

Абсалан Яхья

Комплексные соединения металлов IV В группы с некоторыми гидроксилсодержащими лигандами и их использование для синтеза наноразмерных катализаторов фотодегградации полифенолов

02.00.01– неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва–2018

Работа выполнена на кафедре общей химии факультета физико–математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Научный руководитель:

Доктор химических наук профессор

Ковальчукова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук профессор

Евтушенко Юрий Михайлович

(Учреждение Российской академии наук «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)»)

Кандидат химических наук ст.н.с.

Утенышев Андрей Николаевич

(ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН»)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ)

Защита диссертации состоится 19 июня 2018 года в 13 час. 30 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно–научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо–Маклая, д. 6.

Автореферат разослан ____ апреля 2018 года.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, кандидат химических наук, доцент

В. В. Курилкин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Уже около 100 лет соединения на основе титана(IV) активно используются в различных областях науки и техники. Наибольший интерес вызывает диоксид титана, TiO_2 , который находит применение в качестве титановых белил, пищевого красителя E171, используемого, в частности, при производстве зубных паст, фото- и электрохромных катализаторов и сенсоров.

Области применения диоксида титана и соединений на его основе можно условно разделить на «энергетические» (производство энергии) и «экологические», связанные с очисткой окружающей среды от загрязняющих компонентов химических производств различной направленности. Механизм воздействия определяется не только свойствами самого диоксида титана, но также модифицирующими материалами органического и неорганического характера, а также способностью взаимодействовать с веществами окружающей среды. Большое значение имеет также степень измельченности образца. В последние годы все больше предпочтений отдается наноразмерным катализаторам и активным частицам, свойства которых во много раз возрастают с уменьшением их размеров.

Цирконий, являясь аналогами титана, благодаря своей активности захвата тепловых нейтронов находят применение в качестве облицовки и управляющих ядерных стержней (ТВЭЛ) в ядерных реакторах. В растворах катионы этих металлов практически никогда не присутствуют в виде одноатомных ионов и не образуют типичных ионных связей. Их соединения имеют преимущественно неионный характер и в большинстве случаев являются комплексными. Способность к образованию координационных связей с кислородсодержащими лигандами (спиртами, фенолами, кислотами) приводит к адсорбции органических молекул на поверхности оксидных фаз и к их дальнейшему превращению, связанному с получением новых органических соединений или разрушению органических загрязнителей окружающей среды, в частности, моно- и полифенолов и других гидроксилсодержащих органических соединений.

В связи с вышесказанным, синтез новых комплексных соединений титана и циркония с гидроксилсодержащими органическими соединениями, изучение их устойчивости, состава, строения и термической устойчивости, оптимизация условий получения наноразмерных частиц диоксида титана и его модифицирование солями переходных металлов, а также определение их каталитической активности в реакциях фоторазложения моно- и полифенолов является актуальной проблемой.

Постановка задачи и цели исследования. Анализ литературных данных по тематике исследования позволил сформулировать цель работы, которая состоит в синтезе новых комплексных соединений титана и циркония с органическими гидроксилсодержащими лигандами, определение строения выделенных соединений с использованием совокупности независимых методов исследования; изучение процессов комплексообразования в растворах, определение оптимальных условий получения наноразмерных катализаторов на основе модифицированного диоксида титана путем разложения комплексных соединений с гидроксилсодержащими лигандами и определения активности полученных соединений в реакциях фотодegradации органических соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: а) синтезировать новые комплексные соединения и изучить их состав и строение совокупностью независимых методов анализа; б) провести теоретическое моделирование различных координационных узлов, с использованием современного пакета программ провести расчет электронных и геометрических характеристик лигандов и их комплексов; в) оптимизировать методики синтеза каталитически активного наноразмерного диоксида титана; г) провести модифицирование наноразмерного диоксида титана катионами переходных металлов; д) определить возможность использования полученных катализаторов для фотодеградациии органических фенолсодержащих соединений на примере красителя бромфенолового синего и салициловой кислоты. В работе были использованы следующие химические и физико-химические методы исследования: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопия, электронная спектроскопия, квантово-химическое моделирование (DFT/B3LYP), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, растровый электронный микроскоп, метод БЭТ, ЯМР-спектроскопия¹.

Научная новизна. По разработанным методикам выделено и изучено совокупностью методов исследования 14 новых комплексных соединений четырехвалентных титана, циркония с рядом гидроксилсодержащих органических лигандов, определены их состав и строение. Изучены процессы комплексообразования в растворах, определены состав и константы образования комплексных соединений. Проведено квантово-химическое моделирование пространственного и электронного строения органических молекул и металлокомплексов. Изучена термическая устойчивость выделенных комплексных соединений, определены оптимальные условия получения каталитически активного диоксида титана. Проведено модифицирование диоксида титана катионами переходных металлов. Показана каталитическая активность полученных катализаторов в реакциях фотодеградациии бромфенолового синего и салициловой кислоты.

Научное и практическое значение. Теоретические и экспериментальные результаты и выводы вносят вклад в координационную химию титана, циркония. Спектральные и электронные характеристики соединений могут быть включены в справочники, обзоры и монографии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных катализаторов фотодеградациии фенолов в сточных водах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 27 Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Нижний Новгород, октябрь 2017 г.), X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (г. Санкт Петербург, апрель 2017 г.), IV Международной научно-практической конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2017 г.); 8 и 9 научных конференциях студентов-иранцев в России (Санкт Петербург, 2015 г. и Екатеринбург, 2016 г.).

¹ Физико-химические исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП ФХИ РУДН и Института Бим Гостар Табан (Иран)

По теме диссертации имеется 11 опубликованных работ, из них 4 в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, содержащего 193 наименования. Она изложена на 155 страницах и включает 69 рисунков и 10 таблиц.

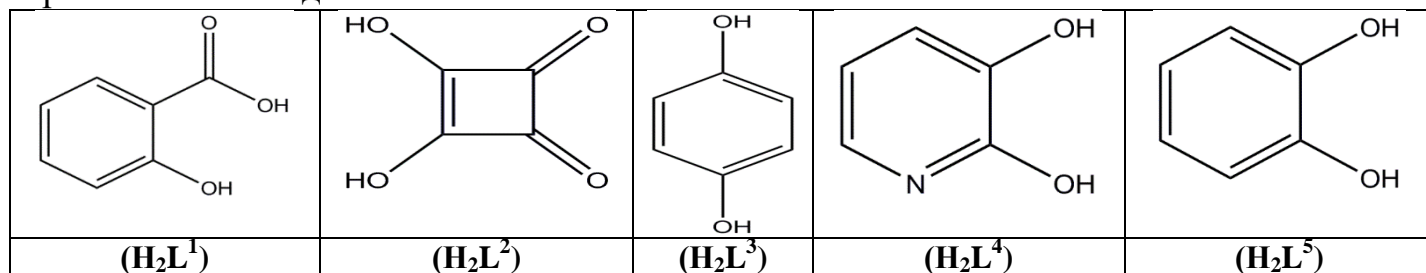
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Литературный обзор

Глава 1 диссертации содержит анализ литературных данных по комплексным соединениям титана и циркония с гидроксилсодержащими лигандами, методам получения и характеристике оксидных фаз титана(IV), их использованию в качестве фотохромных катализаторов в процессах фотодегградации фенолов. На основании анализа имеющейся литературы по проблеме исследования были сделаны заключения о том, что соединения титана и циркония, и особенно диоксид титана, являются перспективными фотокатализаторами биодегградации фенола и соединений на его основе, проявляющих токсические свойства и являющихся загрязнителями окружающей среды. Каталитические свойства диоксида титана определяются адсорбцией на его поверхности как молекул – предшественников окисляющих радикалов (молекул кислорода и воды), так и органических молекул, подвергающихся дегградации. В связи с этим важно развивать исследования по поиску оптимальных путей синтеза диоксида титана, обладающего развитой поверхностью. Таким условиям, в частности, соответствует наноразмерная модификация частиц катализатора. Для определения природы химического взаимодействия поверхности диоксида титана с фенолами важно изучить строение с свойства модельных комплексных соединений титана(IV) с фенолами различного строения и сравнить их со свойствами комплексных соединений других элементов IV В группы (циркония). Так как оксид титана не окрашен, он проявляет фотокаталитическую активность под действием ультрафиолетового облучения ($\lambda < 400$ нм). Интересным исследованием представляется модификация катализатора с помощью окрашенных катионов переходных металлов для получения фотокатализаторов разложения органических веществ, активных в видимой части спектра.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования в работе были использованы следующие органические соединения:



Синтез комплексных соединений титана(IV) с фенолами H₂L¹ – H₂L⁵ проводили по следующим методикам.

