

На правах рукописи



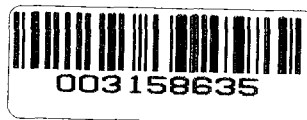
Пимков Игорь Владимирович

**ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА ПОРФИРАЗИНОВЫМИ
КАТАЛИЗАТОРАМИ, ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

02 00 03 – Органическая химия

02 00 04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иваново - 2007

Работа выполнена на кафедре органической химии в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Голубчиков Олег Александрович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Мамардашвили Нугзар Жораевич

кандидат химических наук, ст н с
Валиотти Александр Борисович

Ведущая организация

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им М В Ломоносова

Защита состоится «22» октября 2007г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212 063 01 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, д 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу 153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, д 10

Автореферат разослан «21» сентября 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хелвина О Г

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одним из основных методов очистки нефти и нефтепродуктов от серосодержащих соединений является их каталитическое окисление кислородом воздуха на комплексах фталоцианина, гетерогенизированных на углеродных носителях. До последнего времени основное внимание было приковано к изучению взаимосвязи каталитической активности и структуры макроциклических соединений. Значительно меньше исследовано влияние природы носителя на свойства гетерогенных катализаторов. На наш взгляд, альтернативой дорогим углеродным носителям могут быть химически и механически стабильные нетканые полипропиленовые материалы.

Совершенствование процессов сероочистки имеет чрезвычайно важное экологическое и экономическое значение. В связи с этим разработка новых гетерогенных систем каталитического окисления соединений серы является актуальной задачей.

Цель работы – разработка гетерогенных катализаторов окисления органических производных серы на основе кобальтовых комплексов фталоцианинов и порфиразинов, иммобилизованных на поверхности нетканых полипропиленовых материалов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза несимметричных порфиразинов и их кобальтовых комплексов.

Разработаны методы поверхностной активации полипропилена. Установлена природа функциональных групп, формирующихся на поверхности полипропилена при различных видах обработки.

Разработаны методы иммобилизации фталоцианинов и порфиразинов на поверхности волокон нетканого полипропиленового материала.

Установлена взаимосвязь структуры и способа иммобилизации фталоцианинов и порфиразинов с их каталитической активностью в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха в щелочных растворах.

Разработан новый способ спектрофотометрического анализа, который позволяет регистрировать электронные спектры поглощения дисперсных окрашенных материалов методом пропускания.

Практическая значимость. Разработаны гетерогенные катализаторы окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха в щелочных растворах.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на V конф. «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2004 г.), IV международной конф. по порфиринам и фталоцианинам (New Orleans, USA, 2004), VI конф. по химии порфиринов и родственных соединений (С-Петербург, 2005 г.), VIII конф. по органической химии (Казань, 2005 г.), II конф. по современным проблемам науки о полимерах (С-Петербург, 2006 г.), III конф. «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006 г.), XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2006), IV всероссийская Каргинская конф. «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007 г.), III конф. по

современным проблемам науки о полимерах (С-Петербург, 2007 г.), 21-й международный конгресс по гетероциклической химии (Sydney, Australia, 2007), V китайско-российский-корейский симпозиум по химии и технологии новых материалов (Иваново, 2007)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей, 1 патент, тезисы 10 докладов

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (172 наименований) Материалы работы изложены на 137 страницах машинописного текста и содержат 15 таблиц, 35 рисунков и 10 схем

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определена научная новизна и сформулирована цель работы

1. Литературный обзор

Глава состоит из трех разделов В первом рассмотрены способы получения и модификации фталоцианинов и порфиразинов В следующем разделе проанализированы факторы влияющие на каталитические свойства металлопорфиринов и их аналогов, а также рассмотрены различные методы гетерогенизации металлокомплексов В последнем разделе приведены данные по свойствам и методам модификации полипропилена.

На основании литературных данных обоснован выбор активной части катализатора, подходы к методам активации поверхности полипропилена и его последующей модификации

2. Экспериментальная часть

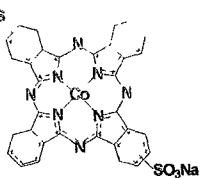
В главе приводятся методики получения и характеристики изучаемых кобальтовых комплексов фталоцианинов и порфиразинов Приведены методы проведения активации полипропилена Показаны методы нанесения металлокомплексов на поверхность волокон нетканого полипропиленового материала Представлены методы анализа состояния и содержания металлокомплекса на поверхности волокон нетканого полипропилена Излагаются методические особенности кинетических экспериментов по анализу активности разработанных каталитических систем Кинетические эксперименты проводили на модельной реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК), которое по ДТК подчиняется кинетическому уравнению первого порядка Окисление проводили в стеклянном реакторе емкостью 650 мл при барботировании кислорода воздуха и pH=7,6 Гетерогенный катализатор массой 10 г помещали в специальный контейнер снабженный насосом производительностью 600 л/ч Температура реакции $293 \pm 0,1$ К Скорость тока воздуха составляла 2 л/мин За ходом реакции окисления наблюдали по изменению концентрации ДТК, которую определяли спектрофотометрическим методом

