

На правах рукописи



Базякина Наталья Львовна

МЕТАЛЛОЦЕНЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ
ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2006

Работа выполнена в Институте металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Домрачев Георгий Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Артемов Александр Николаевич

доктор химических наук, профессор

Брегадзе Владимир Иосифович

Ведущая организация:

Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита состоится «21» октября 2006 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И.Лобачевского, 603 950, Н.Новгород, пр. Гагарина, д.23,
корп. II.

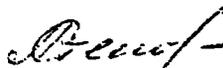
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И.Лобачевского

Автореферат разослан «21» сентября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



Степовик Л.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Фталоцианины, долгое время используемые как зеленые и синие красители, в настоящее время нашли широкое применение в качестве фотопроводящих материалов, компонентов химических сенсоров, устройств, для хранения и считывания информации, фотодинамических препаратов в диагностике и терапии рака, материалов для нелинейной техники и т.д. Разнообразие свойств материалов созданных на их основе, обусловлено спецификой атомно-электронного строения фталоцианинового лиганда.

Важной и интенсивно развивающейся областью в химии фталоцианинов является окислительно-восстановительный катализ, причем с практической точки зрения наиболее важными являются реакции с участием молекулярного кислорода. В частности промышленное применение находят фталоцианиновые катализаторы для окисления меркаптанов в процессе нефтепереработки, высокотоксичных сульфидных загрязнений в сточных водах предприятий различных отраслей промышленности. В качестве катализаторов в этих процессах используются водорастворимые фталоцианины кобальта и ванадила. Применение гетерогенных катализаторов более выгодно вследствие простоты отделения их от реакционной смеси. Фталоцианины, адсорбированные на поверхности неорганических оксидов, наиболее простой тип гетерогенных катализаторов. Такого типа гетерогенные катализаторы могут быть получены: адсорбцией фталоцианинов из органических растворителей, нанесением их из газовой фазы, но наиболее простым и во многих случаях единственно возможным способом их получения является прямой синтез фталоцианинов непосредственно на поверхности носителей.

Цель работы: изучение реакционной способности металлоценов в реакциях с фталонитрилами на поверхности неорганических оксидов для получения каталитических систем.

При этом решались следующие задачи:

- исследование влияния окислительно-восстановительных свойств металлоценов и донорно-акцепторных свойств заместителей в бензольном кольце фталонитрила на формирование фталоцианинов,
- исследование влияния природы оксида-носителя и условий проведения реакции на формирование фталоцианиновых каталитических систем,
- исследование каталитической активности полученных образцов в реакции окисления сульфида натрия кислородом.

Объекты исследования: металлоцены, фталонитрилы, оксиды металлов.

Методы исследования: электронная спектроскопия поглощения и отражения, ИК- и ЯГР- спектроскопии, масс-спектрометрия, элементный анализ, ДТА, рентгенофазовый анализ.

Научная новизна и практическая ценность работы:

- впервые проведены реакции металлоценов с фталонитрилами в расплаве и на поверхности неорганических оксидов.
- показано влияние природы металлоцена и заместителей в бензольном кольце фталонитрила, природы оксидов металлов и условий проведения реакции на формирование фталоцианина и на характер распределения фталоцианинов на поверхности оксидных носителей.
- полученные образцы исследованы на каталитическую и фотокаталитическую активность в реакции окисления сульфида натрия кислородом.
- впервые выделены интеркалатные соединения $V_2O_5(FcH)_{0.15}$ и $V_2O_5(Cp_2Co)_{0.22}$ и исследованы их физико-химические свойства.

На защиту выносятся следующие положения:

- влияние природы поверхности оксида, природы металлоцена и донорно-акцепторных свойств заместителей в бензольном кольце фталонитрила на темплатный синтез фталоцианинов из металлоценов и фталонитрилов на поверхности оксидов металлов и на характер распределения фталоцианинов по поверхности оксида.
- получение интеркалатных соединений $V_2O_5(FcH)_{0.15}$ и $V_2O_5(Cp_2Co)_{0.22}$ и исследование их физико-химических свойств.
- исследование каталитической и фотокаталитической активности образцов, полученных по реакции металлоценов с фталонитрилами на поверхности оксидов металлов, в качестве гетерогенных катализаторов в реакции окисления сульфида натрия кислородом.

Апробация работы: Результаты исследований были представлены на XXI Польско-Немецком коллоквиуме по металлоорганической химии (Дадай, Польша 1998 г.), «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Сочи, 2001 г.), «Новые подходы в координационной и металлоорганической химии. Взгляд из 21 века» (Нижний Новгород, 2002 г.), «10^{0M} ИЮПАК интернациональном симпозиуме по макромолекулярным комплексам металлов» (Москва, 2003 г.), интернациональном симпозиуме «Современные направления в металлоорганиче-

ской и каталитической химии» (Москва 2003 г.) и на IV Разуваевских чтениях «От молекул к материалам» (Нижний Новгород, 2005).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях и 8 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, гранта РФФИ 03-03-32944-а, гранта DFG 436 rus 17/100/00, фонда «Фольксваген» (проект I/78 204).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 115 наименований. Работа изложена на 110 страницах печатного текста и содержит 10 таблиц и 27 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 кратко приведены общие сведения о фталоцианинах и дан обзор типов и методов получения, известных ранее, фталоцианиновых катализаторов. Глава 2 состоит из введения и двух частей. В первой части рассматривается реакционная способность оксидов металлов в реакции с фталонитрилами, во второй части - взаимодействие металлоценов с фталонитрилами в расплаве и на поверхности оксидов металлов. В главе 3 представлены данные о каталитической и фотокаталитической активности полученных образцов. В главе 4 приводятся типовые методики экспериментов получения пленок фталоцианинов на поверхности оксидов и проведения исследования каталитической и фотокаталитической активности.

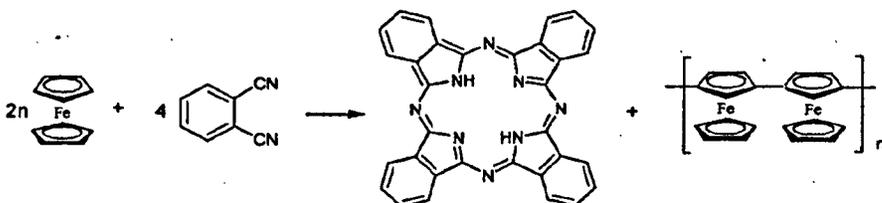
Работа выполнена в сотрудничестве с институтом макромолекулярной химии Бременского университета (г. Бремен, Германия), где проведены исследования каталитической и фотокаталитической активности полученных фталоцианиновых катализаторов и сняты масс-спектры полученных каталитических систем. Мёссбауэровские спектры сняты в ИФМ УНЦРАН (г. Екатеринбург).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Задачи получения гетерогенных каталитических систем на основе неорганических оксидов, модифицированных органическими макроциклическими комплексами переходных металлов в низких степенях окисления, привели нас к использованию реакций металлоценов с ароматическими нитрилами с целью

получения фталоцианиновых систем непосредственно на поверхности неорганических оксидных носителей. Известно, что подвижность Cr-колец в π -комплексах металлоценов достаточно высока, а адсорбция этих соединений на поверхность оксидных носителей должна приводить к дополнительной активации связи М-Cr. Нами были изучены реакции металлоценов (ферроцена, кобальтоцена, никелоцена, бис-(циклопентадиенил)титандихлорида, и бис-(циклопентадиенил)цирконий-дихлорида), с фталонитрилом (PN), тетрафторфталоцитрилом (TFPN), 4,5-дибутоксифталоцитрилом (DBPN) и в отсутствие оксидов.