1. 0,1 моль тетрабутоксид титана растворяли в 10 мл тетрагидрофурана. К полученному раствору по каплям добавляли раствор, содержащий 0,2 моль соответствующего фенола в 10 мл тетрагидрофурана. Образовавшийся раствор перемешивали в течение 1 часа и затем выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов. После частичного испарения растворителя наблюдали выпадение осадков, которые отфильтровывали, удаляли оставшийся растворитель под вакуумом, промывали на фильтре гексаном и высушивали до постоянной массы.

2. 0,1 моль тетрабутоксид титана растворяли в 10 мл тетрагидрофурана. Полученный раствор по каплям добавляли к раствору, содержащему 0,2 моль соответствующего фенола в 10 мл тетрагидрофурана при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура поддерживалась с помощью смеси этанола и сухого льда). После окончания смешивания смесь медленно, в течение 2 часов, доводили до комнатной температуры и выдерживали в течение 12 часов. После частичного испарения растворителя наблюдали выпадение осадков, которые отфильтровывали, удаляли оставшийся растворитель под вакуумом, промывали на фильтре гексаном и высушивали до постоянной массы. Индивидуальность полученных продуктов контролировали с помощью визуального кристаллооптического и рентгенофазового методов анализа.

Для получения биметаллических комплексных соединений титана(IV) с фенолами, содержащих катионы двухвалентных металлов, 1 моль тетрабутоксититана растворяли в 50 мл растворителя, представляющего собой смесь бутанола и толуола в объемном соотношении 9 : 1. К полученному раствору добавляли при комнатной температуре 0,75 г триэтиленгликоля и 1 моль соответствующего нитрата двухвалентного металла (марганца, кобальта, никеля). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин и выдерживали в течение 7 суток. Образовавшийся стекловидный осадок отделяли от маточного раствора, промывали гексаном и высушивали до постоянной массы.

Синтез комплексных соединений циркония(IV) с фенолами $\text{H}_2\text{L}^1 - \text{H}_2\text{L}^5$ проводили по следующей методике. 0,1 моль ZrCl_4 растворили в 10 мл тетрагидрофурана при комнатной температуре и по каплям добавили раствор, содержащий 0,2 моль соответствующего фенола в 10 мл тетрагидрофурана. Образовавшийся раствор перемешивали при температуре $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа, затем через 2 часа медленно поднимали температуру до комнатной (в течение 12 часов). После выпаривания тетрагидрофурана растворяли образовавшийся твердый остаток в дихлорметане и выдерживали при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ до начала кристаллизации. Выпавший осадок выдерживали в маточном растворе в течение суток, фильтровали, промывали гексаном и высушивали до постоянной массы.

Всего в процессе работы выделено 14 комплексных соединений следующего состава: $\text{Ti}(\text{L}^1)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^3)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^4)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$, $\text{MnTi}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2$, $\text{CoTi}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiTi}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnTi}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2$, $\text{CoTi}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2$, $\text{NiTi}(\text{L}^5)(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrCl}_2(\text{L}^1)_2$, $\text{ZrCl}_2(\text{L}^3)_2$, $\text{ZrCl}_2(\text{L}^5)_2$.

Для получения наноразмерных частиц диоксида титана 1 моль тетрабутоксид титана(IV) или комплексного соединения с фенолами растворяли в 50 мл растворителя, представляющего собой смесь бутанола и толуола в объемном соотношении 1 : 9), добавляли 0,075 г триэтиленгликоля и перемешивали 30 мин при комнатной температуре до образования прозрачного раствора. Жидкую фазу полностью удаляли выпариванием при комнатной температуре в течение 7 суток.

Образовавшийся стекловидный осадок перемалывали в фарфоровой ступке, помещали в фарфоровый тигель и нагревали в автоклаве при различных температурах в течение различного времени. Фазовый состав образовавшегося продукта и размеры частиц контролировали методами рентгенофазового анализа и СЕМ микроскопии.

Кроме описания методик синтеза, в экспериментальной части приведено описание методов исследования выделенных соединений.

3. Комплексные соединения титана(IV) и циркония(IV) с ароматическими гидроксисоединениями

Одним из перспективных методов получения наночастиц является гидротермальный метод, в котором пресурсоры – органические комплексы металлов нагревают до их разложения. Выделение большого количества газообразных продуктов не дает возможность частицам образующихся оксидов «слипаться» и приводит к значительному уменьшению размеров зерен оксидного катализатора. В связи с тем, что осаждение комплексных соединений проводили из растворов, содержащих органический лиганд и тетрабутоксид титана, представлялось интересным посмотреть, будет ли проходить замещение буюксил-аниона на соответствующий фенол при смешивании растворов. Для этого мы провели изучение процессов взаимодействия в растворах методом спектрофотометрического титрования (рис. 1).

При постепенном добавлении раствора $Ti(OC_4H_9)_4$ к растворам фенолов H_2L^{1-5} наблюдается смещение длинноволновых полос поглощения, что указывает на изменение электронной структуры органических молекул, связанных с их ионизацией и комплексообразованием. Следовательно, можно говорить о том, что лиганды H_2L^{1-5} образуют с титаном(IV) более прочные комплексные соединения, чем бутанол. Наличие в спектрах изобестических точек указывает на равновесие реакций обмена лигандов в процессе спектрофотометрического титрования. На основании изменения спектров поглощения при постоянной длине волны на максимуме длинноволновой полосы поглощения лиганда были построены кривые насыщения, на основании которых был рассчитан состав комплексов, который во всех изучаемых случаях оказался равным 1 : 2 (состав комплексов $Ti(L^{1-5})_2$). Рассчитанные константы устойчивости комплексных соединений титана с H_2L^{1-5} приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Положения длинноволновых полос поглощения (нм), состав и устойчивость комплексных соединений титана(IV) с H_2L^{1-5} и цирконий (IV) с H_2L^1 и H_2L^3 .

