

СИНТЕЗ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ АЭРОСИЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ АМИН — ПРОПАНДИОЛ-1,2-КАРБОНАТ

Скопенко В. В., Глушенко Л. В., Трофимчук А. К., Мирошников О. Н.

Возможность получения металлсодержащих аэросилов из неводных растворов, содержащих аминные комплексы солей металлов, изучены нами ранее. Результаты исследований показали, что количество металла, связанного с аэросилом одной и той же поверхности, зависит от природы металл-иона, амина и среды [1]. Можно предположить, что при контакте аэросила с раствором аминного комплекса металла происходят, в основном, следующие процессы. Амин координирует с катионом водородом силанольных групп поверхности SiO_2 за счет образования подородных связей аналогично координации аммиака [2—4]



Свободный ион металла, образующийся в результате диссоциации аминного комплекса



взаимодействует с поверхностью, образуя металлсодержащий аэросил



Таким образом, увеличение основности амина, с одной стороны, должно создавать благоприятные условия для «прививки» металла на поверхность аэросила за счет ослабления связи O—H силанольных групп (уравнение (1)), а с другой стороны, — приводит к увеличению закомплексованности металла, что вызывает снижение концентрации его свободных ионов и, следовательно, уменьшение количества металла, химически связанного с поверхностью (уравнения (2), (3)). Изучению взаимосвязи этих двух факторов и посвящена данная статья.

Безусловно, на равновесие (3) существенное влияние должна оказывать и сольватация ионов металла растворителем, что является предметом отдельных исследований. В качестве растворителя использовали пропандиол-1,2-карбонат (ПК), обладающий средними донорными свойствами ($DN_{\text{сис.}} = 15,1$) и высокой диэлектрической проницаемостью (69,0) [5], в котором изученные аминные комплексы устойчивы и не выпадают в осадок. В качестве соли брали безводный $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, так как галогениды кобальта ввиду высокой диэлектрической проницаемости ПК склонны к аутокомплексобразованию [5] и, следовательно, усложняют равновесия (2, 3).

ПК сушили над CaH_2 и дважды перегоняли под вакуумом. Амин кипятили и перегоняли над свежерастворенным КОН, отбирая среднюю фракцию, отвечающую их температурам кипения, и хранили в запаянных ампулах. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в ПК, хранили при встряхивании в течение нескольких суток над цеолитами марки Na (4A), предварительно прокаленными при 500° . Затем раствор отфильтровывали на фильтре Шотта, соблюдая необходимые предосторожности от попадания влаги. Полноту поглощения воды цеолитами контролировали, отгоняя под вакуумом часть ПК от перхлоратного раствора. Анализ на воду по Фишеру показывает наличие следов воды, не превышающих 0,005%.

Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренной по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ, перед синтезом сушили при 120°C . Во всех случаях готовили 50 мл 0,1-мол. раствора $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, содержащего по сравнению с перхлоратом кобальта восьмикратный избыток амина. К полученному раствору прибавляли 1 г аэросила. Смесь встряхивали на мешалке в течение часа. По нашим данным, этого времени достаточно для достижения равновесия

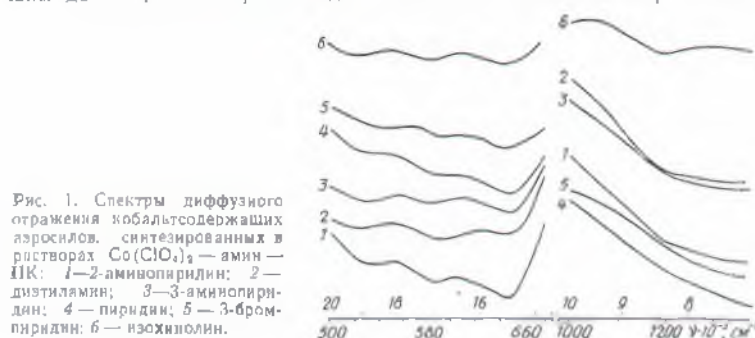


Рис. 1. Спектры диффузного отражения кобальтсодержащих аэросилов, синтезированных в растворах $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ — амин — ПК: 1—2-аминопиридин; 2—диэтиламин; 3—3-аминопиридин; 4—пиридин; 5—3-бромпиридин; 6—изохинолин.

(3). Затем осадок отделяли и промывали растворителем до исчезновения ионов металла в промывном растворе. После этого кобальтсодержащий аэросил промывали несколько раз метанолом, сушили при 80°C и анализировали на кобальт (трилонометрически), предварительно разлагая кобальтсодержащий аэросил раствором HNO_3 . Спектры диффузного отражения кобальтсодержащих аэросилов снимали на спектрофотометре «Shimadzu», электронные спектры поглощения — на спектрофотометре «Perkin-Elmer 501». Результаты синтеза полученных образцов представлены в таблице.

