

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ПЕЧЕНИЙ ОЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ

ПОРФІРИНОВІ ТА ФТАЛОЦІАНІНОВІ КОМПЛЕКСИ
КОБАЛЬТУ (II), ІММОБІЛІЗОВАНІ НА
АМІНООРГАНОКРЕМНЕЗЕМАХ

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ-1996

АВ 33.69-1

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Національного університету ім. Тараса Шевченка та кафедрі загальної хімії Національного медичного університету ім. А.А.Богомольця

Наукові керівники

1. доктор хімічних наук, професор Калібабчук Валентина Олександрівна
2. кандидат хімічних наук, доцент Зайцев Володимир Миколаевич

Офіційні опоненти

1. доктор хімічних наук, професор Тьортих Валентин Анатолійович
2. кандидат хімічних наук, ст.н.с. Лампека Ярослав Дмитрович

Провідна установа

Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського Національної Академії наук м.Київ

Захист відбудеться "29" січня 1996 р. о 19 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.01.11 з хімічних наук при Київському національному університеті ім.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 "28" грудня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

цент  Горlach В.Ф.



00779365 (.)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми: Порфіринові та фталоціанінові комплекси кобальту (II) являються активними каталізаторами багатьох процесів окислення органічних та неорганічних субстратів. Закріплення таких сполук на матрицях з розвиненою поверхнею дає змогу створити нові матеріали, які мають селективність гомогенних та технологічність гетерогенних каталізаторів. Як носії каталізаторів використовують неорганічні аморфні оксиди (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 тощо), активоване вугілля та органічні полімери.

Останнім часом для іммобілізації комплексів все ширше застосовують кремнеземи з хімічно модифікованою поверхнею. Однією з основних проблем таких матеріалів є те, що взаємодія комплексів із закріпленими лігандами вивчена недостатньо. Обмежені також відомості про вплив природи поверхневого шару на будову та властивості іммобілізованих комплексів. Обмеженість літературних даних про будову порфіринових та фталоціанінових комплексів не дає можливості для створення ефективних каталізаторів на їх основі. Потребує також подальшого вивчення впливу будови закріплених лігандів та їх топографії на властивості іммобілізованих металокомплексів.

МЕТА РОБОТИ полягала у синтезі кремнеземів з ковалентно закріпленими амінами різної природи; вивченні протолітичних властивостей таких матриць; дослідження фізико-хімічних параметрів процесу іммобілізації порфіринових та фталоціанінових комплексів кобальту (II); вивченні впливу природи поверхневого шару на склад, будову та властивості іммобілізованих комплексів.

НАУКОВА НОВИЗНА. Вперше синтезовано 55 порфіринових та фталоціанінових комплексів кобальту (II), а також Cu(II) , Fe(II) , Ni(II) ,

Zn(II), закріплених на органокремнеземах, модифікованих органічними амінами. Встановлено їх склад та вивчені спектроскопічні властивості. З використанням модифікованого варіанту електростатичної моделі розраховані характеристики протолітичної рівноваги та розподіл хімічних форм на поверхні амінокремнеземів. Виявлено характер зміни поверхневого потенціалу (ψ) та заряду (σ) з ступенем відтитрованості органокремнезему. Встановлено кореляцію між вмістом гідрофобних груп на поверхні органокремнеземів та зміною енергетичних характеристик подвійного електричного шару. Досліджена кінетика адсорбції сульфопхідних фталоціанінів кобальту (II) на отриманих органокремнеземах. В приближенні одномірної напівнескінченої дифузії розраховані ефективні коефіцієнти дифузії комплексів в об'ємі матриці.

Методами ЕПР та електронної спектроскопії дифузного відбиття (ЕСДВ) досліджена будова порфіринових та фталоціанінових комплексів кобальту на поверхні досліджених аміноорганокремнеземів.

З використанням цих даних запропонована схема реакції іммобілізації порфіринових комплексів кобальту (II) на поверхні кремнеземів. Досліджено вплив природи органокремнезему та будови поверхневого шару закріплених комплексів на каталітичні властивості комплексів в реакції рідкофазного окислення сірководню.

Практичне значення

У результаті проведених досліджень отримано високоефективні каталізатори рідкофазного окислення сірководню. Виявленні закономірності процесів адсорбції порфіринових та фталоціанінових комплексів кобальту (II) на амінокремнеземах відкривають можливість для отримання гетерогенизованих комплексів цього типу з заданими властивостями.

Апробація роботи та публікації

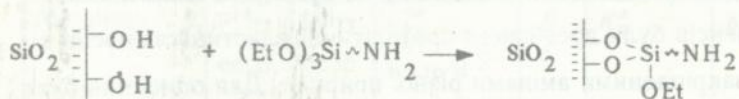
Матеріали роботи доповідались на XII Українській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992), XV Менделєєвському з'їзді з загальної та прикладної хімії (Мінськ 1993), другій українсько-американській школі з хімії та фізики поверхні (Київ, 1994). Основний зміст роботи відображено в 11 публікаціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, трьох розділів, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 183 сторінках друкованого тексту, включає 35 рисунків, 19 таблиць та список літератури з 186 найменувань..

