

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ДОНСЬКА Наталія Дмитрівна

ВЗАЄМОДІЯ Co(II) , Cu(II) ТА Pd(II) З АМІНОКРЕМНЕЗЕМАМИ
РІЗНОЇ ТОПОГРАФІЇ

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778685 (+)

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії
Київського університету ім. Тараса Шевченка

Наукові керівники:

академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
СКОПЕНКО В.В.

кандидат хімічних наук, доцент
ЗАЙЦЕВ В. М.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
КОСТРОМІНА Н.А.

кандидат хімічних наук
ДЕНИСОВА Т.І.

Провідна установа - Інститут хімії поверхні НАН України
Захист відбудеться "27" червня 1994 р о 14 годині на
засіданні спеціалізованої Ради Д 01.01.11 у Київському університеті
імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирська, 60,
Київський університет, хімічний факультет, Велика хімічна
аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського
університету.

Автореферат розісланий "25" травня 1994 р.
Вчений секретар спеціалізованої
ради Д 01.01.11, кандидат
хімічних наук, доцент


ГОРЛАЧ В.Ф.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Кремнеземи з хімічно зміненою природою поверхні починають широко використовуватись в сучасних технологіях як адсорбенти для вилучення токсичних домішок з об'єктів навколишнього середовища, ентеросорбенти, як фази для високоефективної рідинної хроматографії, чутливі покриття в хімічних та біологічних сенсорах. Основною проблемою, що виникає при їх використанні, є невивчений вплив таких характеристик модифікованих кремнеземів, як концентрація закріплених груп, їх топографія та геометрія на властивості адсорбентів. Обмеженість літературних даних про вплив умов проведення іммобілізації на властивості хімічно модифікованих кремнеземів не дає можливості створення адсорбентів із заданими властивостями. Потребує подальшого вивчення вплив геометричної структури кремнеземної матриці та природи поверхні на властивості модифікованих кремнеземів. Тому дослідження впливу умов одержання, топографії та геометрії закріплених груп, а також геометричних характеристик матриці SiO_2 на властивості хімічно модифікованих кремнеземів - проблема актуальна як з наукової, так і з практичної точки зору.

Мета роботи полягала в систематичному дослідженні впливу таких факторів, як умови проведення іммобілізації, концентрація закріплених груп, природа кремнеземної матриці на протолітичні та комплексоутворюючі властивості хімічно модифікованих кремнеземів. Модельними об'єктами для проведення дослідження були обрані кремнеземи з ковалентно закріпленими амінопропільними та етилендіаміновими групами, що широко використовуються як вихідні сорбенти для одержання найрізноманітніших матеріалів.

Наукова новизна. Синтезовані амінокремнеземи, що розрізняються концентрацією закріплених груп, дентагністю імобілізованого аміна, концентрацією залишкових силанольних груп, характеристиками кремнеземної матриці та умовами одержання. Вперше розроблений підхід, який дозволяє одержати амінокремнезем з рівномірним типом розподілу закріплених груп на поверхні. Встановлена наявність взаємозв'язку між концентрацією імобілізованих аміногруп та кислотно-основними властивостями амінопропільних кремнеземів. Вивчений вплив топографії порової поверхні амінокремнеземів, концентрації залишкових силанольних груп, а також поруватості кремнеземної матриці на процес протонування. Досліджена взаємодія неводних розчинів солей Co(II) , Cu(II) та Pd(II) з лігандами, закріпленими на поверхні кремнеземів. Розраховані константи стійкості закріплених комплексів. Методами ІЧ-, ЕПР-спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття досліджені склад та будова імобілізованих комплексів. Запропоновані схеми утворення закріплених координаційних сполук. З використанням результатів розрахунку складу та стійкості закріплених комплексів, а також даних фізичних методів дослідження проаналізований вплив текстури кремнеземної матриці, концентрації закріплених груп, топографії закріпленого шару на комплексоутворюючі властивості амінокремнеземів.

Практичне значення. Проведені нами дослідження дозволили розробити метод синтезу амінопропілкремнезему, що містить в поверхневому шарі ізольовані аміногрупи, віддалені на відстань 12-13 Å. Результати дослідження впливу умов одержання амінокремнеземів на їх властивості були використані при розробці методу одержання сорбенту для вилучення деяких металів з розчину (пат. СРСР №1613130).

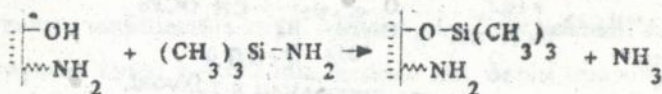
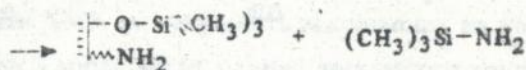
Характеристики амінокремнеземів