Система	n (в ML_n)	lg β	lg β/n	λ_{max} , нм
$Ti(OC_4H_9)_4 + H_2L^1$	2	24.90	12.45	312.1
$Ti(OC_4H_9)_4 + H_2L^2$	2	20.01	10.00	270
$Ti(OC_4H_9)_4 + H_2L^4$	2	23,76	11.88	308
$Ti(OC_4H_9)_4 + H_2L^5$	2	17.35	8.67	305.1
$ZrCl_4 + H_2L^1$	2	11,13	5.56	308
$ZrCl_4 + H_2L^3$	2	14.42	7.21	306

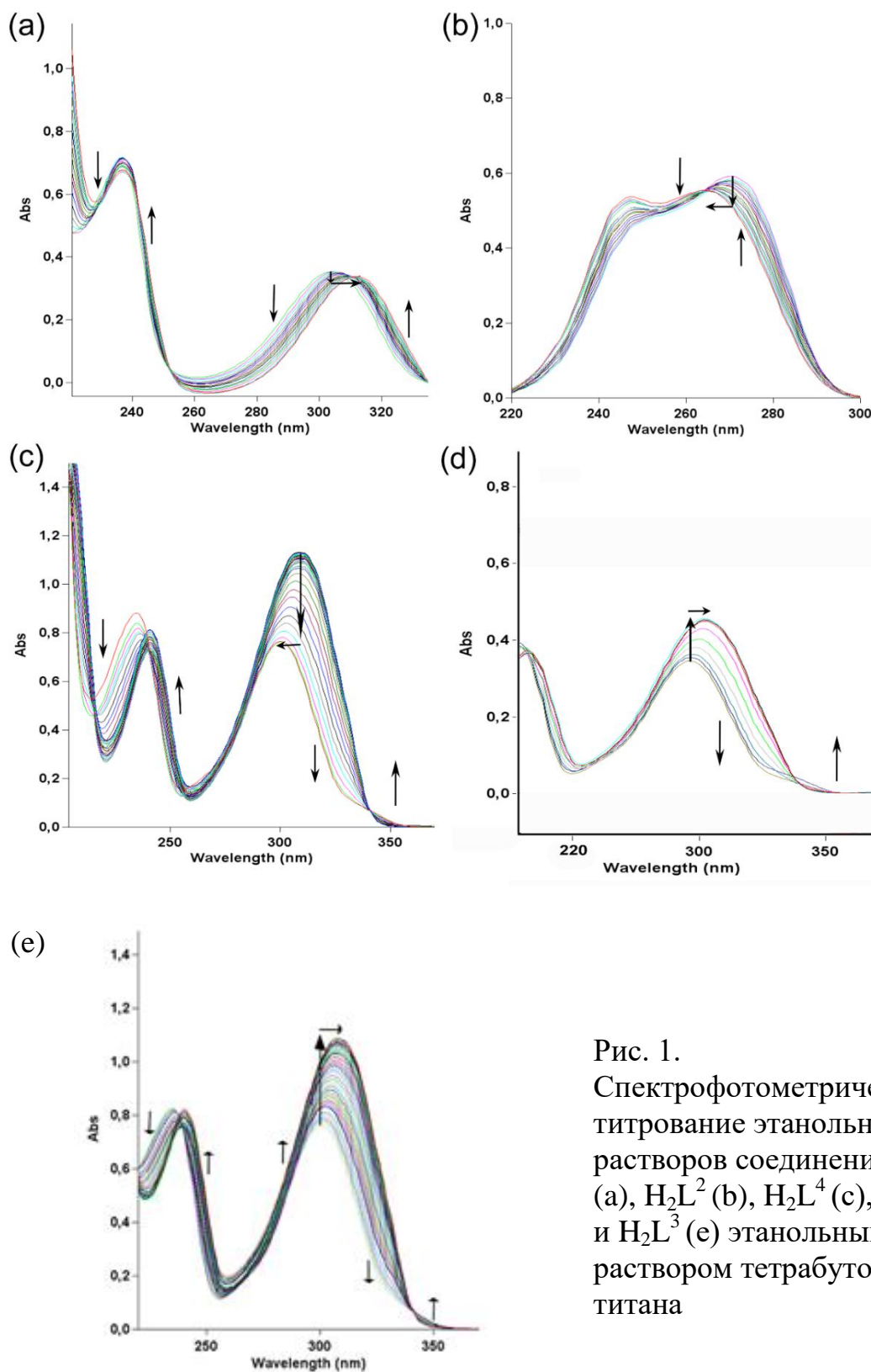


Рис. 1.
Спектрофотометрическое титрование этанольных растворов соединений H_2L^1 (a), H_2L^2 (b), H_2L^4 (c), H_2L^5 (d) и H_2L^3 (e) этанольным раствором тетрабутоксид титана

Анализ значений, приведенных в табл. 1, показывает, что титан(IV) образует с фенолами H_2L^{1-4} соединения достаточно большой прочности, которые можно расположить в следующий ряд: $Ti(L^1)_2 > Ti(L^4)_2 > Ti(L^2)_2 > Ti(L^5)_2$.

Добавление этанольного раствора $ZrCl_4$ к растворам H_2L^1 и H_2L^3 также, как и в случае добавления раствора $Ti(OC_4H_9)_4$ приводит к смещению лигандных полос поглощения (рис. 2). Присутствие изобестических точек указывает на равновесие реакций комплексообразования. Следовательно, цирконий(IV) также образует в

этанольных растворах комплексные соединения с ароматическими гидроксилсодержащими лигандами.

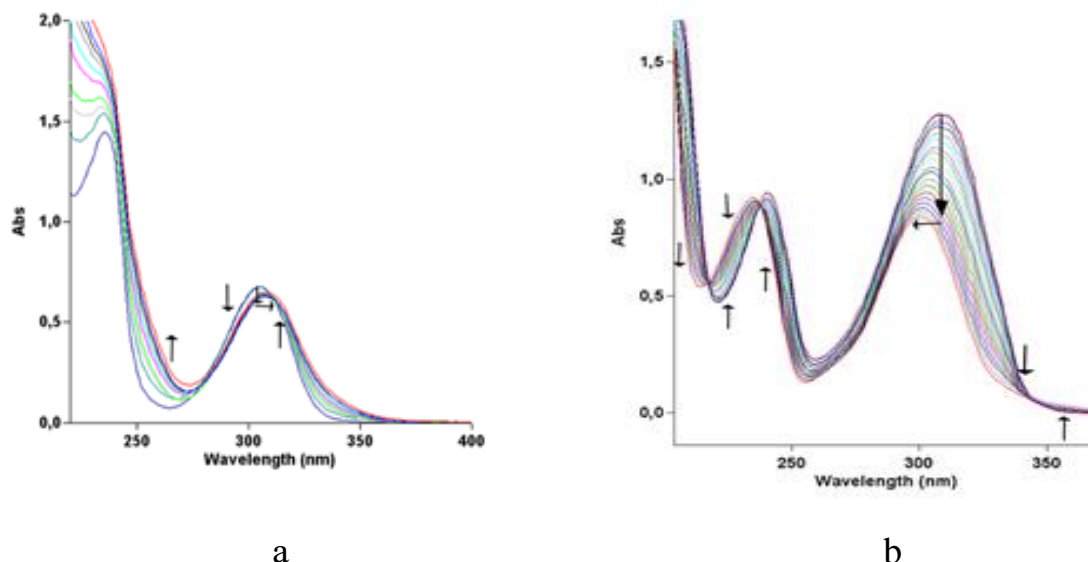


Рис. 2. Спектрофотометрическое титрование этанольных растворов соединений H_2L^1 (a) и H_2L^3 (b) этанольным раствором хлорида циркония

В связи с хорошей растворимостью комплексных соединений титана(IV) и циркония(IV) с фенолами H_2L^{1-5} в этаноле выделение твердой фазы возможно только при практически полном выпаривании растворителя. При таком методе синтеза не удалось выделить индивидуальный продукт реакции или полностью очистить его от примесей непрореагировавших исходных веществ. В связи с этим синтез комплексных соединений был осуществлен с использованием другого растворителя – тетрагидрофурана. Индивидуальность и однофазность соединений, которые выделяются в виде белых рентгеноаморфных порошков, установлена методом визуального кристаллооптического анализа.

О способе координации органических молекул судили по изменениям в ИК и 1H ЯМР спектрах при переходе от некоординированных лигандов к их металлокомплексам.

Смещение полос поглощения лигандных полос поглощения в ИК спектрах при переходе от некоординированных органических молекул к циркониевым комплексам (рис. 3) указывает на образование координационных связей. Низкочастотный сдвиг полосы $\nu(C=O)$ от 1659 см^{-1} в спектре H_2L^1 до 1617 см^{-1} в спектре $ZrCl_2(L^1)_2$ подтверждает депротонирование карбоксильной группы. Сильная гигроскопичность соединений приводит к появлению в ИК спектрах металлокомплексов интенсивной широкой полосы поглощения в области $3600 - 3000\text{ см}^{-1}$.