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

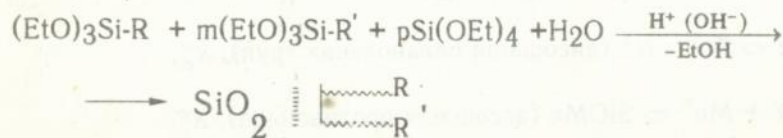
1. Синтез та протолітичні властивості амінокремнеземів.

З метою отримання носіїв, що мають різну геометрію кремнеземної матриці, одержання хімічно модифікованих кремнеземів здійснювали трьома методами: 1) одностадійного модифікування:

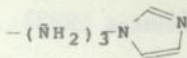


де як носії використовували непоруваний пірогенний кремнезем-аеросил та макропористий силохром. В наслідок цього були отримані відповідно 3-амінопропілаеросил (АПА) та 3-амінопропілсилохром (АС-80).

2) гідролітичної поліконденсації триалкоксисиланів з утворенням поліорганосилоксанів: полі[3-амінопропіл]силоксану (ПАС), полі[3-амінопропіл, метил]силоксану (ПАМС), полі[3-(1-імідазолілпропіл)]-силоксану (ІмПАС)

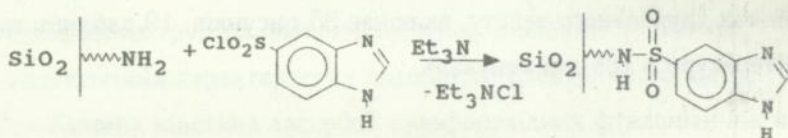


де $R = -(CH_2)_3-NH_2$



R: -Me, OEt

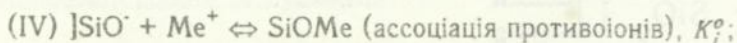
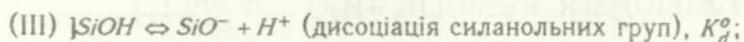
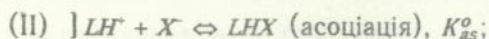
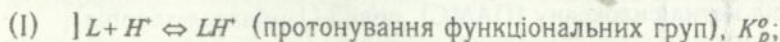
3) поверхневого збирання



Для методу поверхневого збирання використовували мезопоруватий силасорбамін (Чехія); в результаті отримували кремнезем, модифікований бензімідазолом (БІАСІЛ).

Протолітичні властивості амінокремнеземів

З метою дослідження будови поверхневого шару синтезованих органокремнеземів та вивчення її впливу на будову та властивості металокомплексів були досліджені протолітичні властивості носіїв з ковалентно закріпленими амінами різної природи. Для описання було обрано модифікований варіант електростатичної моделі, не виключаючи можливості використання інших існуючих моделей. Ця модель враховує утворення подвійного електричного шару при протнуванні, що описується теорією Гуї-Чепмена. Приймається, що за протолітичну рівновагу поверхні кремнеземних матриць, відповідає наступний набір реакцій:



Приймається, що поверхневий заряд на матрицях визначається як:

$$\sigma = eN_s(\{LH^+\} - \{SiO^-\})$$

де $\{ \}$ поверхнева концентрація концентрація закріплених груп.

В табл.1 приведені величини розрахованих констант протонування, дисоціації та асоціації, які забезпечують оптимальний опис експериментальних кривих. Найбільші значення констант протонування (K_p^o) мають амінопропілкремнеземні матриці. При введенні гідрофобної групи (Me) відстань між аміногрупами збільшується і зменшується взаємний вплив аміногруп одна на одну. При цьому аміногрупи змінюють свої кислотно-основні властивості що, на нашу думку, дещо знижує K_p^o (табл.1).

Таблиця 1.

Протолітичні властивості органокремнеземних матриць з вахуванням ізоелектричної точки

Матриця	pH _{із} експ.	pH _{із} розн.	C_L^{tot} моль·м ⁻²	$\frac{L}{S}$	K_p^o	K_d^o	K_{as}^o	K_i^o
ПАС	8.8	9.99	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0,5	$1,8 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	30	28
БімПАС	6.0	5.95	$1.7 \cdot 10^{-6}$	1.0	$2,5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-9}$	50	28
ІмПАС	8.7	9.09	$7.4 \cdot 10^{-6}$	0.5	$3,5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{-12}$	0	28
ПАМС (1:1)	8.8	9.13	$4.4 \cdot 10^{-6}$	0.5	$4,2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{-12}$	12	28
ПАМС (5:1)	9.4	9.34	$4.8 \cdot 10^{-6}$	1.0	$3.0 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-12}$	0	28

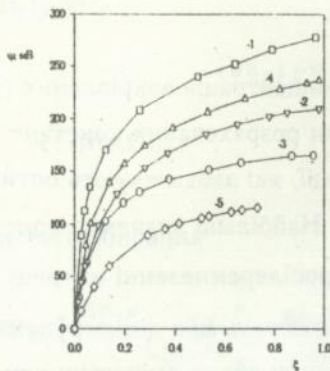


Рис.1. Залежність поверхневого потенціалу від ступеню відтитрованості органокремнеземів.
1-ПАС; 2-ПАМС (5:1); 3-ПАМС (1:1); 4-1мПАС;
5-БАСЛ

Константа асоціації (K_{AS}^0) найбільшого значення досягає для матриці, модифікованої бензімідазолом.