Позначення	Тип кремнезему	S_L мм/г	S_L мкм /м ²	d пор. нм	$S_{пв.}$ м ² /г	Особливості синтезу
АПАІ	аеросил А-175	0.14	1.04	-	135	толуол $t^0 = 100^{\circ}\text{C}$
АПАІІ	- " -	0.16	1.19	-	135	- " -
АПАІІІ	- " -	0.36	3.13	-	115	- " -
АПАІV	- " -	0.43	3.19	-	135	- " -
АПАV	- " -	0.56	4.31	-	130	- " -
АПА _{max}	- " -	0.88	11.89	-	74	- " -
АПА без нагр.	- " -	0.77		-		толуол, $t^0 = 25^{\circ}\text{C}$
АПА _{епн}	- " -	0.26	1.97	-	132	адотон, $t^0 = 25^{\circ}\text{C}$
R-АПА	аеросил Degussa	0.20	1.00	-	200	толуол, $t^0 = 100^{\circ}\text{C}$
Еп-АС	- " -	0.29	1.45	-	200	- " -
АП-СГ 100/250	силікагель L (Chemapol)	0.70	2.33	5-10	300	- " -
АП-СГ40/100	- " -	0.78	2.60	5-10	300	- " -
АП-СГ 5/40	- " -	0.68	2.23	5-10	300	- " -
АП-КГ	Kieselgel (Merk)	0.25	2.55	50	98	- " -
АП-ФР	Fraktosil (Merk)	0.28	2.33	20	120	- " -
АП-СХ-80	Силохром С80	0.23	2.67	50	80	- " -
АП-СХ120	Силохром С120	0.26	2.17	50	120	- " -

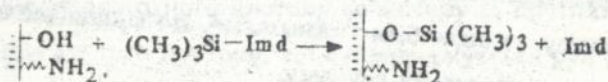
Як матриці для імобілізації кремнійогранічних сполук

використовували різні модифікації високодисперсного діоксиду кремнію: аеросили, силікагелі, силохроми, що розрізняються питомою площею поверхні, розмірами пор та глобул (табл.1). З метою активації кремнезему прогрівали при 550°C протягом 8 годин безпосередньо перед використанням. Для дослідження впливу умов синтезу на властивості хімічно модифікованих кремнеземів був

одержаний ряд амінопропілаеросилів (АПА) за методиками, в яких варіювались температура реакційної суміші, розчинник, час синтезу (табл.1). При одержанні АПА_{max} з високою концентрацією закріплених груп до реакційної суміші додавали $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль води на 1г SiO₂. Концентрацію імібілізованої сполуки визначали методами рН-потенціометрії, елементного аналізу та кондуктометрії. В результаті був одержаний ряд кремнеземів, що містять моно- та бідентатні аміни на поверхні різних модифікацій SiO₂, в якому концентрація закріплених груп змінюється від 1.04 до 4.31 мкмоль/м². З метою дослідження впливу залишкових силанольних груп поверхні на властивості амінокремнеземів їх концентрація в деяких випадках зменшувалась за допомогою додаткової обробки поверхні малими силанізуючими реагентами -гексаметилдисилазаном та триметилсилілімідазолом:



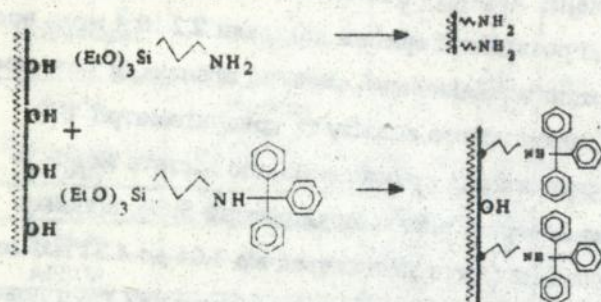
ГФ-АПА



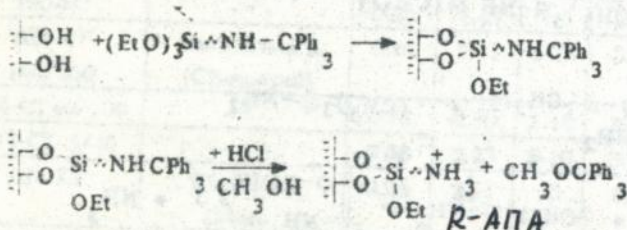
ГФ-АПА

Запропонований підхід, що дозволяє одержати амінокремнезем з розрідженим (граткоподібним) типом заповнення поверхні. При проведенні синтезу замість γ -амінопропілтриетоксисилану була

використана його похідна, що містить аміногрупу, "екрановану" трифенілметильним радикалом:



Завдяки порівняно великому розміру блокуючого радикалу (11-12 Å) амінокремнезем, одержаний таким чином, після деблокування має низьку щільність прищеплення та будову, яка відрізняється від острівкової. Синтез трифенілметиламінопропілаеросилу здійснювали за схемою:



Імобілізацію модифікатора проводили в толуолі, використовуючи триетиламін як каталізатор реакції модифікування. Концентрація функціональних груп на поверхні, визначена за даними елементного аналізу, складає біля 1 мкмоль/м², що відповідає середній відстані 13 Å між закріпленими групами.

Протолітичні властивості амінокремнеземів.

На даний час в літературі не існує єдиного погляду на методи математичного описання рівноважних реакцій за участю сорбційних центрів поверхні. На прикладі процесу протонізації амінопропільного кремнезему в даній роботі був проведений порівняльний аналіз результатів, одержаних з використанням чотирьох описаних в

літературі методів розрахунку: електростатичної моделі, моделі фіксованих полідентатних центрів (ФПЦ), неперервного розподілу констант (НРК) та хімічних реакцій. Реакція протонізації амінопропільного кремнезему обрана для дослідження ефективності застосування згаданих методів розрахунку як найбільш простий з точки зору описання тип рівноваги на поверхні.