Объекты исследования

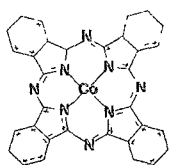
Носители - геотекстильный нетканый полипропиленовый материал (ГПП) плотностью 200 и 400 г/м²

Активные компоненты катализатора

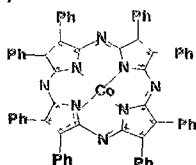
Na₂O₃S



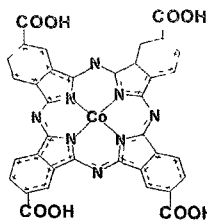
Натриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта CoPc(SO₃Na)₂



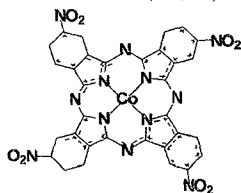
Фталоцианин кобальта CoPc



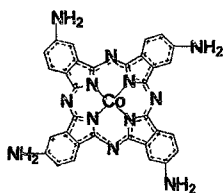
Октафенилпорфиразин кобальта CoPzPh₈



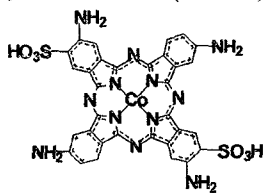
Тетракарбокситфалоцианин кобальта CoPc(4-COOH)₄



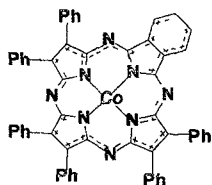
Тетранитрофталоцианин кобальта CoPc(4-NO₂)₄



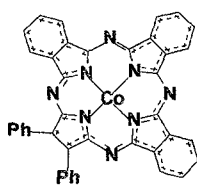
Тетраминофталоцианин кобальта CoPc(4-NH₂)₄



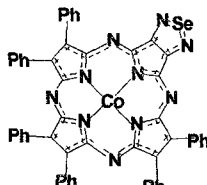
Дисульфокислота тетраминофталоцианина кобальта CoPc(4-NH₂)₄(SO₃H)₂



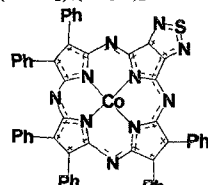
Бензогексафенилпорфиразин кобальта CoBzPzPh₆



Трибензодифенилпорфиразин кобальта CoBz₂PzPh₂



Селенадиазолгексафенилпорфиразин кобальта Co(SeN₂)PzPh₆



Тиадиазолгексафенилпорфиразин кобальта Co(SN₂)PzPh₆

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез кобальтовых комплексов фталоцианинов и порфиразинов

Анализ литературных данных показал, что в качестве катализаторов сероочистки наибольший интерес представляют кобальтовые комплексы фталоцианинов и порфиринов. В тоже время, металлопорфиразины, в особенности несимметричные, практически не исследованы на предмет каталитической активности.

CoPc, CoPc(4-NO₂)₄ и CoPzPh₈ синтезировали из соответствующих динирилов и ацетата кобальта темплагной конденсацией по известным методикам. Восстановлением CoPc(4-NO₂)₄ под действием Na₂S синтезировали CoPc(4-NH₂)₄. Сульфированием CoPc(4-NH₂)₄ в олеуме получили CoPc(4-NH₂)₄(SO₃H)₂. Для синтеза аннелированных β-гексафенилпорфиразинов про-

водили перекрестную гемплазную циклоконденсацию в условиях 4 - 7 кратного избытка дифенилфумародинитрила (DFFN) по отношению к 3,4-динитрилам 1,2,5-иаа- (SDDN) или селенадиазола (SeDDN), либо к фталонитрилу (PDN) в присутствии бутилата магния в бутаноле (суммарный выход Mg-порфиразинов составлял 90 - 95 %) Магниевые комплексы разлагали трифторуксусной кислотой (выход 90 %) Выход моноанелированных порфиразинов при 4-кратном избытке дифенилфумародинитрила составлял 3 - 4 %, при 7-кратном избытке – 4,7 % Низкий выход моноанелированных порфиразинов в основном связан с различием реакционной способности динитрилов

Методом РМЗ оценена поляризация связи CN в динитрилах Согласно расчетам большей реакционной способностью, по сравнению с PDN и DFFN должны обладать SeDDN и SDDN, так как в них связь CN поляризована сильнее, а на атомах азота наблюдается дефицит электронов Кроме того, DFFN находится в *транс*-конфигурации, что существенно снижает его реакционную способность Поэтому, в процессе циклотетрамеризации динитрилы SeDDN, SDDN, PDN расходуются на самоконденсацию быстрее, чем на реакцию с DFFN, который затем образует симметричный октафенилпорфиразин (выход 70 – 80 %) Лиганды в чистом виде выделяли хроматографически на Al_2O_3 в ДХМ Затем с ними проводили реакцию комплексообразования с ацетатом кобальта в среде пиридина (выход 90 – 95 %) Кобальтовые комплексы несимметричных β -фенилзамещенных бензопорфиразинов также были получены прямым сплавлением дифенилфумародинитрила и фталонитрила в соотношении 4,3:1 Смесь комплексов разделяли хроматографически Чистоту и индивидуальность всех полученных соединений контролировали по данным элементного анализа, ЭСП и 1H ЯМР-спектроскопии