Результаты исследования реакционной способности металлоценов с фталонитрилами в расплаве сведены в *таблице 1*. При взаимодействии металлоценов с фталонитрилами образуются преимущественно фталоцианины соответствующих металлов (PcM), исключения составляют образцы 1, 5. В первом случае образуется PcH_2 , во втором – фталоцианин не образуется вообще. Ферроцен в данной реакции является донором водорода, образуя на стенках ампулы пленку полиферроцениленов, на которой растут игольчатые кристаллы фталоцианина.



Реакции с замещенными фталонитрилами приводят к образованию соответствующих фталоцианинов железа, но выходы их очень малы (10-12%).

Сравнение температур начала реакций позволяет заключить, что акцепторные заместители в бензольном кольце фталонитрила повышают его реакционную способность в реакциях с металлоценами, донорные – снижают. Для металлоценов аналогичный ряд $Cr_2Fe < Cr_2Ni < Cr_2Co$ совпадает с рядом убывания восстановительных потенциалов пар Cr_2M^+ / Cr_2M . Эти закономерности позволяют сделать вывод об определяющей роли восстановительных свойств металлоценов в изучаемой реакции, предположительно связанной с промежуточным образованием комплексов с переносом заряда между металлоценом и динитрилом. Вероятно, кобальтоцен оказался слишком сильным восстановителем по отношению к тетрафторфталоцитрилу, вызвав этим побочные реакции (отмечалось образование HF), протекающие при более низких

температурах, чем образование фталоцианина. Реакции фталонитрила с Cr_2TiCl_2 и Cr_2ZrCl_2 проходят с отрывом Cr-колец с хорошими выходами (71 и 79% соответственно). Для Cr-производных титана характерна легкость разрыва связи Cr-Ti под действием нуклеофильных реагентов.

Таблица 1.

Результаты качественного анализа продуктов реакций металлоценов с замещенными фталонитрилами в расплаве.

Образец №	Реагенты	Температура реакции, °C	λ_{max} , нм	Результат
1	$\text{Cr}_2\text{Fe} + \text{PN}$	240	775, 837 (H_2SO_4)	PcH_2
2	$\text{Cr}_2\text{Co} + \text{PN}$	140	668 (ДМФА)	PcCo
3	$\text{Cr}_2\text{Ni} + \text{PN}$	140	774 (H_2SO_4)	PcNi
4	$\text{Cr}_2\text{Fe} + \text{TFPN}$	200	634 (ацетон); 738, 768 (H_2SO_4)	F_{16}PcFe
5	$\text{Cr}_2\text{Co} + \text{TFPN}$	140	—	фталоцианина нет
6	$\text{Cr}_2\text{Fe} + \text{DBPN}$	280	669 (ДМФА)	$(\text{BuO})_8\text{PcFe}$
7	$\text{Cr}_2\text{Co} + \text{DBPN}$	280	694 (ДМФА)	$(\text{BuO})_8\text{PcCo}$
8	$\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{PN}$	210	694 (о-дихлорбензол)	PcTiCl_2
9	$\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 + \text{PN}$	210	681 (ДМФА)	PcZrCl_2

Реакции на поверхности диоксида кремния.

В химии поверхности диоксида кремния определяющую роль играют гидроксильные группы. Адсорбция металлоценов на диоксид кремния происходит через взаимодействие с этими гидроксильными группами. Краткая информация о проведенных нами реакциях металлоценов, адсорбированных на диоксиде кремния, с замещенными фталонитрилами приведена в *таблице 2*. Количества реагентов рассчитывались для получения мономолекулярного слоя фталоцианинов металлов на поверхности диоксида кремния. Очистка производилась сублимацией непрореагировавших исходных веществ.

Изученные в данной работе реакции металлоценов с фталонитрилами на поверхности SiO_2 протекают сравнительно легко и все без исключения, в отличие от реакций в расплаве, приводят к образованию фталоцианинов соответствующих металлов. PcH_2 регистрируется лишь в качестве примеси. В масс-спектрах всех образцов присутствует пик безметального фталоцианина. Ис-

следование реакции ферроцена с фталонитрилом в адсорбированном состоянии на поверхности оксида кремния различной дисперсности (372 и 160 м²/г) показало, что степень дисперсности носителя, температура реакции и способы нанесения реагентов на поверхность оксида кремния не влияют существенно на направление реакции, приводящей к образованию фталоцианина железа и безметалльного фталоцианина.

Таблица 2.

Результаты качественного анализа продуктов реакции металлоценов с замещенными фталонитрилами на поверхности диоксида кремния.

№ Образца	Реагенты	Температура реакции, °С	λ_{\max} , нм	Результат	Содержание РсМ на пов-ти SiO ₂ мкмоль/г
10	Cr ₂ Fe + PN	210	660 (ДМФА), 654, 689 (ТГФ)	РсFe, примесь РсН ₂	***
11	Cr ₂ Co + PN	70*	668 (ДМФА)	РсCo, примесь РсН ₂	13.7
12	Cr ₂ Co + PN	160**	668 (ДМФА), 654, 688 (ТГФ)	РсCo, примесь РсН ₂	63.0
13	Cr ₂ Co + PN	280	668 (ДМФА)	РсCo, примесь РсН ₂	163.0
14	Cr ₂ Co + TFPN	160**	634 (ДМФА), 672 (о-ксилол)	F ₁₆ РсCo	48.3
15	Cr ₂ Co + TFPN	280	676 (ДМФА)	F ₁₆ РсCo	37.0
16	Cr ₂ Co + DBPN	160**	672 (ДМФА)	(BuO) ₈ РсCo, примесь (BuO) ₈ РсН ₂	97.0
17	Cr ₂ Co + DBPN	280	672 (ДМФА)	(BuO) ₈ РсCo	117.0
18	Cr ₂ Ni + PN	140	774 (H ₂ SO ₄)	РсNi	***
19	Cr ₂ TiCl ₂ + PN	210	657, 691 (ДМФА) 653, 689 (ТГФ)	РсTiCl ₂ , примесь РсН ₂	***
20	Cr ₂ ZrCl ₂ + PN	210	685 (ДМФА) 653, 689 (ТГФ)	РсZrCl ₂ , примесь РсН ₂	***

* Время нагревания 3 сут.