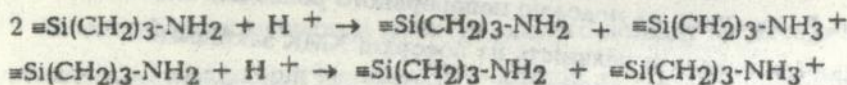
Кислотно-основні властивості амінокремнеземів досліджували методом рН-метричного титрування, використовуючи метод окремих наважок. рН розчинів після додавання кислоти приходили до сталих значень протягом 1,5-2 діб. В деяких випадках після визначення рН закриті бюкси з водними суспензіями амінокремнеземів витримували протягом 2 діб при 40°C, охолоджували до 20°C і знов визначали рН.

Результати моделювання свідчать про непридатність електростатичної моделі для опису процесу протонування в досліджених системах. Розрахунки в межах моделі ФПЦ показали, що для опису кривих рН-потенціометричного титрування достатньо розглядати ХМК як сукупність закріплених на поверхні діамінів (параметр S дорівнює 2) з двома загальними константами протонування закріплених груп. Модель хімічних реакцій задовільно апроксимувала криві титрування, якщо в ній, окрім протонування аміногруп, врахувати можливість їх асоціації в димери (гомосупряження) та розраховувати дві константи: гомосупряження, тобто присаднання одного протону до димеру та протонізації - присаднання другого протону, що супроводжується руйнуванням димеру внаслідок електростатичного відштовхування протонуваних груп. Розрахунки за моделлю неперервного розподілу констант рівноваги показали наявність на поверхні ХМК закріплених аміногруп з різною основністю: функції розподілу функціональних груп за логарифмами констант протонування $p(\lg K_H)$ мають два максимуми.

Параметри протолітичних рівноваг за участю моно- і біидентатних амінів, імобілізованих на поверхні кремнеземів при 20°C.

Сорбент	C _L , ммоль/г	Константи протонування*		
		20°C, без попереднього нагрівання		20°C, (після нагрівання)
		lgK _H	lgK _T	lgK _H
АПАІ	0.14	5.34 (0.02)	2.4 (0.4)	не вимірювали
АПАІІ	0.16	5.83 (0.03)	3.16 (0.1)	6.25 (0.01)
АПАІІІ	0.36	6.49 (0.03)	3.51 (0.05)	7.21 (0.08)
АПАІV	0.56	7.58 (0.03)	2.58 (0.08)	8.32 (0.10)
АПА _{max}	0.88	7.8 (0.03)	2.97 (0.06)	7.50 (0.02)
R-АПА	0.20	6.23 (0.02)	-	6.68 (0.05)
АП-СГ 5/40	0.68	7.15 (0.05)		7.15 (0.05)
АП-СГ 40/100	0.78	6.50 (0.08)	3.42 (0.09)	7.13 (0.04)
АП-СГ 100/250	0.70	6.59 (0.07)	2.82 (0.02)	6.97 (0.04)
ГФ-АПА	0.44	6.89 (0.05)	-	не вимірювали.

Використання трьох останніх моделей призводить до висновку про існування на поверхні амінокремнеземів двох типів енергетично нееквівалентних аміногруп, тобто процес протонування можна описати слідуючою схемою:



Таким чином, результати розрахунків, одержані з використанням згаданих моделей, розрізняються лише абсолютною величиною констант протонування закріплених аміногруп. Якщо

врахувати існування математичного взаємозв'язку між величинами логарифмів констант, розрахованих з використанням моделі ФПЦ та хімічних реакцій, можна стверджувати, що детальний аналіз рівноваг на поверхні амінопропілкремнеземів можна проводити в межах будь-якої з них. Оскільки модель хімічних реакцій найбільш повно враховує хімізм реакцій за участю закріплених груп, ми зупинили свій вибір на ній. Тому нижче наведені результати, одержані з використанням цієї моделі.

Як видно з табл. 2, імобілізація амінів на поверхні призводить до зниження їх основності. Цей ефект можна пояснити взаємодією аміногруп із слабкими силанольними групами поверхні. Дослідження протолітичних властивостей амінокремнеземів, попередньо прогрітих у воді при 40°C показало, що нагрівання водних суспензій модифікованих кремнеземів викликає підвищення основності закріплених груп. Крім того, нагрівання призводить до енергетичної еквівалентності закріплених груп, що проявляється у відсутності гомосупряження. Запропоновано слідуюче пояснення цього ефекту: асоціація аміногруп в димери виникає з причини їх неповної гідратації в закріпленому шарі. Більш повна гідратація після нагрівання викликає руйнування асоціатів і ефект гомосупряження зникає. Цей висновок підтверджується дослідженням протолітичних властивостей амінокремнеземів з додатково гідрофобізованою поверхнею (ГФ-АПА), на поверхні яких гомосупряження не відбувається, а константа протонування зростає (табл. 2).