Сопоставление ЭСП (табл 1) полученных лигандов выявило, что расширение хромофора с 26 π -электронов у октафенилпорфиразина до 30 у моноанелированных порфиразинов ведет к расщеплению Q -полосы Это происходит за счет гипсохромного сдвига компонент Q_2 и bathохромного сдвига Q_1 При аннелировании максимум полосы *Soret* смещается гипсохромно На качественном уровне сдвиги максимумов объясняются с позиции теории возмущений При переходе от лигандов к Co-комплексам наблюдается уменьшение расщепления и гипсохромный сдвиг Q -полос, связанное с образованием координационных связей с Co и, как следствие, вырождением электронных уровней и повышением симметрии π -электронной системы молекул

Таблица 1 ЭСП порфиразинов и их Co комплексов Растворитель ДХМ λ_{max} , нм

Соединение	<i>Soret</i>	Q_2	Q_1	Соединение	<i>Soret</i>	Q_2	Q_1
H_2PzPh_8	357	599	664	$CoPzPh_8$	358	-	617
$H_2(SeN_2)PzPh_6$	351	574	693	$Co(SeN_2)PzPh_6$	353	598	662
$H_2(SN_2)PzPh_6$	353	574	679	$Co(SN_2)PzPh_6$	350	608	653
$H_2BzPzPh_6$	353	588	691	$CoBzPzPh_6$	344	636	663
$H_2Bz_3PzPh_2$	345	603	695	$CoBz_3PzPh_2$	338	637	680

3.2. Активация полипропилена

Из-за лимической инертности полипропилена его модификация, практически, любыми соединениями требует предварительной активации Под

активацией понимается обработка полипропилена теми или иными реагентами с целью возникновения на поверхности ПП химически активных функциональных группировок

Для активации ПП (ППШ и пленки) его подвергали воздействию плазменно-растворной системы, H_2O_2 , пероксокарбоната натрия, $NaBrO$, хромовой смеси, HNO_3 , хлора и брома с последующим гидролизом связей углерод-галоген водным раствором щелочи. Анализ результатов активации полипропилена вели с помощью метода ИК МНПВО-спектроскопии (рис 1)

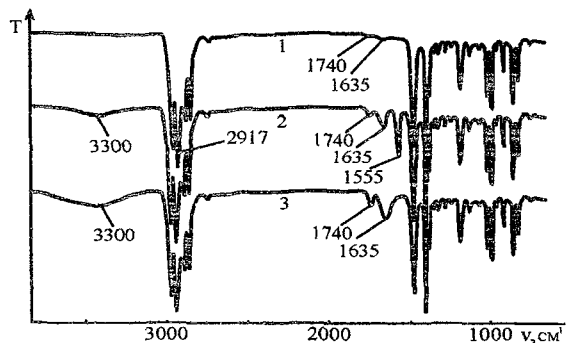


Рис 1 ИК МНПВО-спектры 1 – исходная полипропиленовая пленка, 2 – пленка активированная в HNO_3 , 3 – пленка, активированная в $NaBrO$

В результате практически всех видов обработки на поверхности ГПП появляются кислородсодержащие группировки. В области 3330 см^{-1} идентифицирована полоса, соответствующая валентным колебаниям водородно-связанных OH -групп. Полоса в области 1740 см^{-1} соответствует колебаниям карбонильной группы. В области 1635 см^{-1} присутствует несколько размытая полоса средней интенсивности. Увеличение интенсивности этой полосы при окислительной обработке дает основания идентифицировать ее как валентные колебания связи $C=O$, максимум которых при образовании внутримолекулярной водородной связи с OH -группами может сдвигаться на $50 - 60\text{ см}^{-1}$. Полоса 1555 см^{-1} , возникающая при нитровании, однозначно соотносится с колебаниями группы NO_2 . При любых использованных нами способах обработки увеличение их продолжительности ведет к росту интенсивности полос поглощения, соответствующих кислородсодержащим группировкам.

Об эффективности метода судили по приведенной высоте пика анализируемой функциональной группы и данным физико-механических испытаний (табл 2). Приведенная высота пика равна $(T_i/T_{2917}) 100$, где T_i – пропускание при определяемом волновом числе, T_{2917} – при волновом числе 2917 см^{-1} . Этот максимум выбран в связи с тем, что его интенсивность наименее подвержена изменениям при всех видах обработки полипропиленовых материалов.