На рис.1 наведена залежність поверхневого потенціалу (ψ)

від ступеню відтитрованості (ξ), розрахована за використаною електростатистичною моделю. Видно, що для вивчаємих об'єктів ψ знаходиться в межах 0-300 мВ ($I=0,01$). Для немодифікованого силікагелю, згідно з літературними даними ψ досягає величини 500 мВ. Збільшення концентрації метильних груп в ряду ПАС - ПАМС (5:1) - ПАМС (1:1) знижує поверхневий потенціал матриць (рис.1), що може бути, зв'язано із зменшенням концентрації груп, які приймають участь в кислотно-основній рівновазі. Тобто, часткова гідрофобізація поліорганосилоксанових матриць змінює енергетичні характеристики подвійного електричного шару при протонуванні, і таким чином впливає на протолітичні характеристики досліджуємих кремнеземів.

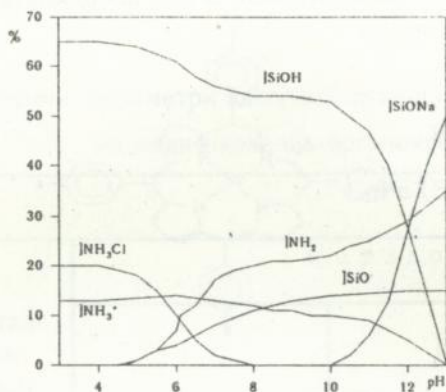


Рис.2 Розподілення хімічних форм на поверхні ПАМС (1:1) в залежності від pH

Використана модель дозволяє розрахувати вміст хімічних форм, які існують при протонуванні органокремнеземів в залежності від pH.

На рис.2 наведено приклад такого розрахунку. Перетин кривих, що

відповідають вмісту протонуваної функціональної та дисоційованої силанольної груп відповідає положенню ізоелектричної точки досліджуємих органокремнеземів.

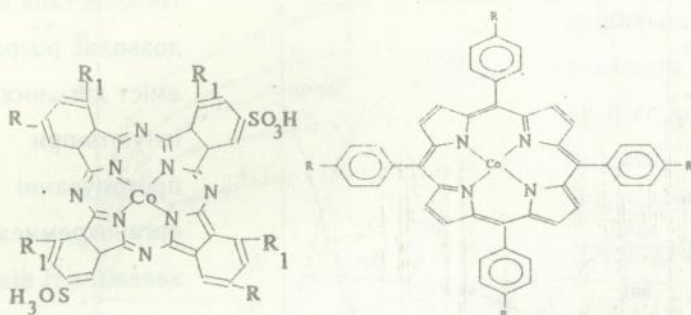
2. Фталоціанінові та порфіринові комплекси кобальту (II) іммобілізовані на аміноорганокремнеземах.

Структурні комплекси фталоціанінових та порфіринових комплексів кобальту (II), використаних в роботі, наведені на рис.3

2.1. Кінетика адсорбції сульфопохідних фталоціанінів кобальту (II).

З метою вивчення закономірностей процесів адсорбції та будови поверхневого шару закріплених металокомплексів була досліджена кінетика адсорбції водорозчинних сульфопохідних фталоціанінів кобальту (II) на аміноорганокремнеземах. Встановлено, що залежності концентрації фталоціаніну в розчині від часу його контакту з органокремнеземами мали гладкий характер і не мали особливостей.

Більш інформативними виявились логарифмічні залежності поточної швидкості реакції (W) від поточної концентрації. В цих координатах



I $R = \text{SO}_3\text{H}$, H $R_1 = \text{NO}_2$, H

II. $R = \text{H} \Rightarrow \text{CoTPP}$ $R = \text{Me} \Rightarrow \text{CoTTP}$

$R = \text{t-But} \Rightarrow \text{CoTBP}$

Рис.3. Комплекси використанні в роботі

$\ln W - \ln C$ кінетичні залежності характеризуються ламаною кривою, аналіз якої дозволяє виділити три ділянки з постійним кінетичним порядком, наприклад при адсорбції $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ на PAMS (табл.2). Помилка у визначенні порядку реакції не перевищувала 7%. Але така повна картина експерименту спостерігалась не для всіх досліджених систем. В більшості випадків вдавалося виявити тільки одну або дві ділянки (табл.2).