** Реакция начинается ниже 80 °С

*** Содержание фталоцианина на поверхности не определялось.

Основное влияние на соотношение продуктов реакции проявляется лишь в отношении исходных реагентов к площади поверхности носителя. Известно, что

адсорбция ферроцена на SiO_2 проходит с образованием катионных форм Fc^+ и $(\text{FcH})^+$. Для катионных форм ферроцена не характерно образование прочных комплексов с электронодонорными лигандами любого типа. Реакции с такими лигандами приводят к разрушению ферроценовой структуры и отщеплению Cr-лигандов. Координация молекул нитрила на металле приводит к формированию железосодержащего фталоцианинового цикла. В случае малых концентраций реагентов (из расчета покрытия поверхности оксида мономолекулярным слоем фталоцианина) образуется в основном фталоцианин железа. Увеличение концентраций реагентов на поверхности SiO_2 такой же дисперсности приводит к образованию смеси фталоцианина железа и безметалльного фталоцианина.

Реакционная способность металлоценов, также как и в отсутствие носителя, находится в корреляции с их восстановительными свойствами. Влияние носителя заключается в существенном снижении минимальных температур реакций для всех рассматриваемых примеров. Кроме того, довольно неожиданным результатом оказалось получение F_{16}PcCo из кобальтоцена и TFPN (образцы 14, 15). В отсутствие носителя, а также в растворе эта реакция не приводит к образованию фталоцианина. По-видимому, при взаимодействии ко-

бальтоцена с поверхностными гидроксильными группами силикагеля происходит активация связи Cr-Co, и уже эти активированные Co-Cr центры реагируют с фталонитрилами с образованием фталоцианинов. Реакция кобальтоцена с DBPN (образцы 16, 17) приводит к ожидаемому $(\text{BuO})_8\text{PcCo}$. Все это говорит о более гладком протекании реакции на носителе, по сравнению с расплавом. Как и следовало ожидать, в большинстве случаев с увеличением температуры синтеза содержание фталоцианина

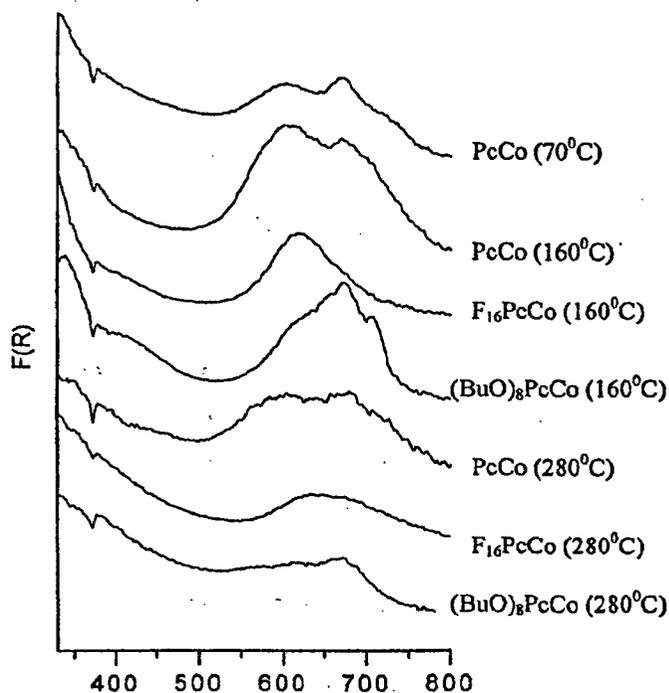


Рис 1. Электронные спектры отражения образцов 11-17.

на поверхности порошка увеличивается.

Исследование состояния фталоцианинов на поверхности SiO_2 методом электронной спектроскопии отражения в видимой области позволяет сделать следующие заключения. Во всех спектрах присутствует широкая полоса в области 550–750 нм, что свидетельствует о преимущественно ассоциированном состоянии фталоцианина на поверхности. Значительная ширина полосы и ее "гауссообразный" характер свидетельствуют об отсутствии дальнего порядка (кристалличности) в структуре ассоциатов. Известно, что каждая кристаллическая модификация фталоцианинов характеризуется полосой Q умеренной ширины с определенной структурой. Тем не менее, в спектрах ряда образцов на фоне указанной широкой полосы проявляется отчетливый узкий пик при длине волны λ , мало отличающейся от таковой в растворном спектре соответствующего фталоцианина (рис. 1). Этот факт свидетельствует о наличии на поверхности некоторого количества фталоцианина в неассоциированном (мономолекулярном) состоянии. Интересно проследить закономерности проявления в отражательных спектрах таких пиков. Эти пики не наблюдаются в спектрах образцов, полученных с использованием TFPN, что вполне объясняется тем обстоятельством, что F_{16}PcM обладают повышенной склонностью к образованию ассоциированных частиц и присутствуют в таком виде даже в разбавленных растворах. Для образцов с незамещенным фталонитрилом наблюдается следующая закономерность: пик мономолекулярного PcCo проявляется в образцах, полученных при низких температурах, и не наблюдается в образце 17, полученном при 280 °С. Это должно быть связано с появлением некоторой диффузионной подвижности иммобилизованных молекул фталоцианина при повышенных температурах, приближающихся к температуре начала возгонки (~ 350 °С). Пик PcM наблюдается в образцах, полученных из DBPN при низкой и высокой температурах, относительная интенсивность пика в последнем случае меньше. Наличие неассоциированного фталоцианина в «высокотемпературном» образце, вероятно, связано с его низкой летучестью и меньшей склонностью к агрегации (влияние объемных и, что также может иметь значение, электроно-донорных групп).

Измерение площади поверхности, до и после проведения реакций, показывает существенное уменьшение удельной площади поверхности SiO_2 с 372 м²/г до 112 м²/г (образец 12), 126 м²/г (образец 14), 159 м²/г (образец 17) доказывает

образование пленки FcM , приводящей к уменьшению пористости поверхности SiO_2 .

Таким образом, реакции металлоценов с фталонитрилами на поверхности силикагеля приводят к образованию фталоцианинов соответствующих металлов, в отличие от реакций в расплаве. Также, влияние поверхности оксида кремния заключается в существенном снижении минимальных температур реакций.

Реакции металлоценов с фталонитрилом на поверхности $\gamma-Al_2O_3$.

Оксид алюминия, известный адсорбент, широко использующийся для получения гетерогенных катализаторов. В зависимости от свойств гидроксильных групп на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, он может быть кислым, нейтральным или основным.

Реакция фталонитрила с ферроценом была проведена на кислом, нейтральном и основном оксиде алюминия. На *рис. 2* представлены электронные спектры поглощения и отражения полученных продуктов. Из спектров видно, что кислотность поверхности сильно влияет на ход реакции. Фталоцианин железа образуется только на поверхности основного оксида алюминия, и лишь следы фталоцианина железа образуются на нейтральном оксиде алюминия. На кислом оксиде алюминия фталоцианин железа не образуется совсем. На всех спектрах присутствует поглощение в области 350-500 нм, что характерно для полиизоиндоленидов.