Из данных приведенных в табл 2 видно, что среди всех методов обработки выделяется активация в пероксокарбонате натрия, при этом на поверхности образуется наибольшее количество карбоксильных групп и не происходит существенного изменения физико-механических свойств. Также мож-

но выделить активацию галогенированием. При этом виде обработки образуется относительно большое количество ОН-групп и ГПП хорошо сохраняет свою форму.

Таблица 2. Приведенная высота пиков в спектрах ИК-МНПВО и результаты физико-механических испытаний в зависимости от способа активации ГПП. Время обработки 45 мин

Способ обработки	Максимум в ИК-спектре, см ⁻¹			Физико-механические характеристики	
	3300	1740	1635	Рабочая нагрузка при разрыве, Н	Удлинение при разрыве, мм
без обработки	0,5	1,3	1,8	8,0 ± 0,6	47 ± 5
в глазенно-растворной системе	2	2,9	3	8,3 ± 0,7	47 ± 4
H ₂ O ₂	5,6		5,7	8,4 ± 0,5	45 ± 4
пероксикарбонат натрия	26,3	слабая	36,2	6 ± 1	34 ± 3
NaBrO	10,0	32,0	11,0	4 ± 1	20 ± 8
хромовая смесь	8,5	7	8,78	-	-
HNO ₃	12,0	12,0	13,6	7 ± 2	32 ± 5
Cl ₂ в CCl ₄ с последующей обработкой в NaOH	22,5	5,0	11	3,0 ± 0,5	20 ± 4

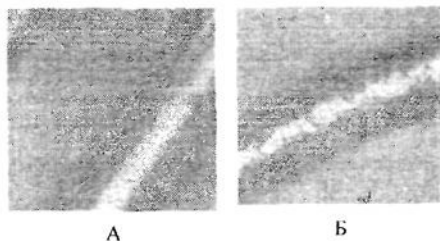


Рис. 2. Микрофотография волокна ГПП: А - до обработки, Б - после обработки в NaBrO в течение 45 мин

Изменение рельефа поверхности волокон полипропиленового материала контролировали по микрофотографиям. Эксперименты показали, что в результате практически всех химических обработок, поверхность становится более шероховатой (рис. 2). Это объясняет снижения физико-механических характеристик полипропиленовых материалов при окислительной активации.

3.3. Спектрофотометрическое исследование дисперсных окрашенных материалов

Нами разработан способ, позволяющий исследовать полипропиленовые и другие окрашенные дисперсные материалы спектрофотометрическим методом пропускания. Идея способа состоит в том, что для подавления светорассеяния дисперсный материал помещают в специально подобранный растворитель, показатель преломления которого максимально соответствует дисперсному материалу.

Из образцов ГПП, помещенных в соответствующий растворитель или смесь растворителей, механическим встряхиванием тщательно удаляли пузырьки воздуха, увеличивающие светорассеяние. В кювету сравнения заливали тот же растворитель, что и в исследуемую кювету. На рис. 3 показаны элексионные спектры поглощения образца ГПП толщиной 4 мм, помещенного в кювету, залитую тем или иным растворителем, и зависимость оптической плотности полученных дисперсных систем от показателя преломления растворителя.

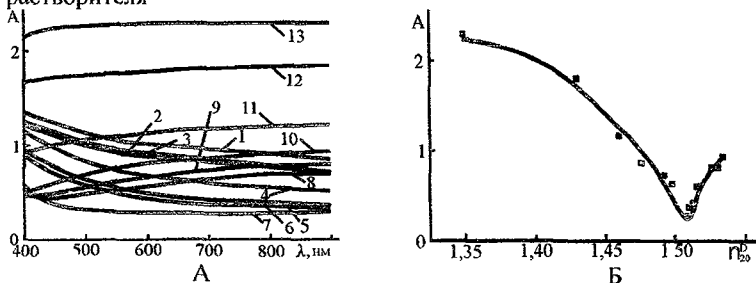


Рис. 3 А – ЭСП дисперсной системы ГПП – растворитель, Б – зависимость оптической плотности дисперсной системы от показателя преломления растворителя при 700 нм. Растворитель – смесь бензилового и метилового спиртов с показателем преломления 1) 1,534, 2) 1,53, 3) 1,520, 4) 1,516, 5) 1,513, 6) 1,51, 7) 1,508, 8) 1,504, 9) 1,502, 10) 1,498, 11) 1,492, 12) 1,476, 13) 1,46, 14) 1,43, 15) 1,35

Минимум светорассеяния ($A = 0,39$) приходится на смесь метанол-бензиловый спирт с $n_D^{20} = 1,51$. Аналогичные данные получены и при использовании индивидуальных растворителей (*o*-ксилол $n_D^{20} = 1,505$). При минимальных значениях светорассеяния ГПП становится практически прозрачным.

