

УДК 541.183:541.128:667.287.55

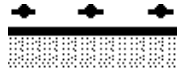
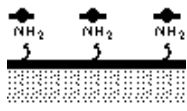

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЛОИ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА СИЛОХРОМЕ: ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ И СТРУКТУРА СЛОЯ

Е. Г. Гиренко, Е. П. Денисова, П. А. Чернавский, С. А. Борисенкова

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Применение метода программируемой термодесорбции в сочетании с ИК-спектроскопией адсорбированного СО позволило оценить связь замещенного фталоцианина кобальта ($R_nPcCo(II)$) с поверхностью силохрома (немодифицированного (SiO_2) и модифицированного γ -аминопропильными группами ($\gamma-NH_2SiO_2$). Доказано наличие на поверхности SiO_2 упорядоченного слоя (R_nPcCo). Установлено влияние природы носителя на состояние комплекса на поверхности SiO_2 и $\gamma-NH_2SiO_2$.

Образцы замещенных $PcCo$, исследовавшиеся в работе

Номер образца	Состав	Содержание активной фазы, моль/м ² ·10 ⁻⁸	Структура слоя
1	(DBSA) ₄ PcCo SiO ₂	5.0	
2	(DBSA) ₄ PcCo γ-NH ₂ SiO ₂	2.8	
3	PcCoSO ₂ NHC ₃ H ₇ [SiO ₂]	2.8	
4	(DBSA) ₄ PcCo	—	кристаллический образец

Хорошо известно, что поверхность носителя во многих случаях существенно влияет на свойства нанесенной фазы. Такие эффекты констатировались и для фталоцианиновых комплексов (PcM) [1–3], однако количественных характеристик в литературе почти нет, а там, где эти вопросы рассматриваются, как правило, не принимается во внимание структура слоя нанесенного комплекса. Между тем результаты работ, посвященных структуре и свойствам адсорбционных слоев PcM [3–8], свидетельствуют о существовании различных типов ориентации молекул в слое (наклонная, параллельная поверхности и др.) и, следовательно, о различных типах взаимодействий PcM – поверхность.

Еще большее разнообразие в эту картину вносит возможность модифицирования поверхности носителя, например силикагеля, аминогруппами, вследствие чего могут образовываться структуры, в которых молекулы PcM связаны с носителем координационной или ковалентной связью.

Следует заметить, что проблема взаимодействия фталоцианина – носитель важна как для понимания особенностей свойств молекулы PcM , так и при решении задач, связанных с нанесением PcM на подложку, в частности для создания гетерогенных катализаторов на основе этих комплексов.

В настоящей работе сделана попытка количественно оценить взаимодействия замещенных фталоцианинов кобальта (R_nPcCo) с поверхностью силохрома методом программированной термодесорбции (ПТД). Это позволило определить температуры возгонки комплексов с поверхности и сопоставить их с природой связей R_nPcCo – носитель, реализующихся в каждом конкретном случае.

В качестве носителей использовали силохром с немодифицированной поверхностью и тот же носитель, модифицированный γ -аминопропильными группами. Это позволило охватить основные способы гетерогенизации PcM (адсорбция из растворов, координационное связывание и химическая пришивка).

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Фталоцианиновые комплексы: **дибутилсульфамоил $PcCo$ ($(DBSA)_4PcCo$)** применяли для гетерогенизации методами адсорбции из растворов в толуоле и координационного связывания, **сульфохлорид $PcCo$ ($(ClSO)_2PcCo$)** – для химической пришивки. Эти комплексы были синтезированы сотрудниками лаборатории проф. Е. А. Лукьянца (ГНЦ РФ НИОПИК), которым авторы приносят глубокую благодарность за предоставленные образцы.

В качестве носителей использовали **силохром (SiO_2)** и **γ -аминопропилсилохром ($\gamma-NH_2SiO_2$)** $S_{уд} = 120$ м²/г, изготовленные АО «БиоХимМак». Методы нанесения PcM описаны в [3, 8]. Содержание активной фазы в образцах и предполагаемая структура поверхностного слоя приведены в таблице.