1H ЯМР спектр некоординированной салициловой кислоты (лиганд H_2L^1) содержит набор полос 7,80; 7,78 (дублет), 7,50; 7,49; 7,48 (триплет), 6,95; 6,93; 6,90; 6,89 (мультиплет) и 2,5 м.д. (рис. 4а). При переходе к спектру комплексного соединения $ZrCl_2(L^1)_2$ полосы триплета и мультиплета смещаются в область слабых полей до 7,41 и 6,89; 6,81 м.д. соответственно. В спектре комплекса появляются новые полосы при 3,59; 3,44 и 1,75 м.д. (рис. 4в).

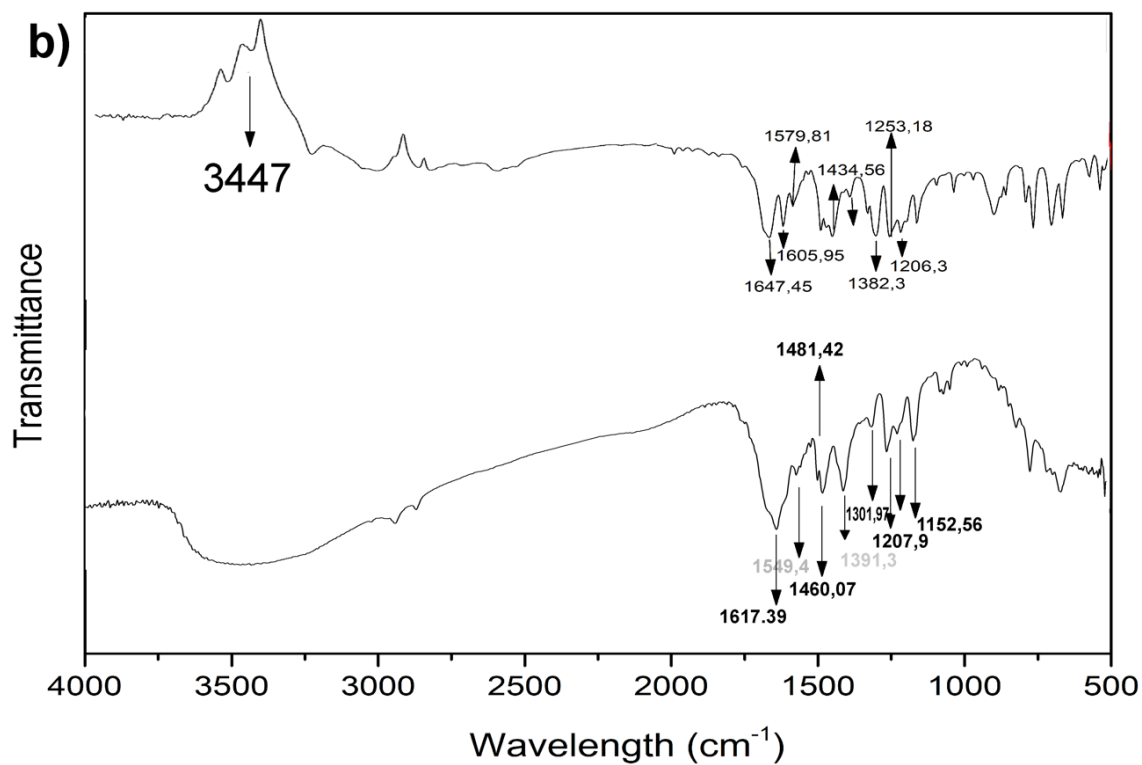
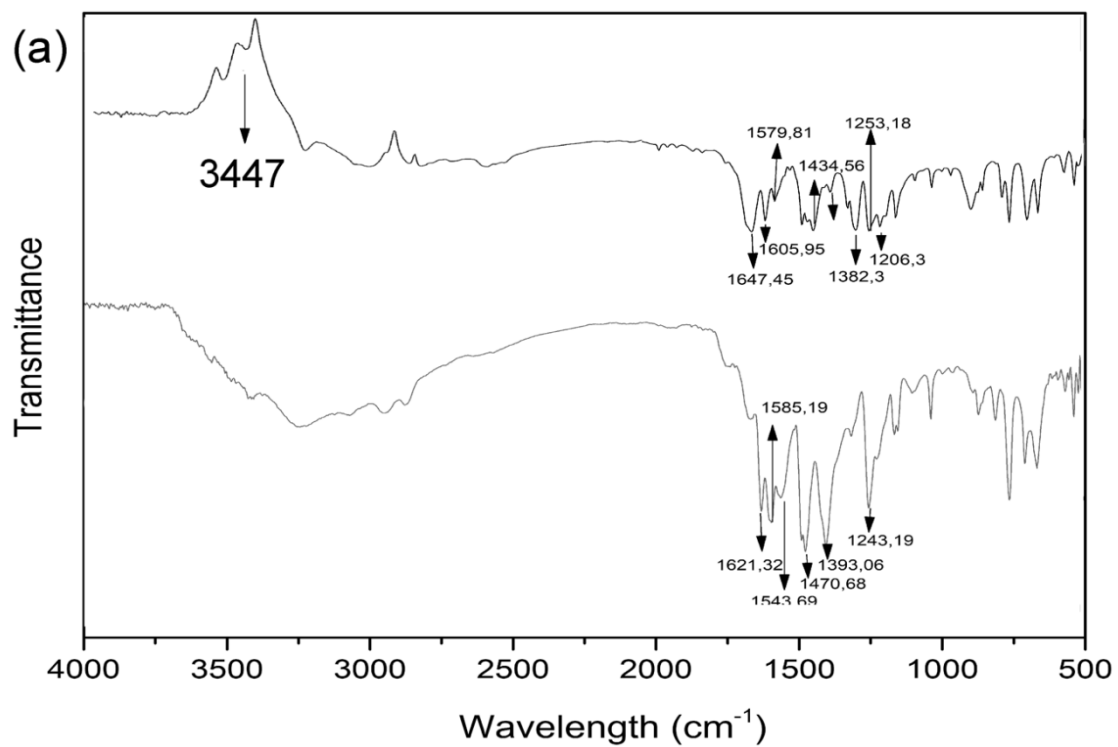


Рис. 3. ИК спектры поглощения H_2L^1 (верхняя линия) и комплексных соединений с титаном(IV) (a) и цирконием(IV) (b)