Величина констант протонізації K_H зростає із збільшенням концентрації аміногруп (C_L). Залежність між $\lg K_H$ та концентрацією аміногруп на поверхні апроксимується параболою з коефіцієнтом кореляції $r = 0,98$:

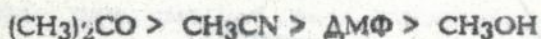
$$\lg K_H = (4,36 \pm 0,3) + (0,9 \pm 0,15) + (5,65 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot C_L^2$$

Те ж саме рівняння описує і протолітичні властивості поруватих амінопропілкремнеземів: силікагелей та сілохромів, що свідчить про відсутність суттєвого впливу пористості кремнеземної матриці на кислотно-основні властивості прищеплених аміногруп. Константи гомосупряження, на відміну від констант протонування, практично не залежать від поверхневої концентрації аміногруп. Із сталості констант гомосупряження слідує, що при зміні загальної концентрації аміногруп в 3-4 рази відстань між точками закріплення не змінюється, що можливе лише у випадку острівкового характеру заповнення поверхні. Оскільки щільність прищеплення груп всередині острівка не залежить від їх загальної концентрації, кремнеземи з різною $S_{\text{г}}$, одержані за однакових умов, розрізняються лише відносною частиною поверхні, що покрита модифікатором і, таким чином, мають близькі властивості. Для підтвердження цього висновку ми дослідили протонування амінопропілаеросилу з розрідженим заповненням поверхні (R-АГІА), де мінімальна відстань між точками закріплення становить 12-13 Å. В цьому випадку асоціація аміногруп стає наможливою. Розрахунки підтверджують цей висновок - на поверхні амінопропілаеросила з розрідженим заповненням поверхні гомосупряження аміногруп не виявлено (табл. 2).

III Дослідження реакцій комплексоутворення на поверхні амінокремнеземів.

Дослідження взаємодії неводних розчинів (ацетон, метанол, пропіленкарбонат - ПК, ацетонітрил, диметилформамід - ДМФ) солей Co(II) , Cu(II) та Pd(II) з амінокремнеземами проводили, використовуючи метод побудови ізотерм сорбції, який дозволяє проаналізувати вплив різних факторів на повноту вилучення металу з розчину. Як видно з рис. 1, середнє мольне співвідношення металу та ліганду в закріпленому комплексі суттєво залежить від

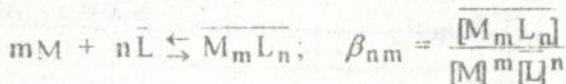
природи розчинника, причому ця залежність для хлоридів та тетрафтороборатів суттєво розрізняється. Кількість хлориду кобальту(II), що сорбується на поверхні амінопропілаеросила ($C_L = 0,56$ ммоль/г) в залежності від природи розчинника зменшується в такій послідовності:



Склад комплексів, утворених тетрафтороборатом Со(II) на поверхні амінокремнезему, не зазнає змін при переході від CH_3CN до ДМФ (рис. 2). Таким чином, склад закріплених комплексів значною мірою залежить від координаційного оточення металу в розчині.

Аналіз ізотерм сорбції хлориду міді(II) на поверхні амінопропілаеросилів (умови проведення іммобілізації: толуол, $t^0 = 100^{\circ}C$), свідчить про відсутність впливу концентрації закріплених груп на склад та стійкість іммобілізованих комплексів: відповідні ізотерми сорбції співпадають в межах похибки експерименту. Незалежність складу ЗКС від загальної концентрації ліганду на поверхні підтверджує висновок про острівкову будову амінопропілкремнеземів, зроблений при аналізі протолітичних властивостей амінокремнеземів. Дослідження сорбції хлориду міді(II) на поверхні аміноаеросилів, які розрізняються умовами проведення іммобілізації, показало, що зниження температури реакційної суміші від 100 до $25^{\circ}C$ не впливає на комплексоутворюючі властивості адсорбентів.

Для одержання кількісних характеристик процесу комплексоутворення був проведений розрахунок складу та стійкості закріплених комплексів з використанням моделі хімічних реакцій за схемою:



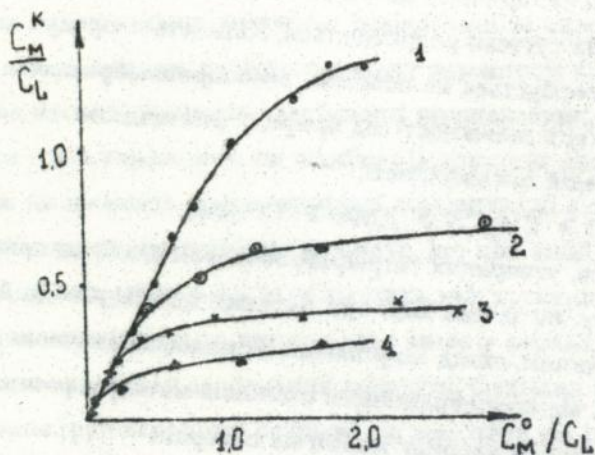


рис. 1. Ізотерми сорбції хлориду кобальту(II) на поверхні амінопропілаєросила з неводних розчинів: 1 - ацетон; 2 - ацетонітрил; 3 - ДМФ; 4 - метанол.