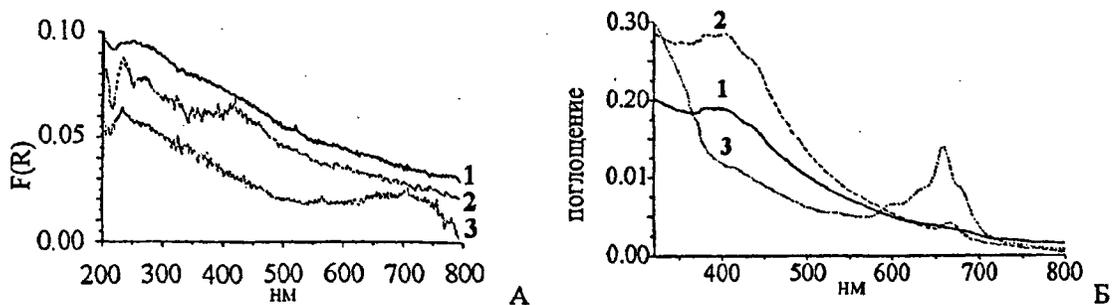


Рис 2. Электронные спектры отражения (А) и поглощения (Б) продуктов реакции FcH с PN на кислом (1), нейтральном(2) и основном (3) $\gamma-Al_2O_3$.

На основании этих данных, реакции с другими металлоценами проводили на основном $\gamma-Al_2O_3$.

Результаты проведенных реакций приведены в *таблице 3*.

Таблица 3.

Результаты качественного анализа продуктов реакций металлоценов с фталонитрилом на поверхности основного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

№ образца	Реагенты	Температура реакции °C	Время, ч	λ_{max} нм	Результат
21	FcH + PN	210	10	660 (ДМФА)	PcFe
22	Cp ₂ Co + PN	210	10	668 (ДМФА), 656 (ТГФ)	PcCo
23	Cp ₂ TiCl ₂ +PN	210	10	-	Фталоцианина нет
24	Cp ₂ ZrCl ₂ +PN	210	10	-	Фталоцианина нет

Образцы анализировали методом электронной спектроскопии. Анализ электронных спектров поглощения растворов в ДМФА и спектров отражения, снятых с твердых образцов, показывает, что фталоцианин образовался лишь в случае кобальтоцена и ферроцена, но основными продуктами данной реакции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются полиизоиндоленины. Кроме того, судя по электронным спектрам отражения, характер полосы 550-750 нм свидетельствует об ассоциированном состоянии фталоцианина на поверхности. В электронных спектрах поглощения растворов, снятых в ДМФА, и отражения образцов 23 и 24 присутствует лишь широкое поглощение в области 350-500 нм, что свидетельствует об образовании в данных условиях только полимерных побочных продуктов - полиизоиндоленинов. Электронные спектры поглощения растворов, экстрагированных тетрагидрофураном, показывают присутствие безметалльного фталоцианина в примесных количествах.

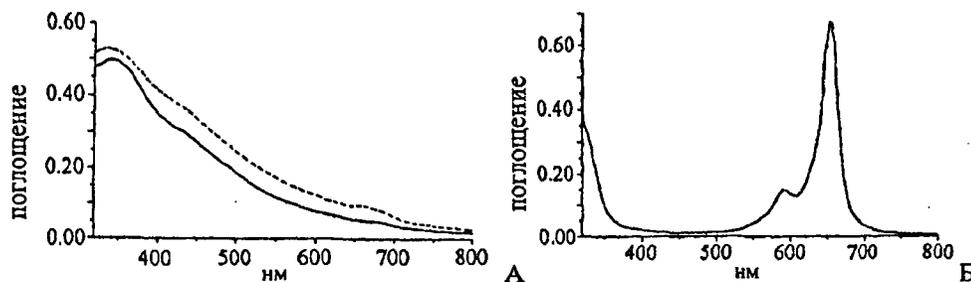


Рис 3. Электронные спектры поглощения образцов 23 и 24 (А), образца 22 (Б) в ДМФА.

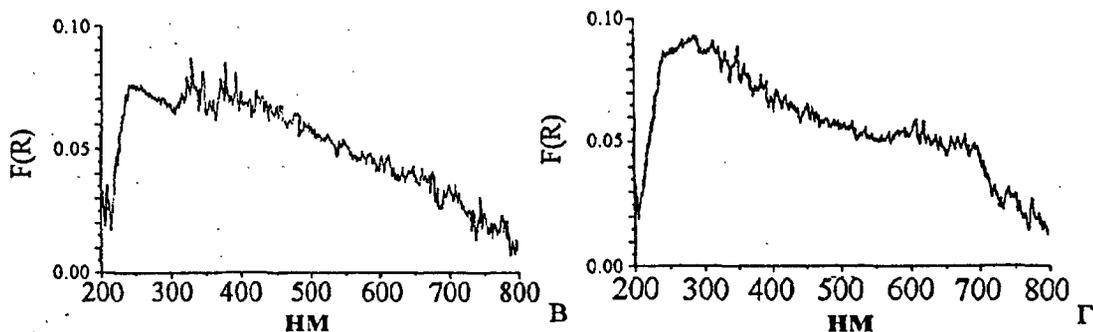


Рис 4. Электронные спектры отражения образца 23 (В) образца 22 (Г).

Таким образом, можно сказать, что оксид алюминия подавляет макроциклизацию динитрила во фталоцианин, вызывая образование полимерных побочных продуктов.

Реакции металлоценов на поверхности пентаоксида ванадия.

Пентаоксид ванадия представляет особый интерес для получения каталитических систем благодаря его собственным высоким каталитическим свойствам в реакциях окисления органических соединений, высокому окислительно-восстановительному потенциалу, хорошей электронной и ионной проводимости. В этой работе использовался микрокристаллический V_2O_5 , орторомбической модификации с параметрами решетки $a=11.5$, $b=3.5$, $c=4.3 \text{ \AA}$ с размерами частиц от 200 до 700 нм с удельной площадью поверхности $3.7 \text{ м}^2/\text{г}$. Слоистая структура V_2O_5 способствует легкому протеканию реакций интеркалирования органическими молекулами, что приводит к высокой реакционной способности пентаоксида ванадия в реакциях с органическими комплексообразующими соединениями. Так в нашем случае, реакция пентаоксида ванадия с фталонитрилом при температуре 300°C приводит к получению фталоцианина ванадила с высоким выходом.

Методом ДТА были определены температурные интервалы взаимодействия ферроцена с V_2O_5 , фталонитрила с V_2O_5 и реакции ферроцена с фталонитрилом, нанесенными на пентаоксид ванадия. Показано, что в системе FcH/V_2O_5 при температуре 240°C проходит процесс интеркалирования ферроцена в слоистую структуру пентаоксида ванадия с образованием соединения состава $V_2O_5(FcH)_{0.15}$. При 180°C происходит интеркаляция кобальтоцена в V_2O_5 .