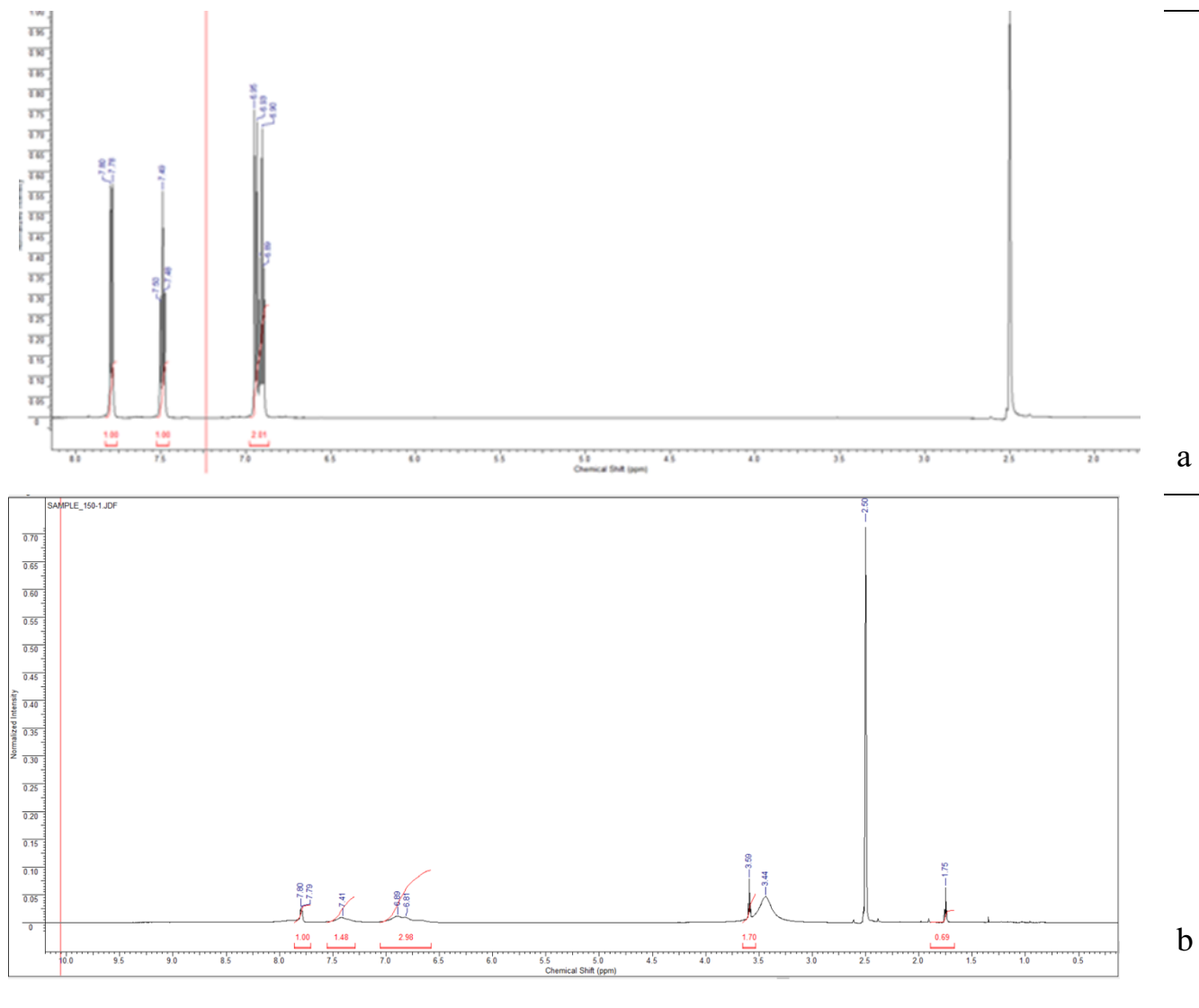


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр H_2L^1 (a) $\text{ZrCl}_2(\text{L}^1)_2$ (b)

Для выявления строения и спектральных свойств выделенных комплексов титана нами выполнен расчет методом DFT молекулярного строения как органических молекул: H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^4 , H_2L^5 , так и молекул, моделирующих строение выделенных комплексов: $\text{Ti}(\text{L}^1)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^4)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$ (рис.4).

Координационный полиэдр титана в рассчитанных молекулах представляет собой искаженный тетраэдр, а молекулы двух лигандов в каждом комплексе имеют практически одинаковое строение.

Рассчитанные заряды атомов титана несколько уменьшается в ряду $\text{Ti}(\text{L}^1)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^4)_2$, $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$ от +1,804 до +1,629 (табл. 2). Величина заряда атома титана указывает на существенный вклад ковалентной составляющей в взаимодействии титана с лигандами.

Заселенности валентных орбиталей титана имеют следующие значения: в $\text{TiL}^1_2 - 3d^{2.01} 4s^{0.16} 4p^{0.03} 4d^{0.03}$; в $\text{TiL}^2_2 - 3d^{2.01} 4s^{0.16} 4p^{0.02} 4d^{0.03}$; в $\text{TiL}^4_2 - 3d^{2.07} 4s^{0.16} 4p^{0.02} 4d^{0.03}$; в $\text{TiL}^5_2 - 3d^{2.17} 4s^{0.17} 4p^{0.02} 4d^{0.04}$.

Выполненный расчет ЭСП молекул методом TDDFT в газовой фазе показал, комплексообразование сдвигает батохромно длинноволновую полосу лиганда на 109 – 159 нм. Рассчитанный ЭСП качественно согласуется с экспериментальным спектром. Рассчитанный ИК спектр качественно согласуется с экспериментальным.

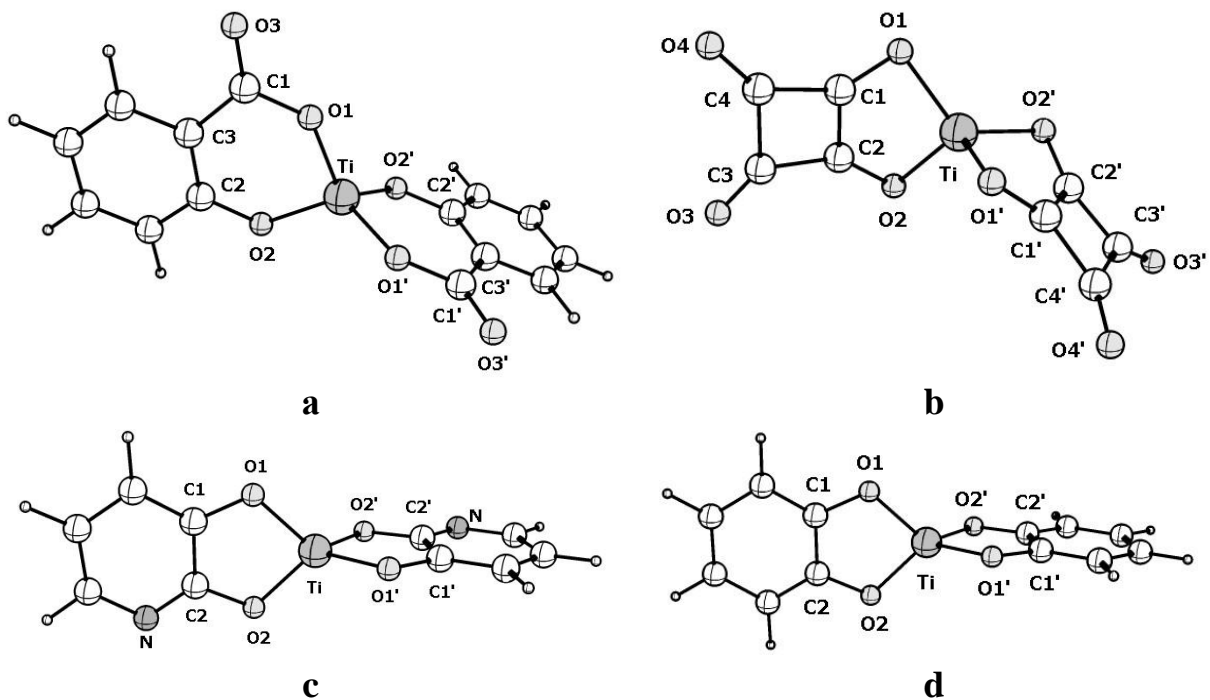


Рис. 4. Молекулярное строение молекул $\text{Ti}(\text{L}^1)_2$ (a), $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$ (b), $\text{Ti}(\text{L}^4)_2$ (c), $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$ (d) по данным расчета методом DFT

Таблица 2.

Рассчитанные методом NBO заряды на некоторых атомах в молекулах H_2L^1 , H_2L^2 , H_2L^4 , H_2L^5 , TiL^1_2 , TiL^2_2 , TiL^4_2 , TiL^5_2 . Нумерация атомов дана по рис. 4.