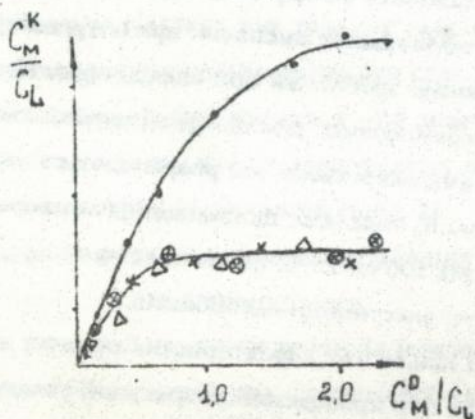
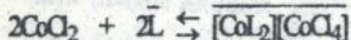


рис. 2. Ізотерми сорбції тетрафтороборату кобальту(II) на АПВ
 • з ацетону; ⊙ ДМФ; × ацетонітрилу; ▽ шестиводного перхлорату кобальту(II) з ацетонітрилу.

При розрахунках допускали, що до складу внутрішньої координаційної сфери може входити від 1 до 3 закріплених лігандів.

Як видно з табл. 3, розрахунок дозволяє виявити одну форму комплексу Pd(II) з двома закріпленими лігандами в складі внутрішньої координаційної сфери. Взаємодія солей кобальту(II) з амінокремнеземами відбувається переважно за участю двох або трьох закріплених лігандів (табл. 4, 5). Відповідно до даних розрахунків, хлорид кобальту(II) в слабкополярних розчинниках утворює комплекси еквімолярного складу. Враховуючи аномальну залежність стійкості таких комплексів від природи розчинника, а також літературні дані, ми припустили, що комплекс із співвідношенням M:L = 1:1 є продуктом приєднання до закріпленого біс-комплексу аніону $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, який утворюється внаслідок аутокомплексоутворення хлориду Co(II) в неводних розчинах:



Результати розрахунків, наведені в табл. 5, підтверджують спр. ведливість такого припущення: в згаданих системах знайдений комплекс із співвідношенням M:L = 2:2.

Таблиця 3

Логарифми констант стійкості комплексів, утворених тетрахлоропаладатом натрія на поверхні амінокремнеземів в ДМФ при 20°C.

Адсорбент	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
АПАІ; $C_L = 0,14$	2.85	7.13
АПАІІІ; $C_L = 0,36$	-	6.81
АПАтаx; $C_L = 0,88$	-	6.28
АПАацц; $C_L = 0,26$	-	6.56
R-АПА; $C_L = 0,20$	-	6.59
АП-СГ5/40; $C_L = 0,78$	-	6.28
АП-КГ; $C_L = 0,25$	-	7.03
En-AC(200); $C_L = 0,26$	3.25	7.31

Логарифми констант стійкості комплексів, утворених тетрафтороборатами Co(II) і Cu(II), перхлоратом Co(II) в різних розчинниках при 20°C.

СИСТЕМА	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
Co(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O - CH ₃ CN - АПАВ	-	5.10	8.76
Co(BF ₄) ₂ - CH ₃ CN - АПАВ	-	5.59	-
Co(BF ₄) ₂ - ДМФ - АПАВ	-	6.03	-
Co(BF ₄) ₂ - аци - АПАВ	2.85	5.65	-
Co(BF ₄) ₂ - ПК - АПАВ	-	5.01	-
Cu(BF ₄) ₂ - CH ₃ CN - АПАІІІ	2.20	6.06	-

Хлорид міді(II) при взаємодії з амінокремнеземами утворює комплекси з одним, або двома закріпленими лігандами у складі внутрішньої координаційної сфери. Крім того, хлорид міді(II) при високому вмісті металу в розчині утворює сполуки із співвідношенням M:L = 2:2, будова яких подібна до будови аналогічних сполук кобальту. Як видно з табл. 3 та 6, на поверхні етиландіамінаеросила виявлені комплекси Cu(II) та Pd(II) з одним та двома закріпленими лігандами у складі внутрішньої координаційної сфери. Виявлено, що константи стійкості ML₂-комплексів мають аномально високі значення. Причиною високої стійкості біс-комплексів є асоціація аміногруп в димери, викликана їх взаємодією з поверхнею SiO₂. Підвищення стійкості біс-комплексів внаслідок асоціації аміногруп в димери є причиною відсутності ступінчастого перетворення комплексів ML₂ в ML (рис. 3). Можливість співіснування закріплених комплексів різного складу при надлишку металу в розчині виявлена в переважній більшості досліджених систем.

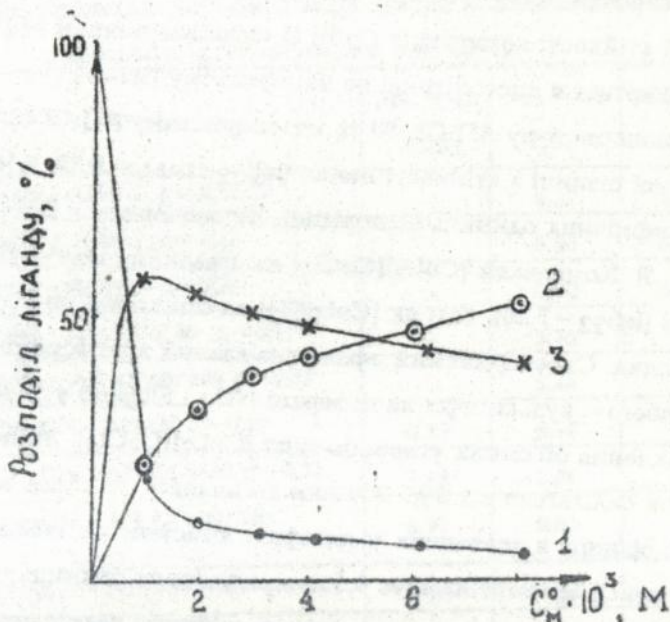


рис 3. Залежність розподілу координованого та вільного ліганду від C_M^0 для системи $Co(BF_4)_2$ - ацетон - АПАВ. 1 - [L]; 2 - [ML]; 3 - [L₂].