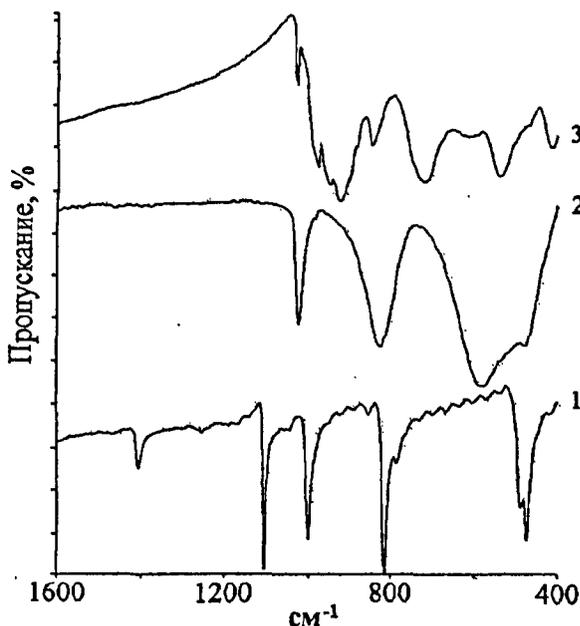


Рис. 5. ИК спектры ферроцена (1), пентаоксида ванадия (2), интеркалатного комплекса $V_2O_5(FcH)_{0.15}$ (3).

На рис. 5 представлены ИК-спектры исходных соединений и интеркалатного комплекса $V_2O_5(FcH)_{0.15}$. Наряду с характеристическими полосами поглощения, относящимися к V_2O_5 1025 см^{-1} ($\nu V^{+5}=O$), 801 см^{-1} , ($\delta V-O-V$) 600 см^{-1} , ($\delta V-O$), в ИК-спектрах, полученных интеркалатных соединений, появляется полоса поглощения 975 см^{-1} , относящаяся к колебаниям ($\nu V^{+4}=O$). Кроме того, присутствуют дополнительные полосы поглощения $950, 920, 723, 415\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии металлоценов в по-

лостях пентаоксида ванадия. Данные комплексы образуются за счет окислительно-восстановительной реакции между железом или кобальтом металлоцена и V^{+5} .

ЯГР-спектр комплекса $V_2O_5(FcH)_{0.15}$ (рис. 6) показывает, что при интеркаляции происходит окисление ферроцена с образованием иона феррицена. На это указывает существенное уменьшение величины квадрупольного расщепления с 2.35 мм/с до 0.66 мм/с , при этом величина изомерного сдвига меняется незначительно, что является следствием переноса заряда

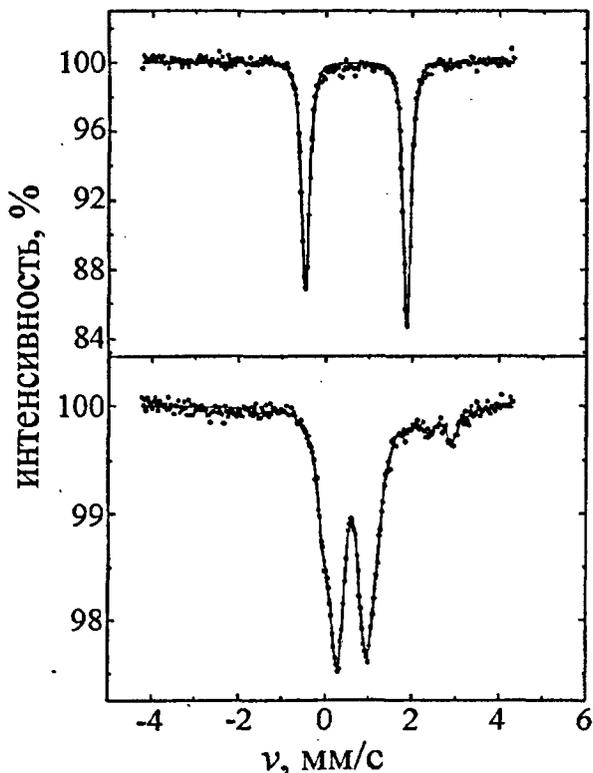


Рис. 6. ЯГР-спектр ферроцена и интеркалатного комплекса $V_2O_5(FcH)_{0.15}$.

от ферроцена на решетку оксида ванадия с образованием катиона феррицена. Наряду с этим, в спектре наблюдается также заметное количество двухвалентного железа. Вероятно, это оксид железа FeO, образующийся в процессе окисления ферроцена.

На дебаеграмме решетки интеркалатного комплекса наблюдается изменение межплоскостных расстояний, что может свидетельствовать о понижении симметрии кристаллов V_2O_5 до моноклинной сингонии, кроме того, идентифицированы линии FeO.

Из сравнения дифрактограмм ферроцена, V_2O_5 и полученного (рис. 7) соединения видно, что все основные линии последнего не совпадают с линиями исходных соединений. Из этого следует, что получено новое соединение. В предположении однофазности образца дифрактограмму можно индцировать как моноклинную ячейку с параметрами $a=10.3$, $b=2.67$, $c=7.65\text{\AA}$, $\beta=93.7^\circ$.

Данные элементного анализа соответствуют формулам $V_2O_5(FcH)_{0.15}$ и $V_2O_5(Cp_2Co)_{0.22}$

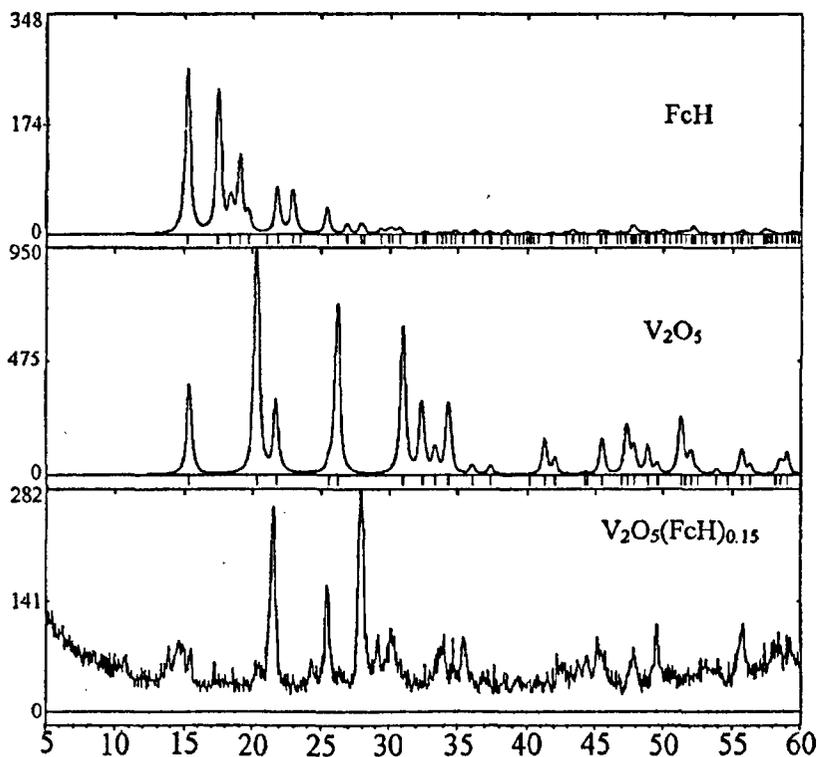


Рис. 7. Дифрактограммы FcH, V_2O_5 и интеркалатного комплекса $V_2O_5(FcH)_{0.15}$.