Атом	H_2L^1	TiL^1_2	H_2L^2	TiL^2_2	H_2L^4	TiL^4_2	H_2L^5	TiL^5_2
Ti	-	+1,801		+1,629	-	+1,764	-	+1,804
H(O1)	+0,473	-	+0,480	-	-	-	+0,476	-
H(O2)	+0,469	-	+0,480	-	+0,499	-	+0,480	-
H(O3)	-	-	-	-	+0,478	-	-	-
O1	-0,674	-0,708	-0,627	-0,607	-0,664	-0,730	-0,669	-0,697
O2	-0,703	-0,699	-0,627	-0,618	-0,677	-0,688	-0,709	-0,700
O3	-0,680	-0,550	-0,543	-0,470			-	-
O4			-0,543	-0,472	-	-	-	-
N			-	-	-0,549	-0,491	-	-

4. Комплексные соединения титана(IV) как прекурсоры для синтеза наноразмерных оксидных катализаторов

Одним из методов нейтрализации фенолов путем перевода их в нетоксичные соединения является окисление на поверхности оксидных катализаторов за счет взаимодействия с адсорбированным молекулярным кислородом. Многочисленные исследования показывают, что использование в качестве фотокатализатора диоксида титана актуально в связи с его высокой эффективностью, нетоксичностью, фотохимической инертностью и низкой стоимостью. В связи с тем, что диоксид титана проявляет в реакциях фоторазложения фенолов роль гетерогенного катализатора, большую роль в его активности играют свойства поверхности. В частности, увеличение размера поверхности катализатора также должно приводить к увеличению его активности. С этой точки зрения важным

является переход от обычных к нано размерным катализаторам. Одним из путей диспергирования оксидного катализатора до нано-размеров является термическое разложение прекурсоров, обычно представляющих собой комплексные соединения соответствующего металла с органическими лигандами. Важными условиями при этих процессах с экономической точки зрения являются уменьшение температуры начала разложения и увеличение газообразных продуктов разложения, которые не дают возможности образования более крупных частиц. В случае катализаторов на основе диоксида титана важным моментом является формирование смеси наиболее каталитически эффективных полиморфных форм.

В настоящей работе были проведены исследования процессов термического разложения и проведена характеристика образующихся продуктов термического разложения ряда комплексных соединений титана(IV), а именно: $Ti(OC_4H_9)_4$ (тетрабутоксититан), $Ti(L^1)_2$, $Ti(L^2)_2$ и $Ti(L^5)_2$.

Термическое разложение $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(L^1)_2$, $Ti(L^2)_2$ и $Ti(L^5)_2$ проводили в интервалах температур 20 - 700°C. Термограммы представлены на рис. 5. Все образцы были отсняты в динамическом режиме, со скоростью 10 град/мин, в платиновых тиглях. Во всех случаях убыль массы наблюдается уже в самом начале нагревания, при низких температурах и сопровождаются эндо-эффектами. Это может быть связано с удалением адсорбционной воды, что не противоречит нашим наблюдениям о высокой гигроскопичности образцов. В случае $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Ti(L^5)_2$ гигроскопичность комплексных соединений минимальна, убыль массы составляет 4,35% (эндоэффект при 61°C) и 3,32% (эндоэффект при 67°C) соответственно для $Ti(OC_4H_9)_4$ и $Ti(L^5)_2$. В случае $Ti(L^2)_2$ удаление адсорбционной воды сопровождается эндо-эффектом при 108°C (убыль массы 18,49%). Для комплексного соединения $Ti(L^1)_2$ удаление адсорбционной воды начинается уже при 40°C и плавно переходит в процесс декарбоксилирования органического лиганда. Общая убыль массы этих двух процессов составляет 16,86%, термические эффекты на термограмме, записанной в динамическом режиме, не разделяются. Разложение комплексных соединений начинается при температурах 265°C ($Ti(OC_4H_9)_4$), 274°C ($Ti(L^5)_2$), 361°C ($Ti(L^2)_2$) и 412°C ($Ti(L^1)_2$) и сопровождаются несколькими экзо-эффектами. Образцы разлагаются с выделением большого количества теплоты, поэтому экзоэффекты на кривых ДТА имеют наклоны в область высоких температур. Разложение соединений заканчивается в интервале температур от 480 до 540°C.

Известно, что с точки зрения адсорбционных и электрофизических свойств наибольшую каталитическую активность проявляет смесь под названием «дегусса Р25», состоящая из полиморфных форм анатаза и рутила в соотношении 4:1. Аллотропные модификации диоксида титана легко различаются методом рентгенофазового анализа. Так, наиболее интенсивными пиками на рентгенограмме анатаза являются пики с 2θ , равными 25.3; 36.9; 37.7; 38.5; 48.0; 51.9; 53.9; 55.1; 62.6; 68.7 и 75 град. Аллотропная модификация рутила определяется по наличию на дифрактограмме пиков при 27.4; 39.0; 43.8 и 58.0 град. В связи с этим твердые остатки продуктов термического разложения образцов были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Результаты представлены на рис. 6.