Було цікаво співставити кінетичні характеристики різних систем, які мали східний характер залежностей $\ln W - \ln C$. Так перший порядок реакції спостерігався на початку при адсорбції $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ на PAMS та $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ImPAS. Однаковий порядок реакції та близькість констант швидкостей для достатньо різних систем дали нам змогу припустити, що в умовах експерименту реакція проходить у зовнішньодифузійній області. Аналізуючи групу систем, для яких спостерігалася ділянка з третім кінетичним порядком реакції, ми помітили, що константа швидкості для цього випадку сильно залежить

Таблиця 2.

Кінетичні параметри адсорбції фталоціанінів кобальту (II)
на модифікованих органокремнеземах.

CoPc (SO ₃ H) ₄						
Органо- крем- незем	Порядок реакції I					
	I		II		III	
	$k \cdot 10^{11}, \frac{M}{c}$	ділянка кривої (%проходження)	$k \cdot 10^{13}, \frac{M^4}{\text{моль} \cdot c}$	ділянка кривої (% проходження)	$k \cdot 10^{16}, \frac{M^7}{\text{моль}^2 \cdot c}$	ділянка кривої (% проходження)
ПАС	-	-	-	-	1,7±0,07	0-86
ПАМС	5±0,3	0-56	18±0,9	56-70	19,2±0,9	70-100
АС-80	-	-	-	-	176±8	40*-87
ІмПАС	-	-	6±0,36	35-90	29,6±1,8	0-35
БІАСІЛ	-	-	1,7±0,01	58-100	4,9±0,25	0-58
CoPc(SO ₃ H) ₂						
ПАС	-	-	1,1±0,05	40*-100	-	-
ПАМС	-	-	-	-	1,3±0,07	0-84
ІмПАС	4,5±0,3	0-25	5,5±0,27	25-100	-	-
БІАСІЛ	-	-	0,75±0,05	0-57	0,1±0,006	57-100

* відмічені реакції в яких початкова ділянка кінетичної кривої не обрлялася.

від природи органокремнезему та комплексу. Тому був зроблений висновок, що за цих умов взаємодія комплексів з поверхнею амінокремнеземів проходить в кінетичній області. З додаткових експериментів було встановлено, що в даному випадку порядок реакції за поверхнею дорівнює 1, а за комплексом 2. При концентраціях фталоціанінових комплексів 10^{-4} моль/л та більше в їх розчинах у помітних кількостях з'являються димери. Цим фактом можна пояснити другий порядок реакції за комплексом: з поверхнею матриці взаємодіє димер фталоціаніну кобальту (II). Таке припущення правомірно, якщо утворення димера відбувається швидко та зворотно. Як видно з таблиці 2, константа швидкості адсорбції $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ на негідрофобізованому ПАС в кінетичній області на порядок менше, ніж на частково гідрофобізованому ПАМСі, що свідчить про різну будову поверхневого шару цих органокремнеземів та закріплених на них металокомплексів.

Ділянку реакції другого порядку, що спостерігається для деяких із вивчених систем, на наш погляд, можна віднести або до ділянки, перехідної між першим порядком та третім, або до стадії реакції, для якої характерний внутрішньодифузійний контроль. Останнє пояснення найбільш ймовірно у випадку, коли порядок реакції в процесі її проходження змінюється з третього на другий.

2.2: Будова сульфопохідних фталоціанінів кобальту (II), закріплених на аміноорганокремнеземах.

Комплекси, іммобілізовані на амінокремнеземах, отримували шляхом їх адсорбції як з водних, так і з неводних розчинів, а також включали в каркас поліорганосилоксанових матриць в процесі їх синтезу. Як видно з табл.3, в ЕСДВ для сульфопохідних фталоціанінів кобальту (II), закріплених на амінокремнеземних матрицях, Q-смуга

комплексу знаходиться приблизно при 667 нм. Це свідчить про те що закріплення комплексів відбувається за рахунок екстраординації центрального атому комплексу з аміногрупами (рис.4).

Більш сильно зсунуті в довгохвильову область смуги поглинання для комплексів, вбудованих в поліорганосилоксанову матрицю (табл.3), що може бути зв'язано з частковим окисненням Co^{2+} у Co^{3+} , чого не

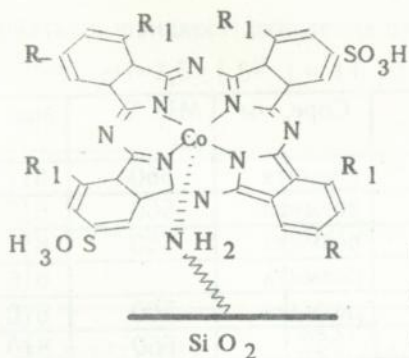


Рис.4. Схематичне утворення екстраординарного фталоціаніну кобальту(II) на аміноорганокремнеземах

відбувається для комплексів, нанесених на амінокремнеземні матриці, навіть при тривалому витримуванні їх на повітрі. Смуга Co^e в ЕСДВ розчинів

розмита, відомо, що це свідчить про наявність асоціатів на поверхні досліджуємих матриць. Але так, як Q-смуга має велику інтенсивність і малу напівширину, то було зроблено висновок про низьку концентрацію димерів на поверхні. Це являє собою суттєву різницю з розчином, де сульфоподібні фталоціаніни кобальту (II) знаходяться переважно в димерній формі.