Результаты качественного анализа продуктов реакций ферроцена и кобальтоцена с фталонитрилом на V_2O_5 .

№ образца	Реагенты	Температура реакции °С	Время, ч	λ_{\max} нм	Результат
25	FcH + PN	210	10	660, 684 (ДМФА)	PcFe и PcVO
26	FcH + PN	270	10	684 (ДМФА)	PcVO
27	Cp ₂ Co + PN	210	10	664 (ДМФА)	PcCo

По данным ДТА реакция фталонитрила с пентаоксидом ванадия проходит в интервале 270-300°С с образованием фталоцианинового комплекса ванадила. Проведение реакции ферроцена с фталонитрилом, нанесенных на пентаоксид ванадия, при температуре (210°С) ниже реакции интеркалирования ферроцена, приводит к получению фталоцианинового комплекса железа и фталоцианина ванадила. Электронный спектр полученной композиции представлен на рис. 8(А).

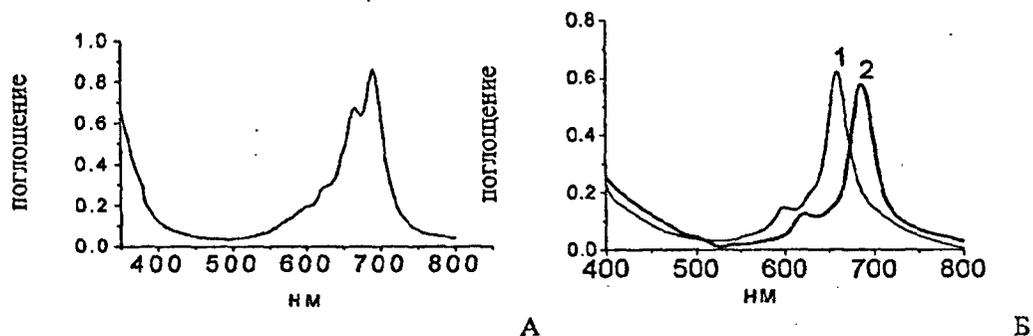


Рис 8. Электронный спектр образца 25 в ДМФА (А). Электронные спектры в ДМФА 1-РсFe, 2-РсVO (Б).

Так как растворимость фталоцианина железа и фталоцианина ванадила в тетрагидрофуране разная, то после того, как образец 25 был промыт ТГФ, в электронном спектре остался лишь пик 660 нм, соответствующий фталоцианину железа. Электронный спектр смытого тетрагидрофураном фталоцианина ванадила в ДМФА представлен на рис. 8(Б). Увеличение температуры реакции до 270°С приводит к получению только фталоцианинового производного ванадила. Это значит, что интеркалированный ферроцен в реакцию с фталонитрилом не вступает. Кобальтоцен обладает большей реакционной способностью, он легче интеркалируется в V_2O_5 , интеркаляция проходит при 180°С. Кобальтоцен реагирует с фталонитрилом на поверхности пентаоксида ванадия, обра-

зую фталоцианин кобальта при 210⁰С, что доказано спектрами поглощения и отражения. В электронном спектре поглощения пика фталоцианина ванадила не наблюдается.

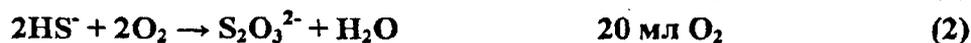
Таким образом, при проведении реакций металлоценов с фталонитрилом на слоистом пентаоксиде ванадия было установлено, что наряду с образованием фталоцианинов, происходит интеркаляция металлоценов в структурную решетку V₂O₅. Сам V₂O₅ реагирует с фталонитрилом и образует пленку фталоцианина ванадила на поверхности пентаоксида ванадия.

Все полученные в работе образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии. Было показано, что фталоцианины покрывают глобулы оксидов, а не присутствуют в виде отдельно лежащих кристаллов.

Исследование каталитической и фотокаталитической активности полученных образцов в реакции окисления сульфида натрия кислородом.

Каталитически в темноте, в зависимости от катализатора и условий окисления, сульфид окисляется до серы или тиосульфата, в качестве основных продуктов реакции (соответственно уравнениям 1-3). При облучении в присутствии растворенного фотокатализатора окисление идет до сульфата. При использовании 0,82 ммоль сульфида потребление 10 мл кислорода соответствует окислению до дисульфида, 20 мл O₂ соответствует окислению до тиосульфата, а 40 мл соответствует окислению до сульфата, согласно уравнениям (1-3). Но в зависимости от реакционных условий композиция получаемых продуктов может быть различной. Продукты окисления в данной работе не были идентифицированы, так как сравнивалась только активность образцов.

На окисление 0,82 ммоль Na₂S потребуется:



Окисление сульфида проводилось в водном растворе при рН 10 и температуре 25⁰С в присутствии приготовленных образцов, в качестве гетерогенных катализаторов. Результаты измерений каталитической и фотокаталитической активностей полученных образцов в окислении сульфида натрия приведены в

таблице 5, соответствующие каталитические кривые приведены на рисунках 9 и 10.

Пентаоксид ванадия окисляет сульфид натрия моментально до образования серы. Для системы PcM / V_2O_5 ($M=Co, Fe, V$) окисление идет до тиосульфата (объем поглощенного кислорода 20 мл), скорость окисления очень высокая и практически одинакова для $PcCo$, $PcVO$ и $PcFe$.

Таблица 5

Каталитическая и фотокаталитическая активность образцов.