Для характеристики структуры слоя в образцах № 1, 2 были получены и проанализированы изотермы адсорбции $(DBSA)_4PcCo$ на SiO_2 и $\gamma-NH_2SiO_2$ так, как это описано в [8].

Методика эксперимента (программированная термодесорбция)

Образец массой от 2 до 11 мг помещали в проточный кварцевый микрореактор (внутренний диаметр 4,5 мм)

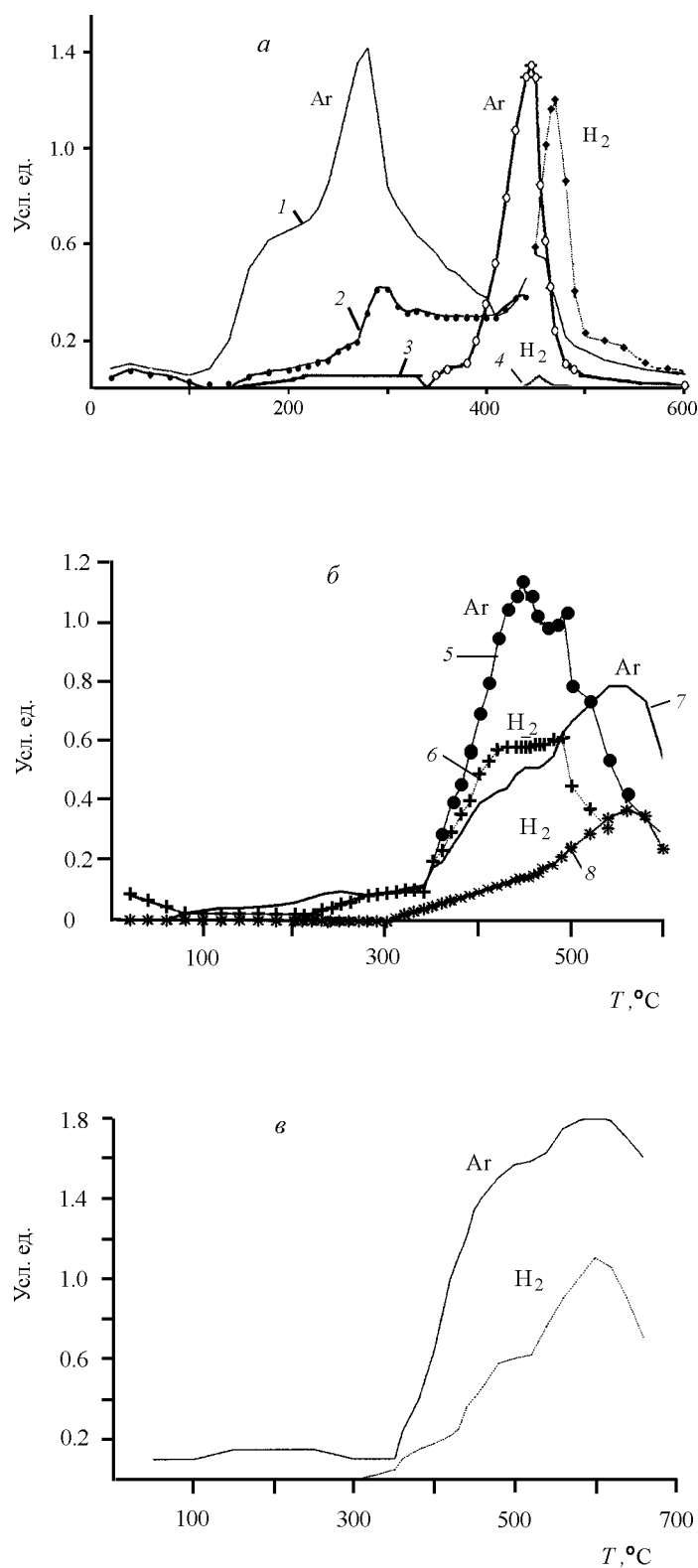


Рис. 1. Кривые термодесорбции: *a*, *б* – RnPcCo: 1, 2 – кристаллический образец; 3, 4 – (DBSA)₄PcCo на поверхности немодифицированного SiO₂; 5, 6 – (DBSA)₄PcCo на поверхности γ -NH₂SiO₂; 7, 8 – (SO₂Cl)₂PcCo на поверхности γ -NH₂SiO₂; *в* – исходного носителя на γ -NH₂SiO₂

между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца.