Встановлено, що стійкість іммобілізованих комплексів не залежить від загальної концентрації закріплених груп на поверхні. Так, для паладійових комплексів значення $\lg\beta_{12}$ для АПАШ ($C_L = 0,36$); АПА_{тах} ($C_L = 0,88$) та АПА_{адн} ($C_L = 0,88$) складають 6,81; 6,28 та 6,56 логарифмічних одиниць відповідно (табл. 3). Незалежність стійкості ЗКС від загальної концентрації ліганду на поверхні підтверджує висновок про острівкову будову закріпленого шару згаданих сорбентів.

Пористість кремнеземної матриці суттєво впливає на стійкість комплексів складу $M:L = 1:3$. В ДМФ на поверхні непористого АПАВ знайдено стійкий комплекс ML_3 ($\lg\beta_3 = 10,12$) у суміші із комплексом ML_2 ($\lg\beta_2 = 6,56$). На мезопористому АПІ - СГ5/40 в

тому ж розчиннику утворюється тільки комплекс ML_2 з константою 5,78. В стійкості комплексів $Co(II)$ із співвідношенням $M:L = 2:2$, які утворюються в ацетонітрилі на непористому АПАВ, широкопористому АП-СХ-80 та мезопористому АП-СГ40/100 помітної різниці в стійкості немає ($\lg\beta_{22}$ складає 9,37; 9,16 та 9,2 логарифмічних одиниць відповідно). Виключенням є NH_2 -Silasorb (табл. 5). Комплекси $[CoL_2][CoCl_4]$ на згаданому сорбенті найменш стійкі ($\lg\beta_{22} = 7,26$), тоді як $[CoL_2Cl_2]$ за стійкістю не відрізняється від інших. Спостерігаємий ефект пов'язаний з розмірами пор адсорбенту: вузькі пори на поверхні NH_2 -Silasorb утруднюють виникнення об'ємних утворень типу $[CoL_2][CoCl_4]$. Змінення розміру часток сілікагеля від 5 до 250 мкм не впливає на склад та стійкість ЗКС: різниця в значеннях логарифмів констант відповідних комплексів не перебільшує 0,5 логарифмічних одиниць.

Результати розрахунку констант стійкості закріплених комплексів для систем $CoCl_2$ - АПАВ - ДМФ із сталим об'ємом розчину металу (25 мл) та різною для кожної серії наважкою сорбенту (0,1; 0,2 та 0,5 г) не дозволили виявити впливу зміни співвідношення між наважкою сорбенту та об'ємом розчину на склад та стійкість закріплених комплексів за умов проведення експерименту (табл. 5).

Таблиця 5

Логарифми констант стійкості закріплених комплексів CoCl_2 з амінопропілакремнеземами при 20°C

СИСТЕМА	M:L= 2:2	M:L= 1:2	M:L= 1:3
	$\lg\beta_{22}$	$\lg\beta_{12}$	$\lg\beta_{13}$
CoCl_2 - ДМФ - АПАУ $g=0,05r$	-	6.37	9.82
CoCl_2 - ДМФ - АПАУ $g=0,1r$	-	6.56	10.12
CoCl_2 - ДМФ - АПАУ $g=0,2r$	-	6.00	9.42
CoCl_2 - ДМФ - АП-СГ5/40 $g=0,1r$	-	5.78	-
CoCl_2 - ДМФ - АП-СГ40/100 $g=0,1r$	-	5.44	-
CoCl_2 - CH_3CN - АПАУ $g=0,1r$	9.37	5.79	-
CoCl_2 - CH_3CN - АП-СГ5/40 $g=0,1r$	8.86	6.88	-
CoCl_2 - CH_3CN - АП-СГ100/250 $g=0,1r$	9.77	6.85	-
CoCl_2 - CH_3CN - NH_2 -Silasorb $g=0,1r$	7.26	6.84	-
CoCl_2 - CH_3CN - АП-СХ-80 $g=0,1r$	9.16	7.82	-
CoCl_2 - ацетон - АПАУ $g=0,1r$	12.77	-	-
CoCl_2 - CH_3OH - АПАУ $g=0,1r$	-	-	8.62
CoCl_2 - CH_3CN - АП-СГ40/100 $g=0,1r$	9.2	6.72	8.90

Таблиця 6

Логарифми констант стійкості ЗКС, утворених CuCl_2 на амінокремнеземах в ДМФ при 20°C.