Для $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$, включеного в матриці ПАС і ПАМС, спостерігається інтенсивна смуга Co^e з малою напівшириною в області 350 нм, що може свідчити про мономерну форму даного комплексу на поверхні та в об'ємі матриць. Очевидно, що це зв'язано або із зменшенням концентрацій вбудованих комплексів кобальту порівняно з нанесеними, або із суттєвою відмінністю в будові матриць з нанесеними та вбудованими комплексами.

Фталоціанінові комплекси кобальту (II), закріплені на ПАС та ПАМС спектрально ідентичні (табл.3), що може свідчити про однакову будову поверхневого шару цих систем. При дослідженні каталітичної активності цих комплексів у реакції окислення сульфід-іонів та сірководню виявилось,

Таблиця 3.

Спектри дифузійного відбиття нанесених та включених фталоціанінів кобальту (II).

Комплекс	Q, нм	Соре, нм	MLCT, нм	інші
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ на ПАС	666	розмита	560	617
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ в ПАС	673	розмита	560	617
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ на ПАМС	666	розмита	560	617
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$ в ПАМС	676	розмита	-	610
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ПАС	667	розмита	560	610
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПАС	669	352	560	610
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ПАМС	666	розмита	розмита	617
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПАМС	668	352	розмита	609
$\text{ClCoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ПАС	669	розмита	розмита	617
$\text{ClCoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПАС	674	357	560	608
$\text{CoPc}(\text{3-NO}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ПАС	675	-	-	-
$\text{CoPc}(\text{3-NO}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПАС	682	-	-	-

що комплекси, закріплені на ПАМС, проявляють у 1,5 - 2 разів більшу каталітичну активність ніж ті, що закріплені на ПАС (табл. 4). Це свідчить про можливу різну будову поверхневого шару комплексів, і проявляється у різній топології комплексів на поверхні цих органокремнеземів. Комплекси, включені в органополісилоксанові матриці, проявляють значно нижчу каталітичну активність, ніж закріплені.

2.3 Незаміщені фталоціаніни 3d-металів, закріплені на модифікованих кремнеземах

У противагу водним розчинам розчини незаміщених фталоціанінів Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} у ДМФА, ДМСО та α -Вг-нафталіні знаходяться у мономерній формі. Отже, використання цих розчинників для отримання мономерних форм закріплених комплексів повинно бути більш переважно, ніж водних розчинів.

Таблиця 4*

Початкові швидкості окислення сульфід іонів.

($t=25^\circ\text{C}$; $\text{pH}=7,5$; $[\text{S}^{2-}] = 4,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$)

Каталізатор	Матриця	Початкова швидкість окислення, $W_{\text{ох}}$ моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$.	*-повна таблиця приведена в дисертації
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_4$	на ПАС	110	Вплив природи амінокремнеземної матриці на будову
	на ПАМС	199	
	в ПАС	12	
	в ПАМС	24	
$\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$	на ПАС	105	імобілізованих фталоціанінових
	на ПАМС	141	
	в ПАС	26	
	в ПАМС	37	

комплексів 3d-металів спостерігається у випадку закріплення цих комплексів на кремнеземах, що мають однакову функціональну групу, але відрізняються геометричною будовою каркасу матриці (площею поверхні, розмірами пор, тощо), методами отримання та, очевидно, різним розподілом функціональних груп по поверхні: непористий високодисперсний АПА та пористий ПАС. В табл.5 приведені концентрації закріплених комплексів в залежності від природи розчинника та матриці. Як видно з таблиці, при закріпленні комплексів з α -Вг-нафталіну та ДМФА на АПА кількість закріплених комплексів відповідає ряду $\text{ZnPc} > \text{CoPc} > \text{FePc} > \text{NiPc} > \text{CuPc}$. Це пояснюється різною здатністю досліджуваних комплексів до екстраординації (приєднання ліганду в аксіальне положення) з

аміногрупами матриць. Фталоціаніни Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} утворені d-елементами більш схильними до sp^3 -(Zn^{2+}) або d^2sp^3 -гібридизації (Co^{2+} , Fe^{2+}) і відповідно до екстракоординації. Ni^{2+} та Cu^{2+} утворюють з фталоціанінами дуже стійкі dsp^2 -гібридні комплекси $\sigma\pi$ -типу і не мають у своєму складі низьких за симетрією молекулярних орбіталей. Тому вони не схильні до утворення екстракомплексів. Це, на нашу думку є причиною того, що кількість фталоціанінів, зв'язаних з аміногрупами

Таблиця 5.
Концентрації фталоціанінів 3-d металів закріплених на амінопропілкремнеземах.