№ обр	Масса образца, г	Расчетное содержание PcM ммоль	Каталитическая активность			Фотокаталитическая активность		
			Индукционный период, с	Начальная скорость реакции мкмоль O_2 /мин	Объем поглощенного O_2 мл после 60 мин	Индукционный период, с	Начальная скорость реакции мкмоль O_2 /мин	Объем поглощенного O_2 мл после 60 мин
10	0.069	20	700	6.9	5	-	-	-
19	0.064	20	200	3.6	5	200	11.0	13
20	0.065	20	150	8.4	10	150	13.7	15
21	0.141	20	350	7.6	8	-	-	-
22	0.141	20	0	38.2	25	-	-	-
25	0.573	20	0	61.3	17	-	-	-
26	0.572	20	0	57.1	19	-	-	-
27	0.607	20	0	59.8	18	-	-	-

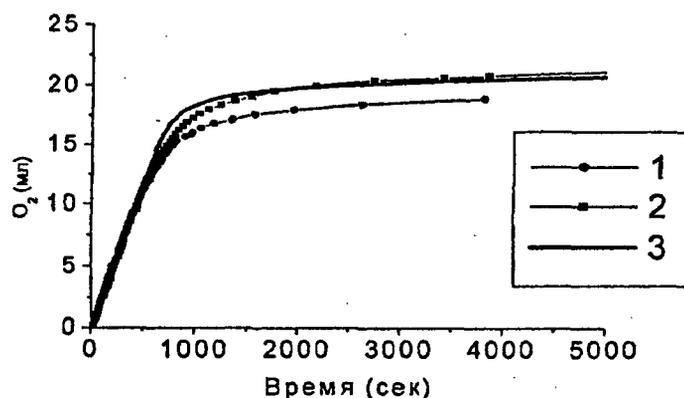


Рис 9. Кривые каталитического окисления сульфида натрия катализаторами, приготовленными на пентаоксиде ванадия, (1)-образец 25, (2)-образец 26, (3)-образец 27.

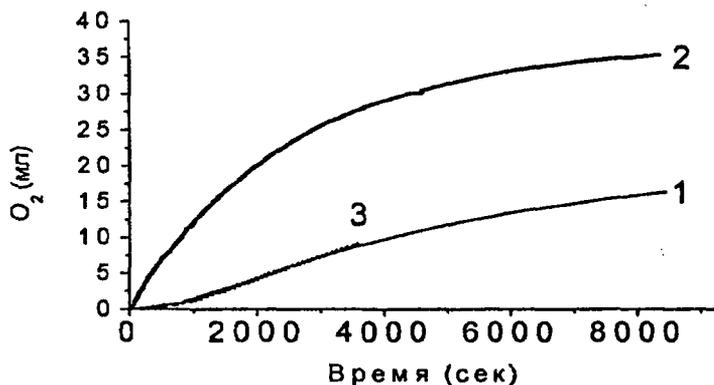


Рис 10. Кривые каталитического окисления сульфида натрия катализаторами, приготовленными на Al_2O_3 , (1)-образец 21, (2)-образец 22, (3)- Al_2O_3 .

$PcFe$ на Al_2O_3 практически не проявляет каталитической активности. $PcCo$, полученный из кобальтоцена на Al_2O_3 , показывает хорошую каталитическую активность, окисление идет до тиосульфата.

Зависимость каталитической и фотокаталитической активности от заместителей в бензольных кольцах фталоцианинов у образцов, приготовленных при различных температурах для фталоцианинов кобальта на SiO_2 , представлены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты измерения содержания фталоцианина, каталитической и фотокаталитической активности образцов фталоцианинов кобальта на SiO_2

№ обр	Содерж. PcM на пов-ти оксида, мкмоль/г	Масса образца, мг	Каталитическая активность			Фотокаталитическая активность		
			Индукционный период, с	Начальная скорость реакции мкмоль O_2 /мин	Объем поглощенного O_2 после 3 ч	Индукционный период, с	Начальная скорость реакции мкмоль O_2 /мин	Объем поглощенного O_2 после 3 ч
SiO_2	0	50	600	6.7	13	630	7.9	13
11	13.7	31	0	22.5	33	0	26.4	37
11а	12.6	39	400	16.1	13.5	1000	15.8	17
12	63.0	16	0	26.7	37	0	42.0	42
13	163.0	6	0	23.5	27	0	25.5	27
14	48.3	20	500	34.0	25	60	43.4	32
15	37.0	27	100	105.0	17	100	81.2	16
16	97.0	10	1000	9.2	20	930	22.4	26
17	117.0	8.5	640	13.9	24	400	15.9	26

а-промыт ацетоном в аппарате Сокслета

Для образцов, полученных из кобальтоцена на SiO_2 , все образцы проявляют высокий каталитический эффект. Как видно из *таблицы 6* и *рис. 11*, F_{16}PcCo на SiO_2 приготовленный при высокой температуре, проявляет очень высокую начальную скорость окисления сульфида до тиосульфата, сравнимую со скоростями, которые проявляют водорастворимые фталоцианины, но присутствует небольшой индукционный период. Начальная скорость реакции окисления сульфида натрия для комплексов на SiO_2 уменьшается в ряду $\text{F}_{16}\text{PcCo} > \text{PcCo} > (\text{BuO})_8\text{PcCo}$.

Однако стоит заметить, что каталитическая активность образцов, полученных при низких температурах, в целом выше, чем у “высокотемпературных”, что на основании анализа их спектров отражения объяснимо тем, что мономолекулярно распределенный фталоцианин более активен. Образцы, приготовленные из незамещенного фталонитрила при низких температурах, поглощают кислорода больше, чем для окисления до тиосульфата, а при освещении потребляется ~40 мл кислорода, что соответствует окислению до сульфата. Проявление фотокаталитической активности “низкотемпературными” образцами объясняется присутствием на поверхности аэросила PcH_2 , который является фотокатализатором. Так как известно, что PcCo обладает малым временем жизни триплетного состояния и не проявляет фотокаталитической активности, промытый ацетоном образец **11** проявляет существенно меньшую каталитическую активность, по сравнению с исходным, что объясняется на основании сравнения спектров отражения исчезновением фталоцианина кобальта, мономолекулярно распределенного на поверхности SiO_2 .

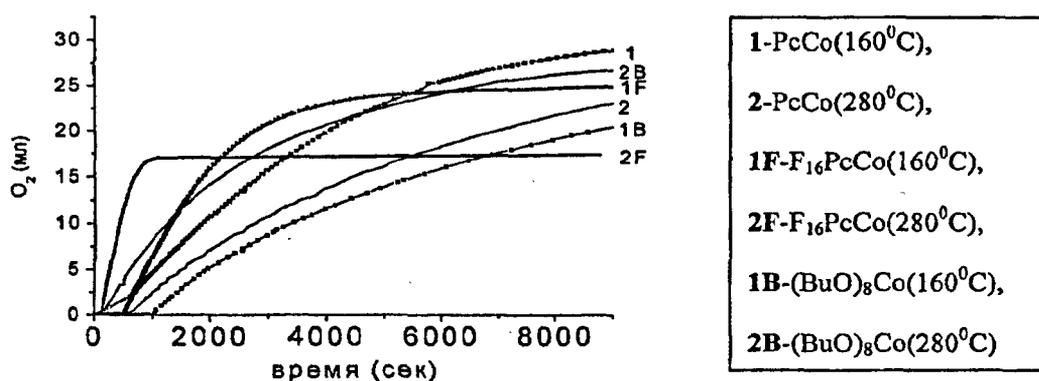


Рис 11. Каталитические кривые окисления сульфида натрия в присутствии фталоцианинов кобальта на SiO_2 , полученные при разных температурах.