По аналогичной методике исследованы силикагель ($A_{\min} = 0,085$ при $n_D^{20} = 1,445$), фильтровальная бумага ($A_{\min} = 0,4$ при $n_D^{20} = 1,555$) и хлопчатобумажная ткань ($A_{\min} = 0,75$ при $n_D^{20} = 1,555$). Высокие значения A_{\min} для хлопчатобумажной ткани и фильтровальной бумаги можно объяснить тем, что эти дисперсные материалы неоднородны по степени кристалличности и плотности, или образованы микрокристаллами, у которых показатели преломления вдоль разных кристаллографических осей значительно отличаются. Однако остаточное светорассеяние материалов не приводит к серьезным погрешностям при регистрации спектров соединений. Этот метод позволяет оценивать состояние и количество красителя на поверхности различных дисперсных материалов.

3.4. Гетерогенные кагализаторы, полученные методом адсорбции фталоцианинов из водных растворов

Разработанный нами способ иммобилизации фталоцианиновых соединений на полипропилене подобен процессу крашения прямыми красителями. На процесс иммобилизации сильное влияние оказывают концентрация электролита и концентрация фталоцианина (таблица 3)

Таблица 3 Зависимость поверхностной концентрации $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ на ГПП от состава раствора ($c_{\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2} \cdot 10^6$ моль/г ГПП)

Образцы	Концентрация NaCl (г/л), $c_{\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2} = 2,31$ г/л						
	0	5	50	100	150	300	350
Исходный материал	0,076	0,52	2,27	4,92	7,61	7,64	7,71
Материал, активированный H_2O_2	0,38	0,71	2,76	5,26	7,78	7,84	7,84
Образцы	Концентрация $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ (г/л), $c_{\text{NaCl}} = 150$ г/л						
	0,0924	0,231	0,462	1,115	2,31	4,62	
исходный материал	0,32	2,31	3,86	6,56	7,61	7,72	
активированный H_2O_2	0,55	2,98	4,3	6,89	7,78	7,84	
активированный HNO_3	0,61	3,01	4,84	6,93	7,80	7,84	
активированный NaBrO	0,89	3,26	5,6	7,00	7,90	7,96	
активированный пероксикарбонатом Na	0,97	3,47	6,34	7,11	7,95	8,03	

Иммобилизацию проводили при температуре кипения раствора с последующим охлаждением. Сильное влияние электролита на иммобилизацию можно объяснить способностью $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ к «высаливанию». При этом $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ фиксируется на волокне в основном за счет образования водородных связей с кислородсодержащими группами и дисперсионных взаимодействий. Состояние на поверхности полипропилена оценивали по разработанному нами способу спектрофотометрического анализа. Из данных рис. 3 видно, что при небольших поверхностных концентрациях фталоцианин находится в основном в монодисперсной форме, а при увеличении концентрации степень ассоциации его значительно увеличивается.

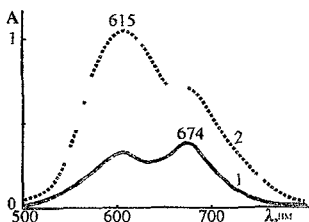


Рис. 4 Зависимость ЭСП $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ от его поверхностной концентрации на ГПП толщиной 4 мм, смоченном *o*-ксилолом 1 – $0,54 \cdot 10^6$, 2 – $7,83 \cdot 10^6$ моль/г ГПП

генного окисления ДТК. При концентрации $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л $k_{\text{эф}} = (18,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. К сожалению, полученная система из-за вымывания активной части обладает низкой устойчивостью в условиях катализа. Через 80 часов работы на поверхности не активированного полипропилена остается около 15 % активной части катализатора, и около 25 % на поверхности активированного. При этом такие материалы полностью теряют свои каталитические свойства. Это свидетельствует о том, что часть фталоцианина иммобилизованного на полипропилене находится в закрытых порах, что делает невозможным доступ окисляемого субстрата к активной части катализатора.

Иммобилизация $\text{CoPc}(4\text{-NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ на ГПП проходит также как для $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$. Для $\text{CoPc}(\text{COOH})_4$ иммобилизация проходит значительно хуже, очевидно, из-за менее прочных связей с поверхностью полипропилена и меньшей способности к «высаливанию». Из-за неустойчивости таких систем опыты по катализу с $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ и $\text{CoPc}(\text{COOH})_4$ не проводились.

3.5. Гетерогенные катализаторы полученные методом кристаллизации водонерастворимых фталоцианинов и порфиразинов на нетканом полипропиленовом материале

Нетканый полипропиленовый материал помещали в раствор фталоцианина или порфиразина в ДМФА или пиридине, затем образец переносили в воду, где происходит удаление растворителя и кристаллизация кобальтового комплекса. Изменяя количество погружений, а также концентрацию комплекса в органическом растворе, можно регулировать поверхностную концентрацию активной части катализатора на полипропилене. Комплексы осаждаются на волокне в виде небольших «островков» размером от 0,5 до 8 мкм, в зависимости от поверхностной концентрации. После кристаллизации CoPc удельная поверхность полипропиленового материала уменьшаются с 3,84 до 1,91 м²/г для не активированного и с 5,11 до 2,48 м²/г для активированного в NaBrO ГПП. Этот факт говорит о том, что закрепление кристаллов кобальтовых комплексов происходит в дефектах поверхности волокна.