Матриця	$C_{MePc}^s \cdot 10^6$, моль/г				
	ZnPc	CoPc	FePc	NiPc	CuPc
АПА(α -Br-нафталін)	2,04	1,14	1,00	0,67	0,17
АПА (ДМФА)	2,25	2,07	1,27	0,79	0,72
ПАС (ДМФА)	0,02	0,50	0,75	1,20	1,75

кремнеземів, зменшується у згаданому ряду. Для комплексів, закріплених на пористому ПАС, відбувається інверсія ряду по відношенню до FePc, тобто для цього випадку концентрація закріплених комплексів зменшується: $CuPc > NiPc > FePc > CoPc > ZnPc$. Цікаво, що центром інверсії являється FePc, який закріплюється практично у однакових кількостях як і на ПАС, так і на АПА. Важливим є те, що положення смуг поглинання в ЕСДВ фталоціанінів 3d-металів, закріплених на АПА та ПАС з ДМФА (табл.6), суттєво відрізняються між собою. Особливо це стосується фталоціанінів міді та цинку, які є крайніми членами вищенаведеного ряду. Це свідчить про різну будову поверхневого шару комплексів, закріплених на АПА та ПАС, що може бути зв'язано з принциповою різницею у будові носія.

Виходячи з аналізу ЕСДВ фталоціанінових комплексів закріплених на амінокремнеземах, було встановлено, що при адсорбції з ДМФА на поверхні кремнеземів знаходиться більша кількість димерів та більш складних асоціатів, ніж при використанні водних розчинів фталоціанінів, не дивлячись на те, що у розчині ДМФА досліджуемі комплекси знаходяться у мономерній формі, а у водному розчині- у вигляді асоціатів.

ЕПР спектри фталоціаніну кобальту (II), закріпленого на АПА з α -Вг-нафталіну, характеризуються слідуючими параметрами g_{\parallel} - 2,017, g_{\perp} -2,304, A_{\parallel} $85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, A_{\perp} $72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, що характерно для фталоціанінових комплексів кобальту (II), координованих однією молекулою аміну, тобто з координаційним числом 5. Це свідчить про те, що для фталоціаніну

Таблиця 6.

Положення Q-смуги в ЕСДВ для фталоціанінів 3d-металів, закріплених на амінопропілкремнеземах.

Комплекс	Кремнезем	Q, нм	
		р о з ч и н н и к	
		α -Вг-нафталін	Д М Ф А
ZnPc	АПА	683,628	675 ,607
	ПАС	-	681 ,607
CoPc	АПА	672,602	672 ,672
	ПАС	-	676 ,610
FePc	АПА	677	676 ,610
	ПАС	-	672 ,610
NiPc	АПА	672,600	676 ,613
	ПАС	-	672 ,610
CuPc	АПА	683,630	699 ,613
	ПАС	-	676 ,610

кобальту закріпленому на АПА з α -Вг-нафталіну на поверхні кремнезему, переважають мономерні форми екстракомплексу фталоціаніну кобальту з аміногрупою матриці. При напуску кисню такий сигнал в спектрах ЕПР зникає і з'являється високоінтенсивний сигнал з g- фактором 2,02, який характерний для комплексів з молекулярним киснем. Здатність до утворення таких комплексів підтверджує думку про те, що на поверхні АПА утворюються екстракомплекси фталоціаніну кобальту (II) з координаційним числом 5.

2.4. Порфіринові комплексів кобальту (II) закріплені на амінокремнеземах

Розчини комплексів CoTPP та CoTTP у хлористому метилени забарвленні в зелений колір, який змінюється на червоний після добавлення до них АПА та ПАС. Як видно з табл.7, в електронних спектрах поглинання цих розчинів відбувається гіпсохромний зсув смуги Sore майже на 30 нм і з'являються ще дві смуги поглинання. Найбільш велику інтенсивність має смуга Sore, а останні смуги за інтенсивністю можна розташувати в наступний ряд: IV > III > II > I.

Аналогічна картина спостерігається в електронних спектрах поглинання розчинів CoTPP та CoTTP в CH₂Cl₂, якщо до них додати 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЭС) - вихідну речовину синтезу матриць АПА і ПАС (рис.3).

Виникнення додаткової кількості смуг в ЕСП можна пояснити зниженням симетрії досліджуваних комплексів у процесі екстракоординації з вихідним аміном від D_{4h} до C_{2v}. Це приводить до зняття виродження електронного рівня E_u та електроноколивального рівня \bar{E}_g порфіринового комплексу кобальту і, відповідно, до збільшення числа смуг в електронних спектрах поглинання до чотирьох.

Електронні спектри дифузного відбиття комплексів СоТРР і СоТТР, закріплених на АПА і ПАС шляхом адсорбції з $C_2H_2Cl_2$, в залежності від тривалості контакту матриці з розчином комплексу, можна віднести до двох типів. Якщо взаємодія розчину комплексів з аміноорганокремнеземами відбувається на протязі однієї години, то в ЕСДВ спостерігаються чотири смуги, а смуга Соре має максимум при ~ 430 нм. (табл.7)-перший тип. При 6-годинному та більш тривалому часі взаємодії були отримані зразки, в ЕСДВ яких смуга Соре лежить при 446 нм, а у видимій області існують дві широкі смуги поглинання - другий тип (табл.7).