Известно, что в процессе каталитического и фотокаталитического окисления фталоцианины могут разрушаться. Для образцов стабильность определялась электронной спектроскопией до и после окисления сульфида. Во всех случаях образцы проявляли хорошую стабильность, разложение составляет лишь ~1-3%. Образцы использовались в катализе по 5 раз, начальная скорость реакции уменьшалась лишь на 5%.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакционная способность металлоценов с замещенными фталонитрилами в расплаве и на поверхности оксидных порошков. Выявлены следующие закономерности.

- Ряд реакционной способности металлоценов Cr_2M в реакциях с фталонитрилом совпадает с рядом возрастания их восстановительной активности $\text{Cr}_2\text{Fe} < \text{Cr}_2\text{Ni} < \text{Cr}_2\text{Co}$.
- Фталонитрил реагирует с металлоценами типа Cr_2MCl_2 с замещением циклопентаденильных колец. *МЕТАЛЛОЦЕНА*
- Реакционная способность фталонитрилов увеличивается ряду: фталонитрил с донорными заместителями (DBPN) < незамещенный фталонитрил (PN) < фталонитрил с акцепторными заместителями (TFPN).

2. Показано, что природа поверхности оксида сильно влияет на формирование фталоцианинов.

- Реакции на поверхности диоксида кремния приводят к образованию фталоцианинов соответствующих металлов, в то время как реакции в расплаве проходят при более высоких температурах и не всегда приводят к получению ожидаемых фталоцианинов.
- Оксид алюминия подавляет макроциклизацию динитрила во фталоцианин, вызывая образование полимерных побочных продуктов - полиизоиндоленинов.
- На пентаоксиде ванадия происходит интеркаляция металлоценов в структуру пентаоксида ванадия с образованием соединений $\text{V}_2\text{O}_5(\text{FcH})_{0,15}$ и $\text{V}_2\text{O}_5(\text{Cr}_2\text{Co})_{0,22}$.

3. Исследована каталитическая активность полученных систем.

- Показано, что фталоцианин кобальта и фталоцианин ванадила, полученные на пентаоксиде ванадия, обладают каталитической активностью в окислении сульфида натрия до тиосульфата.

- Образцы, полученные из кобальтоцена на SiO_2 , устойчивы и проявляют высокий каталитический эффект. Начальная скорость реакции окисления сульфида натрия уменьшается в ряду $\text{F}_{16}\text{PcCo} > \text{PcCo} > (\text{BuO})_8\text{PcCo}$. Перфторированный фталоцианин кобальта F_{16}PcCo на SiO_2 , полученный при высокой температуре, имеет высокую начальную скорость окисления сульфида до тиосульфата, сравнимую со скоростями, которые проявляют водорастворимые фталоцианины.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Wöhrle D., Suvorova O, Gerdes R, Bartels O, Lapok L, Bazyakina N, Makarov S, Slodek A. Efficient oxidation and photooxidation of sulfur compounds and phenols by immobilized phthalocyanines // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. – 2002. – V. – 3. - P. 30-46.
2. Wöhrle D., Pomogailo A.D., Suvorova O.N., Tsaryva O., Dzardimalieva G., Bazyakina N. Macromolecular Metal Complexes in Nature and laboratory: a survey through the fields // Macromolecular Symposium. – 2003. – V. 204. - P. 1-12.
3. Wöhrle D., Suvorova O, Gerdes R, Bartels O, Lapok L, Bazyakina N, Makarov S, Slodek A. Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocalysts // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004. – V. 8. - P. 1020-1041.
4. Wöhrle D., Bazyakina N., Suvorova O., Makarov S., Kutureva V., Schupak E., Schnurpfeil G. Phthalocyanine coatings on silica and zinc oxide. Synthesis and their activities in the oxidation of sulfide. // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2004. – V. 8. - P.1390-1401.
5. Суворова О.Н., Верле Д., Базякина Н.Л., Кутырева В.В., Макаров С.Г., Щупак Е.А. Реакции ферроцена на поверхности оксидных порошков // ЖОХ. – 2006 - Т. 76. – Вып. 4. - С. 684-688.
6. Bazyakina N.L., Domrachev G.A., Wöhrle D., Suvorova O.N., Trombach N. Organometallic compounds in the processes of thin films of metal-organic complexes formation. // XXI Polish-German Colloquium on Organometallic Chemistry // Abstracts- Dadaj Polish – 1998. - P. 3.
7. Suvorova O.N., Wöhrle D., Kutureva V.V., Schupak E.A., Schnurpfeil G., Bazyakina N.L., Makarov S.G // Oxides as a surface of organometallic reaction. //

- Тезисы докладов международной конференции "Order, disorder and properties of oxides." Сочи – 2001. - P.30.
8. Kutureva V.V., Schupak E.A., Bazyakina N.L., Suvorova O.N., Makarov S.G., Wöhrle D., Domrachev G.A., Altshuller A. Reaction of metallocenes on the surface of inorganic oxides. Тезисы докладов Международной конференции "New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21th century"- 2002. – P. 91.
 9. Bazyakina N.L., Suvorova O.N., Wöhrle D., Makarov S.G., Vasilevskaya I.L., Kutureva V.V., Schupak E.A.// Catalytic and photocatalytic activities of phthalocyanines on inorganic carriers. Тезисы докладов Международной конференции "New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21th century".- 2002. - P 6.
 10. Schupak E.A., Wöhrle D., Suvorova O.N., Bazyakina N.L., Kirilov A.I.// Phthalocyanines on and inerior of molebdenium disulfide. Тезисы докладов Международной конференции "New approaches in coordination and organometallic chemistry. Look from 21th centure".- 2002. - P. 151.
 11. Wöhrle D., Suvorova O.N., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Bazyakina N.L., Makarov S.G., Slodek A.// Macromolecular Metal Complexes in Nature and laboratory. A survey through the field and new monograph. // Тезисы докладов 10-ИЮПАК Международного симпозиума "Macromolecule-Metal-Complexes. MMC-10", Москва. – 2003. - С. 23.
 12. Suvorova O.N., Titov A., Kutureva V.V., Makarov S.G., Bazyakina N.L.// Reactivity of metallocenes intercalated into layered inorganic materials.// Тезисы докладов Интернационального симпозиума посвященного памяти М.Вольпина. "Modern tends in organometallic and catalytic chemistry." Москва.- 2003. - С. 219.
 13. Bazyakina N.L., Wöhrle D., Suvorova O.N., Makarov S.G., Maksimova K.N.// Phthalocyanine coatings on the surface of silica and zinc oxide.// VI-Разуваевские чтения "From molecules towards materials." Нижний Новгород. – 2005. – P. 9.

Тираж 100 экз. Объем 1 п.л. Заказ 252
Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия
603107, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 97
Типография НГСХА