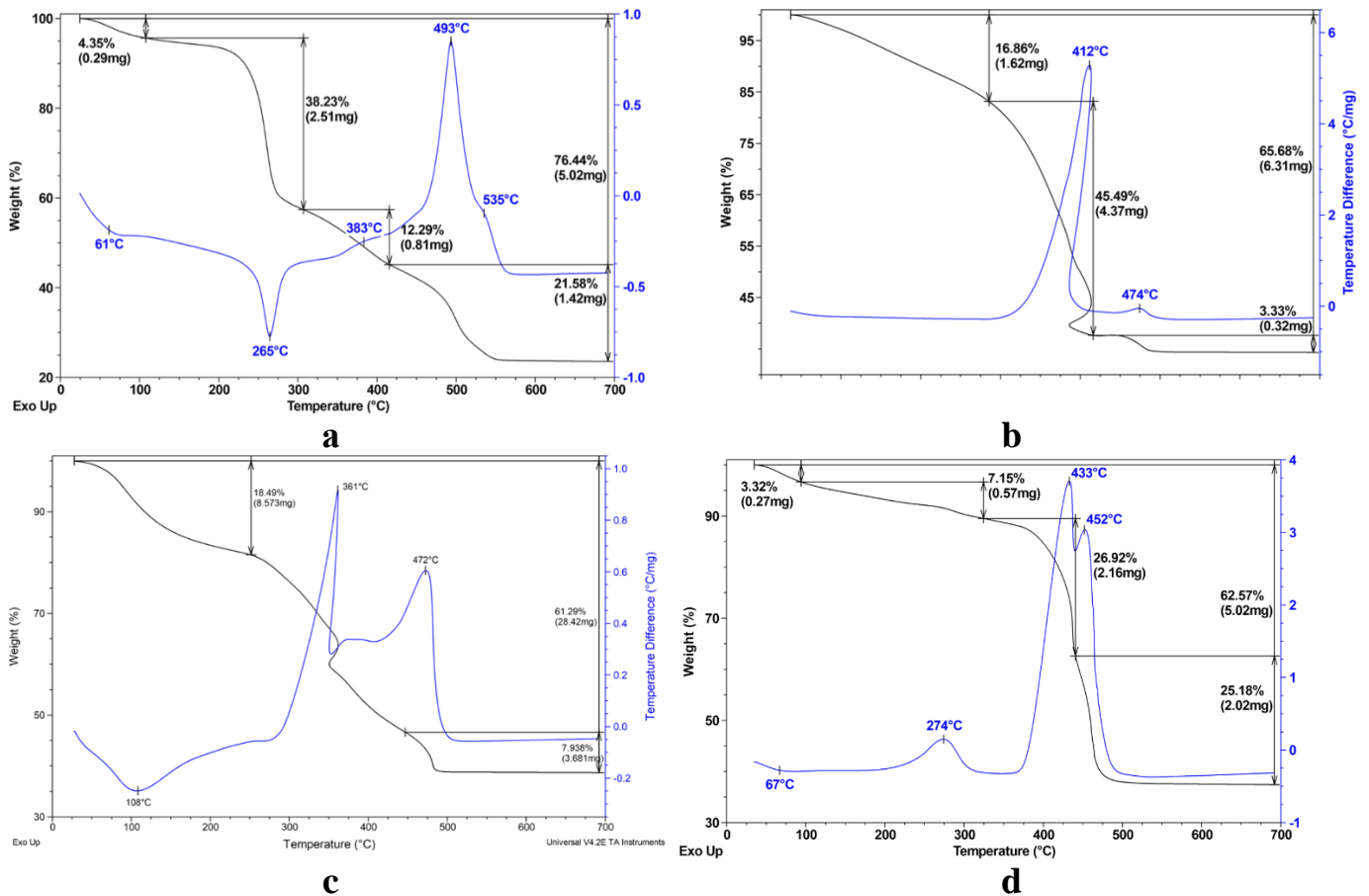


Рис. 5. Термогравиметрические кривые $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (а), $\text{Ti}(\text{L}^1)_2$ (б), $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$ (с) и $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$ (д).

Присутствие на рентгенограммах широкого диффузного пика в области 2θ около 20° указывает на наличие в продуктах аморфной фазы, обусловленной, скорее всего, неполным выгоранием углерода. Наибольшее количество аморфной фазы присутствует в продукте термического разложения $\text{Ti}(\text{L}^2)_2$. Наиболее полное выгорание органической фазы происходит в случае $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Во всех образцах присутствует кристаллическая оксидная фаза, пики отражения которой соответствуют полиморфной модификации TiO_2 «анатаз». Термическое разложение образца $\text{Ti}(\text{L}^5)_2$ приводит к образованию смеси полиморфных модификаций анатаза и рутила. На основании относительной интенсивности пиков можно считать, что соотношение анатаз : рутил в продукте термического разложения составляет 1 : 2.

Таким образом, быстрое нагревание образцов комплексных соединений титана(IV) с гидроксилсодержащими лигандами не привело к образованию оптимального по составу катализатора, были проведены исследования по оптимизации условий синтеза. В качестве прекурсора для синтеза оксидного катализатора на основе TiO_2 было выбрано соединение, образующее в процессе термической обработки наименьшее количество аморфного остатка, а именно тетрабутоксититан, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

Для определения оптимальной температуры и времени нагревания прекурсора с целью получения оптимального по аллотропному составу порошка диоксида титана (80% анатаза и 20% рутила) было проведено выдерживание исходного продукта при температурах 450 ; 550 ; 650 и 750°C в течение различных временных интервалов (от 2 до 42 ч). Соотношение аллотропных модификаций

анатаз : рутил определяли по относительному изменению интенсивностей пиков на рентгенограммах продуктов термического разложения.

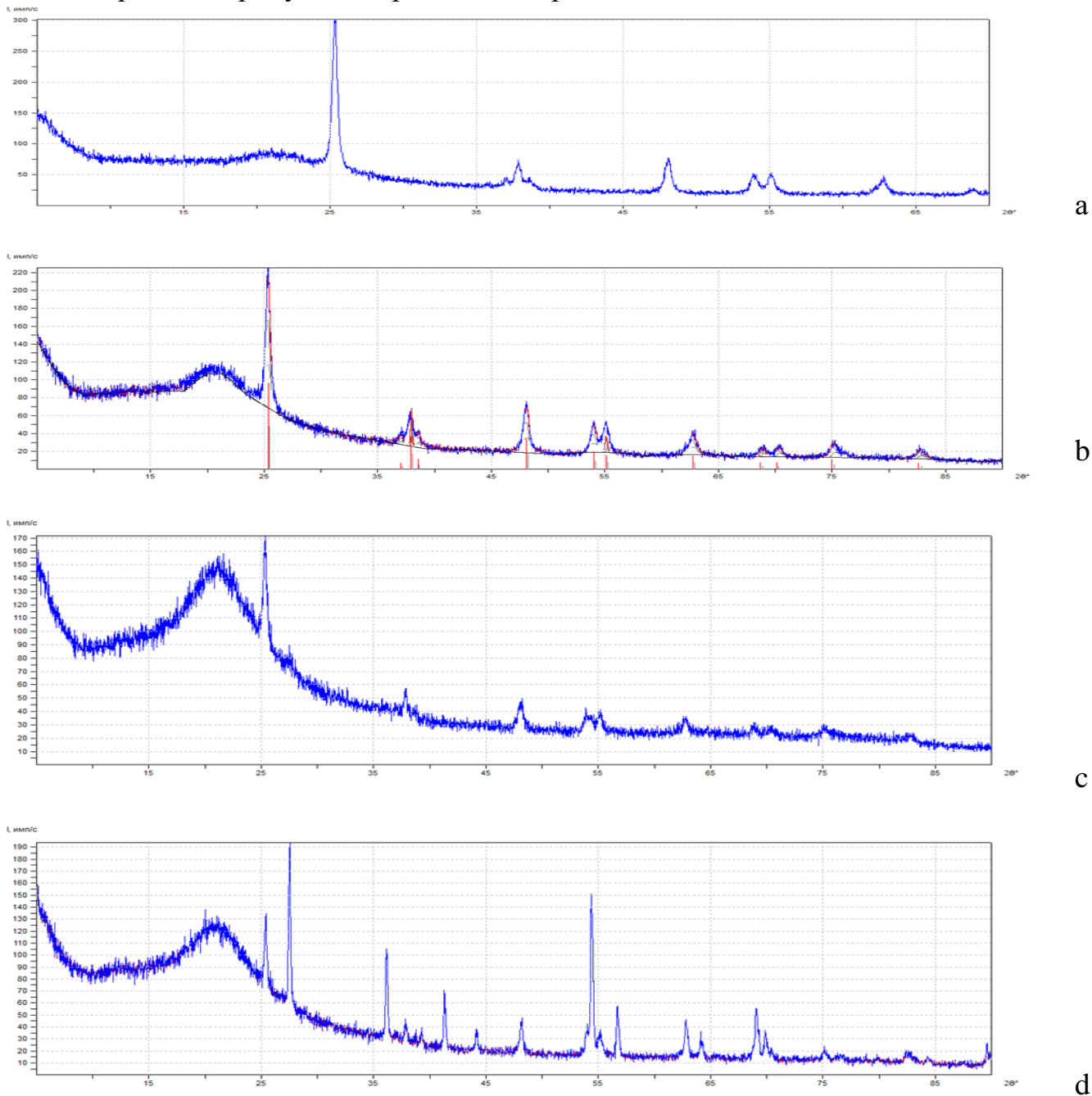


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов термического разложения $Ti(OC_4H_9)_4$ (a), $Ti(L^1)_2$ (b), $Ti(L^2)_2$ (c) и $Ti(L^5)_2$ (d).

Установлено, что оптимальными условиями получения смеси 80% анатаза и 20% рутила является разложение $Ti(OC_4H_9)_4$ при температуре $550^\circ C$ в течение 8 ч. Увеличение температуры приводит к преимущественному образованию полиморфной модификации рутил, а уменьшение температуры и времени обработки – к формированию порошков диоксида титана на основе анатаза.