Измерительная термопара (Pt–PtRh), расположенная внутри реактора в непосредственной близости от исследуемого объекта, служила одновременно и управляющей для высокоточного программатора температур «РИФ-101». Нагрев от 283 до 873 К осуществляли с постоянной скоростью 0.35 К/с .

Газ-носитель Ar (особо чистый) или H₂. Последний подвергали очистке на стандартной установке ПГ и пропускали через колонку с MnO/Al₂O₃ для удаления следовых количеств O₂ (1ppm). Скорость потока Ar и H₂ составляла 20 и 60 мл/мин соответственно.

Детектор пламенно-ионизационный, откалиброван по метану. Сигнал с детектора через усилитель малых токов поступал на аналого-цифровой преобразователь, а затем на компьютер «АТ-386», где преобразовывался в спектр термодесорбции.

Результаты и их обсуждение

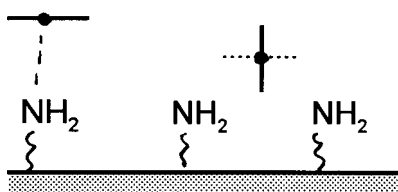
На рис. 1. представлены кривые термодесорбции фталоцианинов Со с поверхности образцов SiO₂. При их анализе прежде всего обращает на себя внимание наличие достаточно четких пиков, соответствующих определенным температурам. Эти пики обязаны своим происхождением продуктам либо деструкции фталоцианина, либо его десорбции. Косвенные данные, в частности появление кольца, имеющего характерный синий цвет, на трубке микрореактора и полное обесцвечивание исходных образцов, имевших темносиню окраску, свидетельствуют в пользу процесса возгонки (об исключениях будет сказано ниже). Таким образом, значения температур, соответствующих появлению пиков, являются характеристиками прочности связи молекул фталоцианина с подложкой, роль которой играет либо поверхность носителя, либо кристалл РсМ (в случае ненанесенного комплекса).

При прогревании кристаллического (DBSA)₄PcCo (образец №4) в токе аргона наблюдаются несколько пиков, свидетельствующих о разных типах связи молекул в кристалле, разрыв которых осуществляется при различных температурах (рис.1, *a*). Замена инертного аргона на активный по отношению к фталоцианиновым комплексам водород вызывает сдвиги в более высокую область температур. По-видимому, фталоцианин Со частично взаимодействует с водородом, образуя новое, менее летучее соединение.

Образец, в котором поверхностный слой получен методом адсорбции из растворов и имеет упорядоченную структуру с «плоским» расположением молекул (образец №1), дает совершенно иную картину (рис. 1, *б*). В аргоне наблюдается лишь один пик, соответствующий температуре возгонки ~450°. Это, во-первых, является доказательством упорядоченной структуры слоя на поверхности силохрома (все молекулы находятся в одинаковом состоя-

нии и возгоняются при одной температуре), а во-вторых, указывает на то, что связь PcCo с поверхностными центрами прочнее, чем между большинством молекул комплекса в кристалле. Неожиданный эффект был обнаружен при прогревании образца в токе водорода: возгонка комплекса вообще не наблюдалась по крайней мере в изученном интервале температур, что можно трактовать как свидетельство образования продукта, прочно связанного с поверхностью носителя. Судя по отсутствию пика, в этот продукт переходит весь фталоцианин, чему, несомненно, способствует упорядоченная структура слоя.

Для образца $(\text{DBSA})_4\text{PcCo}$, координационно связанного с $\gamma\text{-NH}_2\text{SiO}_2$, в аргоне наблюдаются два пика (рис. 1, в). Это означает, что фталоцианин находится на поверхности носителя в двух состояниях, различающихся температурой возгонки (430 и 450°). Возможно, что ими являются моно- и бисаддукты PcCo с NH_2 -группами.



Судя по положению пиков, энергия связи молекул фталоцианина с $\gamma\text{-NH}_2\text{SiO}_2$ примерно такая же, как в случае SiO_2 .