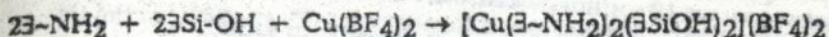
АДСОРБЕНТ	M:L=	M:L=	M:L=	M:L=
	1:1	1:2	2:1	2:2
АПАII	-	6.93	-	9.39
АПАаци	-	6.08	5.51	8.32
АПАIV	-	8.17	-	-
АПАУ	-	-	-	8.25
АПАмах	-	7.81	5.89	9.9
R-АПА	-	7.04	-	10.9
En-AC	4.44	7.06	-	-

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

В електронних спектрах дифузного відбиття (СДВ) продуктів взаємодії тетрахлоропаладату натрія з поверхнею амінокремнеземів спостерігаються дві смуги поглинання при 30800 та 26000 см^{-1} , що характерно для електронних спектрів квадратно-планарних хромофорів PdN_3Cl та PdN_2Cl_2 відповідно. Дані ІЧ-спектроскопії вказують на відсутність молекул розчинника у складі внутрішньої координаційної сфери ЗКС. Таким чином, на поверхні амінокремнеземів утворюються комплекси Pd(II) складу PdL_3Cl та PdL_2Cl_2 .

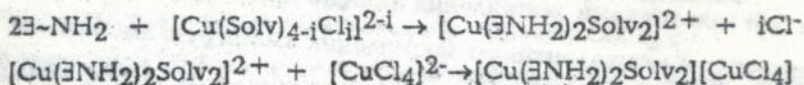
В електронних спектрах дифузного відбиття координаційних сполук, утворених при взаємодії тетрафтороборату міді(II) з амінокремнеземами, спостерігається смуга поглинання, максимум якої при збільшенні координованого металу на поверхні зміщується від 14000см^{-1} ($\text{СК}_M/\text{С}_L = 0,12$) до 12800см^{-1} ($\text{СК}_M/\text{С}_L = 0,56$). Ця смуга відноситься до d-d переходу деформованого тетраедричного комплексу міді(II). Батохромне зміщення максимуму поглинання викликане утворенням при надлишку металу в системі суміші комплексів ML_2 та ML . Існування на поверхні суміші комплексів різного складу підтверджується даними ЕПР-спектроскопії: в спектрах комплексів, одержаних при значному надлишку ліганду ($\text{СК}_M/\text{С}_L = 0,12$), спостерігається чітка ЗТС сигналу g_{II} , що свідчить про однорідність складу закріплених координаційних сполук. Спектр описується спіно-гамільтоніаном, який має параметри $g_{II} = 2,275$; $g_{\perp} = 2,065$; $A_{II} = 163$. Надлишок металу в розчині призводить до поступового уширення компонент ЗТС внаслідок накладення сигналів g_{II} комплексів різного складу: ML та ML_2 . Аналіз ІЧ-спектрів дозволив встановити, що, окрім аміногруп, до складу внутрішньої координаційної сфери входять силанольні групи поверхні, на що вказує поглинання в області $3400\text{-}3600\text{см}^{-1}$. Можна

запропонувати слідуючу схему комплексоутворення міді(II) на поверхні амінопропілкремнезему:

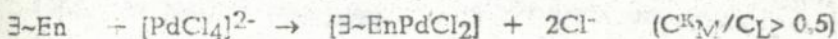
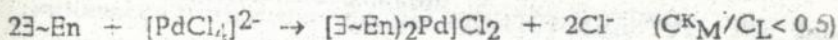


В електронних спектрах дифузного відбиття ЗКС, утворених при взаємодії хлорида міді(II) з амінопропілкремнеземом в середовищі ДМФ при надлишку ліганду в системі спостерігається одна смуга поглинання з максимумом в області 12000 см^{-1} , яка відноситься до d-d переходу тетраедричного азотовмісного комплексу міді(II) в СДВ. Збільшення концентрації металу на поверхні ($C_M^k/C_L \geq 0,5$) призводить до виникнення в короткохвильовій області інтенсивного максимуму при 24500 см^{-1} , який відповідає СПЗ Cu-Cl несольватованого аніону $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Одночасно в ближній ІЧ-області з'являється смуга при 8300 см^{-1} , що відноситься до d-d переходу того ж комплексу. В ІЧ-спектрах ЗКС, незалежно від величини C_M^k/C_L , спостерігається смуга при 1660 см^{-1} ($\nu(\text{CO})$ координованої молекули диметилформаміду), яка зникає лише після тривалого вакуумування зразків при 110°C .

Отже, молекули розчинника входять до складу закріплених комплексів. Можна запропонувати слідуючу схему їх утворення:



На поверхні етилендіамінаеросилу за даними електронної спектроскопії дифузного відбиття виявлено два типи комплексів Pd(II) з двома та одним етилендіаміновим лігандами у складі внутрішньої координаційної сфери, на що вказує наявність максимумів при 34000 та 26000 см^{-1} . Отже, взаємодія тетрахлооропаладату натрія з диметилформамідом відбувається відповідно до схеми:



ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 19 амінокремнеземів з різною топографією закріпленого шару, які містять моно- та бідентатні аміни, іммобілізовані на поверхні кремнеземних матриць різної геометричної структури.

2. Розроблена методика синтезу амінопропілкремнезему з ґраткоподібним заповненням поверхневого шару.