Наявність чотирьох смуг поглинання в ЕСДВ з інтенсивностями, що знижуються в ряду $IV > III > II > I$, і положення смуги Соре (табл.7) дозволяють припустити, що для зразків першого типу комплекси СоТРР і СоТТР знаходяться у низько симетричній формі та координовані однією молекулою аміну (табл.7).

Тоді процес закріплення порфіринових комплексів кобальту на ПАС можна уявити таким чином: при контакті матриць з розчином

Таблиця 7.

Положення смуг поглинання в ЕСП (ЕСДО) порфіринів кобальту.(нм)

Комплекс	Соре	α	β	I	II	III	IV
СоТРР+ CH_2Cl_2	446 (422)	663	612	-	-	-	-
СоТРР+ CH_2Cl_2 (після введення АПА)	417	<481>	-	-	-	-	-
СоТРР+ CH_2Cl_2 (після введення ПАС)	419	<481>					
СоТРР*АПА №1	428	-	-	656	577	543	503
СоТРР*АПА №2	441	516	548	-	-	-	-
СоТРР*ПАС №1	429	-	-	660	584	548	506
СоТРР*ПАС №2	426	520	550	-	-	-	-

< >* - додаткове поглинання низької інтенсивності.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

порфіринових комплексів кобальту в CH_2Cl_2 відбувається часткова екстракція олігомерів АПТЕС в розчин та їх екстраординація до порфірину кобальту з утворенням екстракомплексу з координаційним числом 6. При іммобілізації цього комплексу на поверхні відбувається його часткове руйнування і координаційне число металу понижується до 5. Другий тип спектру спостерігається при контакті матриці з розчином комплексу на протязі шести і більше годин, що зв'язано з особливостями кінетики адсорбції порфіринових комплексів кобальту. При цьому утворюються асоціати комплексів на поверхні, що впливає з розмитого контуру смуг в електронних спектрах дифузного відбиття поглинання. Для п-тетра(трет-)бутилфеніл]порфірину кобальту (II) (CoTBP) закріпленого на аміноорганокремнеземах, незалежно від часу контакту комплексів з матрицями через стеричні перешкоди, що утворює трет-бутильний замісник утворення комплексів другого типу не відбувається і комплекс існує на поверхні органокремнеземів у низькосиметричній формі.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики синтезу та отримано органокремнеземи, модифіковані: 3-амінопропілом, імідазолом та бензімідазолом.
2. У рамках модифікованого варіанту електростатичної моделі, досліджено протолітичні властивості отриманих органокремнеземів і розраховано ізоелектричну точку кремнеземів при протонуванні, яка співпадає з положенням експериментально визначеної.
3. Показано, що часткова гідрофобізація амінокремнеземів симбатно приводить до зниження поверхневого потенціалу і, відповідно, поверхневого заряду і для поліорганосилоксанових матриць знижуються в ряду ПАС>ПАМС(5:1)>ПАМС(1:1).

4. Синтезовано 55 нових кремнеземів з закріпленими порфіриновими та фталоціаніновими комплексами 3d-металів. Показано, що іммобілізація комплексів на аміноорганокремнеземах відбувається в основному за рахунок утворення координаційного зв'язку між центральним атомом комплексу та функціональною групою кремнезему. Виявлено, що координаційне число закріплених комплексів у більшості випадків дорівнює 5.
5. Встановлено, що наявність димерів у поверхневому шарі фталоціанінових комплексів 3d-металів на модифікованих амінокремнеземах залежить від типу використаного розчинника та природи поверхні кремнезему.
6. При дослідженні кінетики адсорбції сульфопохідних фталоціанінів Co(II) показано, що швидкість адсорбції контролюється як внутрішньою, так і зовнішньою дифузією. У процесі адсорбції відбувається самочинне зняття зовнішньодифузійного контролю. Показано, що в кінетичній області адсорбція комплексів описується рівнянням третього порядку і відбувається за рахунок взаємодії закріплених лігандів з димерними фталоціанінами.
7. Встановлено, що порфіринові комплекси кобальту (II) при закріпленні на амінокремнеземах можуть змінювати свою симетрію з D_{4h} до C_{2v} . Запропонована схема процесу іммобілізації таких комплексів на поліаміноорганосилоксанових матрицях. Вона включає в себе екстракцію кремнійорганічних олігомерів у розчин, та їх координацію до порфірину кобальту (II) із збільшенням координаційного числа комплексу до 6. Іммобілізація цього комплексу на поверхні приводить до зменшення к.ч. до 5.
8. Виявлена висока каталітична активність сульфопохідних фталоціанінів кобальту (II) закріплених на частково гідрофобізованому поліаміноорганосилоксані в реакції окислення сірководню..