Нагревание образца $(\text{DBSA})_4\text{PcCo} / \gamma\text{-NH}_2\text{SiO}_2$ в токе водорода не приводит к изменению температуры возгонки: по-видимому, координация $\text{Co} \dots \text{N}$ препятствует взаимодействию фталоцианина Co с водородом, стабилизируя комплекс. Отметим, что по отношению к кислороду такая координация вызывает противоположный эффект [7].

Для химически привитого PcCo (образец №3) картина оказалась еще более сложной (рис. 1, б). По всей види-

мости, при нагревании этого образца в аргоне происходит не только или даже не столько деструкция химической связи PcCo с NH_2 -группами поверхности, но и разрушение модифицирующего слоя носителя (рис. 1, в), так как картины поведения химически привитого образца и исходного носителя практически совпадают. Прогревание в токе водорода, как и в случае координированных систем, не вызывает новых эффектов. Можно предположить, что в слое химически привитого PcCo молекулы дополнительно связаны с поверхностью координационной связью за счет свободных NH_2 -групп.

Данные о различии состояний PcCo на поверхности SiO_2 и $\gamma\text{-NH}_2\text{SiO}_2$ были косвенно подтверждены результатами исследования методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO (рис. 2). Для образца № 1 наблюдали только один пик, а для образца № 2 – два пика. Это можно трактовать как свидетельство того, что на немодифицированном SiO_2 все молекулы PcCo находятся в одном состоянии, а на γ -аминопропилсилохроме таких состояний два (схема).

Таким образом, применение метода термодесорбции позволило сопоставить энергии связи фталоцианиновых комплексов Co с поверхностью силохрома в слоях с различной структурой и природой связи и подтвердить наличие упорядоченной структуры в случае адсорбционного слоя на поверхности немодифицированного SiO_2 . Для последнего случая обнаружено, что взаимодействие $(\text{DBSA})_4\text{PcCo}$ с водородом приводит к образованию нового соединения, обладающего высокой термостабильностью и не удаляющегося с поверхности носителя вплоть до $T=600^\circ$. Координация иона Co с атомом N (γ -аминопропилсилохром) препятствует такому взаимодействию. В случае химически привитого PcCo удаление его с поверхности наступает при существенно более высокой (по сравнению с адсорбционным слоем) температуре и сопровождается деструкцией модифицированного слоя.

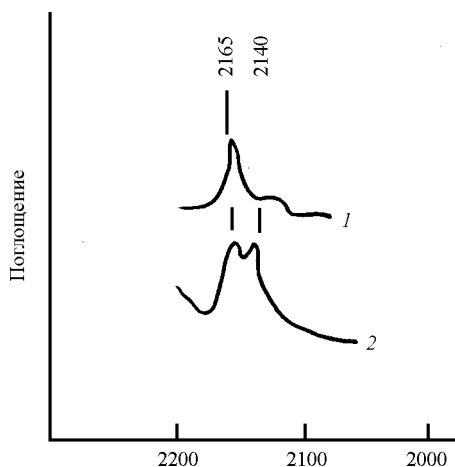


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного CO на: 1 – $(\text{DBSA})_4\text{PcCo} / \text{SiO}_2$; 2 – $(\text{DBSA})_4\text{PcCo} / \gamma\text{-NH}_2\text{SiO}_2$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Worle D., Buck T., Hundorf U. et al. // Makromol. Chem. 1989. **190**. P. 961.
2. Киреев С.Г., Романовский Б.В., Спиридонов С.Э. // ЖФХ. 1988. **62**. С. 999.
3. Климова Т.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1989.
4. Борисенкова С.А. // Нефтехимия. 1991. **31**. С. 391.
5. Борисенкова С.А., Ерохин А.С., Новиков В.А. // ЖФХ. 1985. **59**. С. 2304.
6. Борисенкова С.А., Климова Т.Е., Мокшин В.М. // ЖФХ. 1986. **60**. С. 2607.
7. Борисенкова С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1984. **25**. С. 427.
8. Борисенкова С.А., Гиренко Е.Г., Денисова Е.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1996. **37**. С. 592.