3. Досліджені протолітичні властивості амінокремнеземів. Знайдена залежність між умовною константою протонування аміногруп та їх концентрацією на поверхні.

4. Виявлена наявність на поверхні амінокремнеземів двох типів енергетично нееквівалентних аміногруп, викликана неповною гідратацією останніх та острівковою будовою закріпленого шару.

5. Природа поверхні, топографія закріпленого шару амінопропілкремнеземів та геометрична структура кремнеземної матриці впливають на протолітичні властивості таким чином: умовна константа протонізації закріплених амінів збільшується із зростанням загальної концентрації іммобілізованих груп; збільшення відстані між точками закріплення лігандів призводить до енергетичної еквівалентності закріплених аміногруп; зменшення концентрації залишкових силанольних груп шляхом гідрофобізації сорбенту сприяє підвищенню основності закріплених амінів; пористість кремнеземної матриці, а також розмір часток кремнезему не впливають на протолітичні властивості амінокремнеземів.

6. Дослідженні рівноваги комплексоутворення Co(II) , Cu(II) та Pd(II) із амінокремнеземами в неводних розчинниках: ацетоні, ацетонітрилі, диметилформаміді, метанолі. Розраховані константи стійкості утворених комплексів.

7. З використанням електронної спектроскопії дифузного відбиття, ЕПР- та ІЧ-спектроскопії досліджена будова закріплених комплексів.

8. Природа поверхні кремнезему та гетерогенність системи впливають на комплексоутворення таким чином: властивості амінокремнеземів з острівковою будовою закріпленого шару не залежать від концентрації закріплених груп; в середовищі слабкополярного розчинника силанольні групи поверхні можуть координуватись до центального атома закріпленого комплексу при відсутності конкуруючої взаємодії металу з хлорид-іонами; пористість кремнеземної матриці значно знижує стійкість комплексів із співвідношенням $M:L = 1:3$ в широкому інтервалі концентрацій, а також утруднює утворення комплексів складу $[ML_2Solv_2][MCl_4]$; розмір часток кремнезему не впливає на значення констант стійкості та склад ЗКС; вплив співвідношення тверда фаза-розчин на процес комплексоутворення не виявлений.

ПУБЛІКАЦІЇ

1. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д./Выбор модели для описания равновесий комплексообразования $CoCl_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде//Журн. неорг. химии. - 1990. - 35, №6. - с. 1566-1574.
2. Донская Н.Д., Зайцев В.Н./Комплексообразование $CuCl_2$ на поверхности аминопропилаэросилол с различной концентрацией закрепленных групп.//Укр. хим. журн. - 1992. - 58, №1. - с. 972-976.
3. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Меринский С.А., Донская Н.Д., Чистякова Л.Н./Кислотно-основные свойства кремнеземов, химически модифицированных аминогруппами//Укр. хим. журн. - 1993. - 59, №9. - с. 910-917.
4. Лишко Т.П., Глущенко Д.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н.,

Донская Н.Д./Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности//Журн. физич. химии. - 1991. - 65, №11. - с. 2996-3004.

5. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д./Влияние природы растворителя и характеристик кремнезема на состав и устойчивость закрепленных аминоккомплексов//Всесоюзная конф. по неводным растворам и комплексным соединениям: Тез. докл. - М., 1987. - с. 235.
6. Донская Н.Д., Зайцев В.Н./Выбор модели для описания процессов комплексообразования на поверхности кремнезёмов//Школа-семинар по химии поверхности дисперсных тел: Тез. докл. - Славское, 1989. - с. 46.
7. Зайцев В.Н., Донская Н.Д./Влияние природы аниона на процессы взаимодействия неводных растворов солей Cu(II), Co(II) и Pd(II) с химически модифицированными кремнеземами// II Всесоюзная конференция "Химия и применение неводных растворов": Тез. докл. - Харьков, 1989. - т. 1. - с. 29.
8. Zaitsev V.N., Skopenco V.V., Donskaya N.D./Structure of coordination compounds on the surface of nitrogen-containing organosilicas//In Proceedings XXVIII International Conference on Coordination Chemistry, Gera Germany, 1990. - 2, p. 6-86.
9. Zaitsev V.N., Kholin Yu.V., Donskaya N.D., Evans J. The First example of amino-silica with regular topology of bonded phases//In Proceedings of SCAC'92: Second Intern. Symposium on Surfase Chemistry//Moscow 1992., p. 754.
10. Zaitsev V.N., Donskaya N.D., Evans J./New principle for preparation regular topology NH₂ phase//In Proceedings of 19th Int. Symp. on Chromathography. - Aix-ex Provence, France 1992. - p. 301.
11. Zaitsev V.N., Skopenco V.V., Evans J., Donskaya N.D./Copper and Palladium complexes with novel multi-donor nitrogen-containing

ligands, bonded to the silica surface//In proceeding of 29th Internat. Conf. on Coord. Chem. Lausanne Switzerland. - 1992. - p. 6-741.

12. Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д./
Комплексообразующие свойства кремнезёмов с закреплёнными на поверхности аминогруппами//XII Украинская конференция по неорганической химии: Тез. докладов, Ужгород. - 1992, ч.2. - с.168.

Н. Дзю

45-7586

AB 30.416

AB 30.416