Основываясь на данных табл. 4 можно построить следующие ряды активности катализаторов



Таблица 4. Зависимость эффективных констант скорости реакции окисления ДТК от концентрации катализатора на поверхности ГПП, $T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} = 7,6$

Комплекс	$C_{\text{клт}} \cdot 10^{-5}$, моль/г ГПП	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5$, с ⁻¹	Комплекс	$C_{\text{клт}} \cdot 10^5$, моль/г ГПП	$k_{\text{эф}} \cdot 10^{-5}$, с ⁻¹
CoPc	0,35	0,3 ± 0,2	CoPzPh ₈	0,6	1,2 ± 0,3
	2,4	3,3 ± 0,4		1,0	2,0 ± 0,3
	8,7	5,5 ± 0,3		2,3	4,7 ± 0,3
CoPc(4-NO ₂) ₄	0,8	1,0 ± 0,3	CoBzPzPh ₆	0,5	1,2 ± 0,4
	1,8	2,3 ± 0,3		1,0	2,3 ± 0,3
	6,6	4,3 ± 0,5		2,1	3,8 ± 0,3
CoPc(4-NH ₂) ₄	0,9	2,1 ± 0,3	CoBz ₃ PzPh ₂	1,5	2,7 ± 0,2
	2,2	6,5 ± 0,2		3,2	4,2 ± 0,3
	4,5	8,0 ± 0,5	Co(SN ₂)PzPh ₆	1,4	2,7 ± 0,3
Co(SeN ₂)PzPh ₆	1,1	1,8 ± 0,4		2,6	3,5 ± 0,3
	2,2	3,0 ± 0,3			

Строение макроциклического лиганда существенно сказывается на активности катализатора. Введение электронодонорной группы NH₂ увели-

чивает, а электроноакцепторной NO_2 снижает катализическую активность, которая также снижается под действием сконденсированных фрагментов бензола, триадиазола и селенадиазола

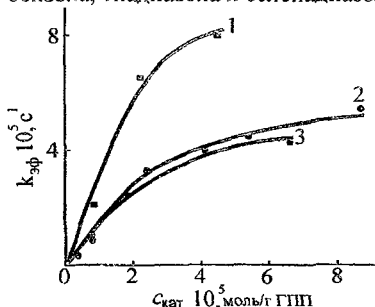


Рис 5 Зависимость $k_{\text{эф}}$ от концентрации катализатора на поверхности ГПП 1 — $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$, 2 — CoPc , 3 — $\text{CoPc}(\text{NO}_2)_4$

600 час катализатор с большой поверхностной концентрацией $(5 - 7) \cdot 10^{-5}$ моль/г ГПП теряет до 40 % активной части. При низкой поверхностной концентрации $(2 - 4) \cdot 10^{-5}$ моль/г ГПП потери составляют менее 20 %. Исключение — $\text{Co}(\text{SeN}_2)\text{PzPh}_6$, потери которого составляют 90 – 95 % из-за реакции раскрытия селенадиазольного цикла. При этом катализическая активность в процессе работы меняется пропорционально поверхностной концентрации катализатора. Очевидно, потери активной части происходят из-за окислительного разрушения катализатора и из-за отсутствия его химической связи с поверхностью полипропилена. Предварительная химическая активация ГПП снижает потери кобальтовых комплексов во время испытаний на устойчивость на 40 – 50 %

3.6. Гетерогенные катализаторы полученные ковалентным закреплением фталоцианинов на полипропиленовом материале

Получение гетерогенных катализаторов с ковалентно закрепленной активной частью основано на принципах активного крашения. Для этого использо-

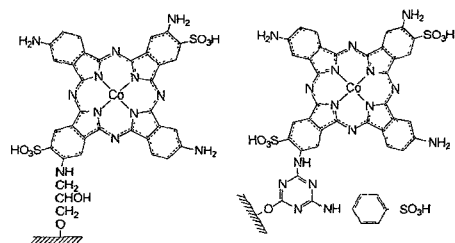


Рис 6 $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, закрепленный на поверхности ГПП посредством спейсеров на основе эпихлоргидрина и цианурхлорида

Из рис 5 следует, что с ростом поверхностной концентрации зависимость $k_{\text{эф}}$ от $c_{\text{кат}}$ выходит на плато. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации комплекса на поверхности волокна происходит не только увеличение площади «островков», но и увеличивается их высота, что делает часть катализатора недоступной для окисляемого субстрата.