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Yu.L.Zub, T.N.Yakubovich, A.B.Petcheny, K.A.Kolesnikova /Some aspects of oxidative catalysis by supported metal complexes (Phthalocyanates of 3d-metals)/Catalysis Today, v.13, 1992 , p. 691-694.
2. Yu.L.Zub, A.B.Pecheny, A.A.Chuiko, T.L.Stuchinskaya, N.N.Kundo /Metal phthalocyanines fixed onto polyorganosiloxane matrices as oxidation catalyst for HS groups/ Catalysis Today, v.17, 1993, p.31-40
3. А.Б.Печеный, В.А.Калибачук, В.Н.Зайцев/Взаимодействие некоторых порфириновых комплексов кобальта (II) с аминоорганокремнеземами/Функциональные материалы, т.1, №2, 1994, с.119-123.
4. B.V.Zhmud, A.B.Pecheny, A.A.Golub/Thermodynamic and kinetic study on protolytic and complex formation reactions at the surface of porous matrices/Functional Materials,2, №1, 1995, p.44-50.
5. B.V.Zhmud, A.B.Pecheny/Azid-baze properties and electrocinetic behavior of amine-containing organopolysiloxane matrices/J.Colloid and Interface Sciens, 173, 1995, p.71-78
6. А.Б.Печеный, В.Л.Бударин, В.Н.Зайцев, В.А.Калибачук /Особенности кинетики адсорбции сульфопроизводных фталоцианина кобальта (II) на аминоорганокремнеземах. /Журн.теор.и эксп.химии 1995. т.31, №5 с.303-307.
7. Б.В.Жмудь, А.Б.Печеный, В.А.Калибачук/Кинетика адсорбции сульфопроизводных фталоцианина кобальта (II) на функционализированных органокремнеземах/Укр.хім.журн.т.3-4., 1995, т.61, с.11-17.

8. А.Б.Печеный, Ю.Л.Зуб, В.А.Калибачук/Порфириновые комплексы кобальта (II) встроены в полиорганосилоксановые матрицы/ Тез.доп. XII Української конф.з неорг.хімії., 21-25 вер. 1992 р.,ч.1, с.126.
9. Yu.L.Zub, A.B.Pecheny, A.A.Chuiko, T.L.Stuchinskaya/Metal phthalocyanines fixed onto polyorganosiloxane matrices as oxidation catalyst for HS groups/Abstr. First European Meeting: Environmental industrial catalysis.1992 Louvain-la-Neuve, Belgium.Preprints, p 271-272.
10. Калибачук В.А., Печеный А.Б., Самарский В.А., Немыкин В.Н. /Применение комплексообразования для очистки сточных вод/ Тезисы докладов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 24-29 мая, 1993 г. Беларусь, Минск., т.2, 343, с. 65-66
11. Zaitsev V.N.,Gorlova E.Yu.,Oleinik V.D.,Pecheny A.B., Skopenko V.V. /Silicas with chemically bonded ligands for chemical opto-sensors development/Abstr.2 European Conference on optical chemical sensors and biosensors,Florence,1994. P.3.

Печений А.Б. Порфириновые и фталоцианиновые комплексы кобальта (II), иммобилизованные на поверхности аминоорганокремнеземов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия, Национальный университет им. Тараса Шевченко, г.Киев 1996.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию порфириновых и фталоцианиновых комплексов кобальта (II) закрепленных на поверхности кремнеземов модифицированных органическими аминами.

Получено и исследовано 55 новых металлокомплексов

иммобилизованных на поверхности аминоорганокремнеземов. Показано что на строение и физико-химические свойства иммобилизованных макроциклических комплексов кобальта (II) влияет природа поверхности модифицированных кремнеземов и строение исходного металлокомплекса.

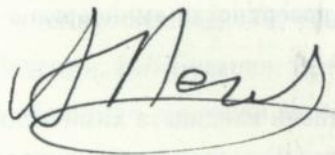
Pecheny A.B. Porphyrine and phthalocyanine cobalt (II) complexes immobilized on aminoorganosilicas.

The thesis is concentrated on preparation and investigation of porphyrine and phthalocyanine cobalt (II) complexes that immobilized on silicas surface, chemically modified by amines. More then 55 new immobilized complexes were prepared and characterized.

It was shown that structure and physics-chemical properties of immobilized macrocycle complexes is strongly related with nature of modified silica as well as structure of inicial porphyrin or phthalocyanine

Ключові слова :

комплекси, кобальт, фталоціаніни, порфірини, органокремнеземи, протолітичні властивості, кінетика, спектроскопія, каталізатори.



452766

...the synthesis of ...
...the synthesis of ...
...the synthesis of ...

...the synthesis of ...
...the synthesis of ...

The effect of concentration of preparation and ...
...the synthesis of ...
...the synthesis of ...

It was shown that structure and physicochemical ...
...the synthesis of ...
...the synthesis of ...

...the synthesis of ...
...the synthesis of ...

[Handwritten signature]

452766

Ar 3369-1

AB 33.691