого зв'язування.
4. Розроблено методики ковалентної прививки макrocиклічних комплексів на поверхні модифікованого кремнезему. При зміні рН спостерігали обернене змінювання спінового стану нікелю в привитих комплексах.
5. Виведено модифікації рівняння Нернста, що адекватно описують змінення стандартного редокс-потенціалу реагента, іммобілізованого на поверхні сорбента.
6. Запропоновано редокс-індикатор багаторазового використання на основі іммобілізованого на силікагелі $CuTAAV$ для виявлення аскорбінової кислоти в розчині.

Основні результати дисертації викладено в роботах:

1. Сильченко С.С., Кольчинский А.Г., Чуйко А.А. Получение модифицированных кремнеземов с использованием γ -цианпропилметилдихлорсилана // Коллоид. журн. - 1991. - 53, - С. 148 - 152.
2. Сильченко С.С., Кольчинский А.Г. Синтез и иммобилизация на поверхности дисперсного кремнезема функционализированных макrocиклических комплексов никеля // Укр. хим. журн. - 1991. - 57, N 10. - С. 1038 - 1042.
3. Чуйко А.А., Липковская Н.А., Кольчинский А.Г., Сильченко С.С. Адсорбция тетраазамакrocиклических комплексов меди (II) и никеля (II) на дисперсных кремнеземах // Укр. хим. журн. - 1990. - 56, N2. - С. 129 - 133.
4. Чуйко А.А., Вельский В.К., Кольчинский А.Г., Сильченко С.С. Синтез и рентгеноструктурное исследование дигидроперхлората

- 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-N
уксусной кислоты // Химия гетероцикл. соед. - 1992. - N 11.
- С.1572-1575.
5. Kolchinskii A.G., Lipkowskaja N.A., Silchenko S.S. Redox
properties of $CuTAAB^{2+}/CuTAAB^+$ couple on the surface of silica
// Abstr. XII International Symposium on Macrocyclic Chemistry
- Provo, USA, 1992, p. 53.
6. Kolchinskii A.G., Lipkowskaja N.A., Silchenko S.S.
Redox-potential alteration under the sorption of redox-reagents
// Abstr. 12-th IUPAC conference on chemical thermodynamics -
Snowbird, USA, 1992, p. 159.
7. Бельский В.К., Сильченко С.С. Синтез, рентгеноструктурный
анализ и иммобилизация на поверхности силикагеля 14-членных
тетразамакроциклов // Тезисы докладов на XIII Украинской
конференции по неорганической химии - Ужгород, 1992, с.167.

Silchenko

Підп. у друк 05.05.93 Формат 60x90/16. Пап. друк, М 1
Ум. др. л. 1,0. Ум. кр.-відт. 1,0. Ум.-вид. л. 0,9 Тираж 100
Замовл. 824

Інститут надтвердих матеріалів АН України
252153 Київ-153, вул. Автозаводська, 2
Ротапринт ІНМ АН України.

11500130

БЕСПЛАТНО

АВ 27.548

АВ 27.548