Анализ полученных образцов по Дюма, а также сплавление с металлическим натрием [6] указывают на отсутствие азота. Спектры диффузного отражения некоторых полученных образцов представлены на рис. 1. В оптическом спектре отражения наблюдаются полосы поглощения с максимумом в области около $18\,000$, $17\,000$ и $15\,500 \text{ см}^{-1}$. На основании литературных данных [7, 8] эти полосы можно отнести к кобальту, находящемуся в тетраэдрическом окружении. Такая координация, возможно, происходит за счет атомов кислорода силанольных групп и молекул координированной воды, например, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ поглощает также в этой области [9]. В ИК-области спектра наблюдаются

Результаты синтеза кобальтсодержащих аэросилов в ПК

Амин	pK_a	K_1	Координационное число Co^{2+} в растворе	Содержание кобальта на аэросиле, вес. %
3-Бромпиридин	$\sim 3,0$	0,6	6	0,64
Хинолин	4,8	1,1	6	0,60
Изохинолин	5,0	1,7	6	0,42
Пиридин	5,2	1,3	6	0,70
Бензимидазол	5,6	1,8	4	0,68
3-Аминопиридин	6,0	—	6	1,26
Акридин	5,6	1,5	4	1,20
2-Аминопиридин	6,9	1,3	4	1,71
Диэтиламин	10,9	1,8	4	2,75

поглощения в интервале $8500-7500 \text{ см}^{-1}$, что также характерно ионов кобальта в тетраэдрическом окружении. Однако в некоторых образцах, например 4, 5 (см. рис. 1), полосы поглощения сдвинут в более длинноволновую область. Это может означать, что кобальт поверхности аэросила находится и в октаэдрическом окружении.

Как видно из таблицы и рис. 2, количество кобальта, связанное с поверхностью аэросила, возрастает с увеличением pK амина. Вместе с тем, в ряде случаев при близком pK аминов процент «привитого» кобальта существенно изменяется, что, вероятно, связано с различиями в константах устойчивости аминных комплексов кобальта.

Для оценки констант устойчивости аминных комплексов кобальта мы снимали спектры поглощения растворов перхлората кобальта:

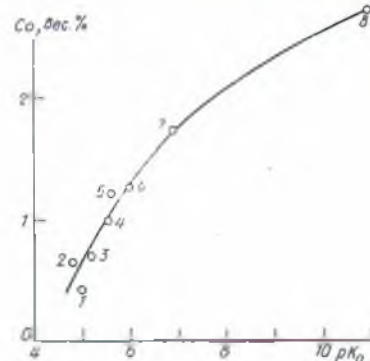


Рис. 2. Зависимость содержания кобальта на аэросиле от pK аминов: 1 — изоквинолин; 2 — хинолин; 3 — пиридин; 4 — бензидазол; 5 — акридин; 6 — 3-аминопиридин; 7 — 2-аминопиридин; 8 — диэтиламин.

ПК при различном соотношении $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$: амин в видимой и ИК-областях спектра ($360-1500 \text{ мкм}$). Первая константа устойчивости комплексов $[\text{CoAm}(\text{ПК})_3]^{2+}$, образующихся в результате реакции



определена по методу предельного логарифмирования [10]. K_1 представлены в таблице. Различия в K_1 при одинаковых pK аминов можно объяснить как результат различного π -вклада орбиталей донора в общую связь амин — металл. По положению максимумов полос поглощения и параметру Dg [11] определено координационное состояние аминных комплексов кобальта (см. таблицу).

Полученные результаты хорошо согласуются с высказанным в предположении о механизме процессов, происходящих в аминных комплексах металлов при контакте с аэросилом. Например, бензидазол и акридин имеют одинаковый pK (5,6), однако количество кобальта, химически связанного с поверхностью аэросила, существенно различается и равно соответственно 0,98 и 1,20%, что обусловлено различием в константах устойчивости этих комплексов (соответственно $\lg K_1$ составляет 1,8 и 1,5). Аналогичная картина наблюдается в ряде других случаев с близкими pK . При одинаковых K_1 , как и следовало ожидать, исходя из равновесий (2), (3), например, в случае 2-аминопиридина и пиридина, процентное содержание кобальта на аэросиле возрастает с увеличением pK .

ЛИТЕРАТУРА

1. Скопенко В. В., Глушенко Л. В., Трофимчук А. К., Чухайко А. А., Луб А. А. Синтез и исследование металлосодержащих аэросилов. — Укр. зм. 1978, 43, № 1, с. 10—14.
2. Folmar M., Yates D. Expansion-contraction effects in rigid adsorbents at coverands. — T. Faraday Soc., 1958, 54, № 3, с. 429—440.
3. Реев Л. М., Филимонов В. Н., Теренин А. Н. Изменения инфракрасного спектра молекул при их взаимодействии с центрами адсорбции алюмосиликатного катализатора. — «Оптика и спектр», 1958, 4, № 3, с. 328—334.

4. Cant N. W., Little L. H. An infrared study of adsorption of ammonia on porous Vycor glass. — «Can. J. Chem.», 1964, 42, № 4, с. 802—809.
5. Гутман В. — В кн.: Химия координационных соединений в неводных средах — М.: Мир, 1965, с. 30, 182—185.
6. В кн.: Общий практикум по органической химии — М.: Мир, 1965, с. 568, 569.
7. Balhausen C. J., Jorgensen C. K. Adsorption spectra. IX. The spectra of cobalt (II) complexes — «Acta Chem. Scand.», 1955, 9, с. 397—404.
8. Михеякии И. Д., Бротиковский О. И., Жидомиров Г. М., Казачский В. Изучение с помощью оптических спектров и спектров ЭПР координационного состояния и мест локализации ионов кобальта в песлнтах типа X и V — «Кин. и кат.», 1971, 12, № 6, с. 1442—1448.
9. Cotton F. H., Holm R. H. Magnetic Investigations of spin—free Cobaltous Complexes. III. On the Existence of Planar Complexes — «J. Am. Chem. Soc.», 1960, 82, с. 2979—2983.
10. В сб.: Спектроскопические методы в химии координационных соединений — М.—Л.: Химия, 1964, с. 43—44.
11. Берсухер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений — М.—Л.: Химия, 1964, —349 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
5 декабря 1977 г.