Исследование устойчивости полученных систем в условиях катализа показало, что при работе в течение

600 час катализатор с большой поверхностной концентрацией $(5 - 7) \cdot 10^{-5}$ моль/г ГПП теряет до 40 % активной части. При низкой поверхностной концентрации $(2 - 4) \cdot 10^{-5}$ моль/г ГПП потери составляют менее 20 %. Исключение — $\text{Co}(\text{SeN}_2)\text{PzPh}_6$, потери которого составляют 90 – 95 % из-за реакции раскрытия селенадиазольного цикла. При этом катализическая активность в процессе работы меняется пропорционально поверхностной концентрации катализатора. Очевидно, потери активной части происходят из-за окислительного разрушения катализатора и из-за отсутствия его химической связи с поверхностью полипропилена. Предварительная химическая активация ГПП снижает потери кобальтовых комплексов во время испытаний на устойчивость на 40 – 50 %

зовали $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, а также цианурхлорид и эпихлоргидрин (рис 6). На первой стадии получали активный краситель, в раствор которого погружали активированный тем или иным способом ГПП. К раствору добавляли электролит для улучшения адсорбции красителя. Реакцию в обоих случаях проводили в щелочной среде. Затем с помощью нагревания инициирова-

и ковалентную прививку и проводили отмывку материала от не прореагировавшего красителя. Доказательством наличия ковалентной связи в полученных нами материалах является невозможность смыть каким-либо растворителем иммобилизованный катализатор. Так как никакими растворителями смыть фталоцианин с поверхности полипропилена не удалось, для количественного определения содержания активной части катализатора использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (фталоцианиновый макроцикл разлагали HNO_3 , а освободившийся ион кобальта подвергали анализу).

Метод активации полипропилена оказывает незначительное влияние на количество привитого фталоцианина. Большее значение имеет способ иммобилизации. При переходе от цианурхлорида к эпихлоргидрину наблюдается двукратное увеличение концентрации фталоцианина на ГПП от $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г ГПП (рис 7). Этот факт связан с тем, что цианурхлорид может взаимодействовать только со спиртовыми OH-группами, а эпихлоргидрин и со спиртовыми, и с карбоксильными группами.

Из данных рис 7 следует, что $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ при обоих способах иммобилизации на ГПП находится в основном в монодисперсной форме. Полученные системы отличаются высокой устойчивостью. В условиях катализа в течение 600 час работы теряется менее 8 % активной части катализатора. Активность полученных гетерогенных систем оказалась ниже ожидаемой. При гомогенном окислении ДТК при концентрации $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, равной $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л $k_{\text{эф}}$ составила $(22,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, при концентрации $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л $k_{\text{эф}} = (30,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Для $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, иммобилизованного на полипропилена с помощью цианурхлорида, при концентрации $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г ГПП, $k_{\text{эф}} = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а для $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, иммобилизованного с помощью эпихлоргидрина, при концентрации $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/г ГПП, $k_{\text{эф}} = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Этот факт можно объяснить неизбежным уменьшением числа активных центров при переходе от гомогенного к гетерогенному катализатору.

Важно, что константы скорости окисления ДТК для гетерогенных катализаторов остаются неизменными в пределах погрешности определения. После 600 час работы катализатора, полученного иммобилизацией с помощью цианурхлорида, $k_{\text{эф}} = (0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, катализатора, полученного иммобилизацией с помощью эпихлоргидрина, $k_{\text{эф}} = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Это говорит о перспективности использования данного метода получения гетерогенных катализаторов.

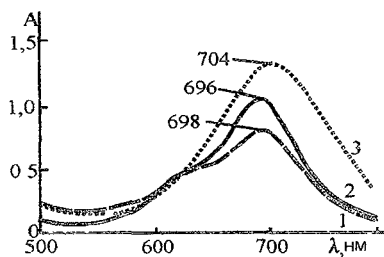


Рис 7 ЭСП $\text{CoPc}(4\text{-NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, иммобилизованного на ГПП толщиной 8 мм 1 – с помощью цианурхлорида, 3 – с помощью эпихлоргидрина, 2 – в 5% водном растворе NaOH

Выводы

- 1 Разработаны методики синтеза и установлено строение бензогексафенилпорфиразина трибензодифенилпорфиразина, селенадиазоли гексафенилпорфиразина, гиадиазолгексафенилпорфиразина и их кобальтовых комплексов На основании квантово-химических расчетов интерпретированы ЭСП порфиразинов и их кобальтовых комплексов
- 2 Разработаны методики поверхностной активации полипропиленовых нетканых материалов химическими и плазменно-растворным методами Определена природа функциональных групп, формирующихся на поверхности полипропилена при различных видах обработки Установлено, что наиболее эффективным методом активации является поверхностное окисление полипропилена пероксокарбонатом натрия
- 3 Разработаны методы иммобилизации кобальтовых комплексов фталоцианинов и порфиразинов на поверхности нетканого полипропилена Установлено, что водорастворимые $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ и $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ на поверхности ГПП, существуют в виде смеси мономерной и ассоциированной форм, при поверхностной концентрации $c < 10^{-6}$ моль/г ГПП доминирует мономерная форма, при $c > 10^{-6}$ – ассоциированная Нерастворимые в воде фталоцианины и порфиразины на поверхности ГПП образуют микрокристаллы Ковалентно привитый $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ мономерен
- 4 Фталоцианиновые и порфиразиновые комплексы кобальта, иммобилизованные на поверхности ГПП, катализируют окисления диэтилдитиокарбамата натрия кислородом воздуха При переходе от гомогенного к гетерогенному варианту процесса активность ($k_{3ф}$) катализаторов снижается в 3 – 10 раз Наибольшую активность проявляет катализатор на основе $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4$, наиболее стабилен катализатор на основе ковалентно закрепленного $\text{CoPc}(\text{NH}_2)_4(\text{SO}_3\text{H})_2$
- 5 Установлено, что светорассеяние дисперсных материалов, погруженных в раствор с определенным показателем преломления, практически, сводится к нулю На этой основе разработан новый способ спектрофотометрического анализа дисперсных окрашенных материалов, позволяющий оценивать состояние и количество красителя на поверхности различных носителей

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

- 1 Gaberkorn A A, Ivanova Y B, Molodkina O V, Donzello M, Pimkov I V, Ercolani C, Sheinin V B, Stuzhin P A Theoretical and experimental study of acid-base and coordination properties of porphyrazines with annulated 1,2,5-thiadiazole rings // J Porphyrins Phthalocyanines 2004 V 8 P 846
- 2 Голубчиков О А, Пимков И В, Луценко О Г Спектры поглощения дисперсных окрашенных материалов // Изв вузов Химия и хим технология 2006 Г 49 Вып 8 С 14 -17
- 3 Пимков И В, Луценко О Г, Голубчиков О А Особенности иммобилизации кобальтового комплекса дисульфотфалоцианина на полипропилене // Ж прикл химии 2007 Т 80 № 5 С 851-855

- 4 Пимков И В Спектрофотометрическое определение диэтилдианокарбамата натрия // Изв вузов Химия и хим технология 2007_ I 50 Вып 6 С 111-112
- 5 Golubchikov O A, Pimkov I V, Lutsenko O G, Klueva M E Modified polypropylene materials / In book Advances on Chemical Engineering and New Materials Science, Ed V V Rybkin Ivanovo 2007 P 58-60
- 6 Луценко О Г, Пимков И В, Голубчиков О А, Агеева Т А, Титов В А / Пат 2288239 РФ, МПК С 08 J 7/18, С 08 L 23/12 Способ модификации поверхности материала из полипропилена Оубл 27 11 2006 Б И № 33
- 7 Пимков И В, Стужин П А, Попкова И А Синтез и свойства 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолпорфиразинов // Тез докл V конф «Фундаментальные науки – специалисту нового века» Иваново 2004 С 82
- 8 Пимков И В, Луценко О Г Исследование иммобилизации Со-комплексов порфиринов на полипропилен // Тез докл VI конф по химии порфиринов и родственных соединений С-Петербург 2005 С 100
- 9 Луценко О Г, Пимков И В Исследование иммобилизации сульфосодержащих фталоцианинов кобальта на полипропиленовый материал // Тез докл VIII конф по органической химии Казань 2005 С 440
- 10 Пимков И В, Луценко О Г Катализаторы окисления на основе полимеров, модифицированных металлопорфиринами // Тез докл II конф по современным проблемам науки о полимерах С-Петербург 2006 Ч 1 С 75
- 11 Пимков И В, Луценко О Г, Голубчиков О А Новый метод спектрофотометрического исследования полимерных материалов // Тез докл III конф «Физико-химия процессов переработки полимеров» Иваново 2006 С 213
- 12 Пимков И В, Попкова И А, Стужин П А. Синтез кобальтовых комплексов β -фенилзамещенных моно-, ди- и трибензопорфиразинов методом сплавления // Тез. докл XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов Иваново 2006 С 82-84
- 13 Луценко О Г, Полев Д П, Пимков И В Влияние структуры фталоцианинов на их способность к иммобилизации // Тез докл XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов Иваново 2006 С 73-74
- 14 Пимков И В, Луценко О Г, Голубчиков О А Модификация структуры негканого полипропилена на основе принципов активного крашения // Тез докл «IV всеросс Каргинская конф «Наука о полимерах 21-му веку» Москва, МГУ 2007 Т 2 С 221
- 15 Пимков И В, Луценко О Г, Голубчиков О А Гетерогенные катализаторы на основ фталоцианинов и порфиразинов, иммобилизованных на нетканом полипропилене // Тез докл III конф по современным проблемам науки о полимерах С-Петербург 2007 С 95
- 16 Ul-Haq A, Pimkov I V, Kuzmitskii A V, Solovyov N K, Stuzhin P A Synthesis, spectral and acid-base properties of β -phenyl substituted 1,2,5-thia(selena)diazoloPorphyrazines influence of number and position of fused heterocycles // 21st International Congress of Heterocyclic Chemistry Australia, Sydney 2007 P 113

23

Подписано в печать 18 09 2007 Формат 60x84 1/16 Бумага писчая
Усл печ л 1,00 Уч -изд л 1,03 Тираж 80 экз Заказ 917

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г Иваново, пр Ф Энгельса, 7