Диоксид титана, TiO_2 поглощает только ультрафиолетовый свет с длиной волны короче 380 нм. В связи с этим использование диоксида титана в качестве фотокатализатора для очистки воздуха в помещениях с искусственным освещением, бедным ультрафиолетовой составляющей, ограничено и требует

дополнительного использования источника УФ света. Одним из путей повышения экономической составляющей и эффективности катализаторов на основе диоксида титана является легирование нанокристаллического диоксида титана катионами переходных металлов. Для получения эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана, которые могут работать в области видимого света, в работе было проведено легирование TiO_2 катионами 3d-переходных металлов методом термического разложения комплексных соединений Ti(IV) в присутствии соединений переходных металлов: бутанольно-толуольные растворы, содержащие $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и нитрат соответствующего металла, выдерживали в присутствии триэтиленгликоля до полного испарения растворителей, а затем прокаливали в течение 210 мин. при температуре 750°C . Согласно результатам РФА и химического анализа проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), состав соединений отвечает формулам MTiO_3 .

Морфологию полученных частиц легированных катализаторов изучали с помощью электронной микроскопии (рис. 7). Как видно, частицы однородные, вытянутой формы, неправильные, с небольшим разбросом по размерам.

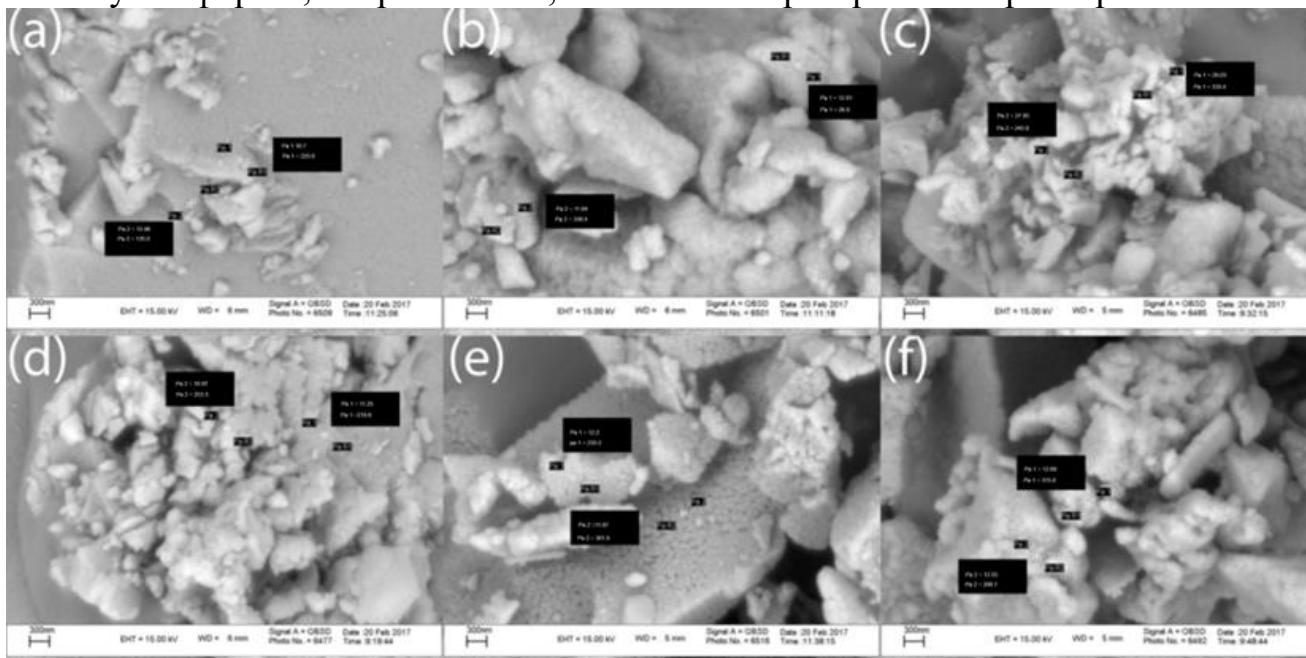


Рис. 7. Микрофотографии частиц катализаторов: (a) CrTiO_3 , (b) CoTiO_3 , (c) FeTiO_3 , (d) NiTiO_3 , (e) MnTiO_3 , (f) CdTiO_3

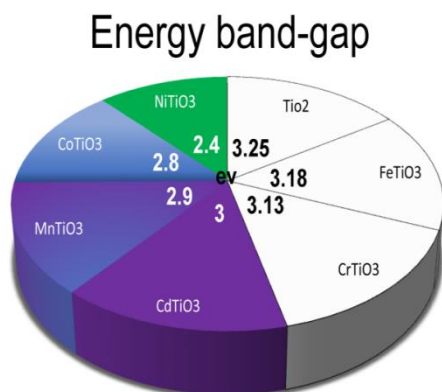
Физико-химические характеристики поверхности полученных модифицированных катализаторов приведены в табл. 3.

Анализ электронных спектров поглощения показывает, что легирование диоксида титана катионами окрашенных металлов (железа, кобальта, никеля) приводит к смещению полос поглощения в область видимой части спектра от 222 нм в случае нелегированного TiO_2 до 347 нм (FeTiO_3), 399 нм (NiTiO_3) и 510 нм (CoTiO_3). В случае легирования катионами хрома, марганца и кадмия полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг, но остается в ультрафиолетовой области (рис. 8).

Физико-химические характеристики образцов MTiO_3

Образец	Размер кристаллита (нм)	Напряжение решетки $\cdot 10^3$	Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)	Диаметр пор (мезопоры) (нм)	Объем пор (мезопоры) ($\text{см}^3/\text{г}$)	Процент мезопор, %	λ_{max} (нм)	Ширина оптической запрещенной зоны
TiO_2 (анатаз)	13,36	124	-	-	-	-	-	-
TiO_2 (рутил)	69,7	2,2	-	-	-	-	-	-
TiO_2 (дегусса)	37,98	4,4	58,3	2,5	0,168	26,6	222	3.25
FeTiO_3	28,08	5,9	67,7	2,9	0.323	30,8	347	2.8
CrTiO_3	16,30	10,3	91,0	3,9	0,262	41,5	277	3
CdTiO_3	12,62	13,1	98,0	4,2	0,282	44,6	250	3.23
MnTiO_3	12,17	13,6	114.3	4,9	0,329	52,1	295	3.24
CoTiO_3	11,98	13,8	128.3	5,5	0,370	58,5	510	2.9
NiTiO_3	11,20	14,7	147,0	6,3	0,423	67,0	399	2.4

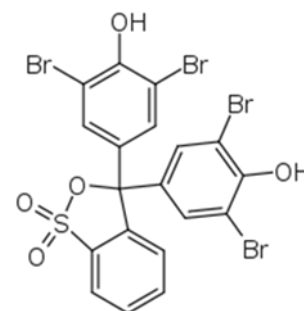
Важной характеристикой поверхности оксидного гетерогенного катализатора является ее способность к адсорбции, которая была изучена методом капиллярной конденсации азота. Изотермы адсорбции и десорбции были построены по модели Брунера – Эммета -Теллера (ВЕТ метод). Специфическая площадь поверхности, диаметр и объем пор и их средние величины приведены в табл. 3. Для понимания генезиса мезопор был рассчитан их объем в области $P/P_0 = 0.30\text{--}0.95$ (t-график). Наблюдаемый гистерезис позволяет отнести их к типу IV, согласно которому после образования монослоя идет дальнейшая адсорбция. Микропоры ассоциированы в мезопоры за счет ассоциирования наночастиц катализатора (11-38 нм).

Рис. 8. Энергия запрещенной зоны для TiO_2 и MTiO_3

Исходя из дифференциальной молярной адсорбции, полученной из изотерм адсорбции-десорбции, рассчитаны специфические поверхности мезопор. Показано уменьшение их размеров при легировании диоксида титана катионами 3d-переходных металлов, что указывает на большую специфическую поверхностную активность (табл. 3). Кривые распределения объема пор от их диаметра (позволил определить максимальный диаметр мезопор.

5. Продукты термического разложения тетрабутоксититана(IV) как катализаторы реакций разложения ароматических гидроксилсодержащих соединений

В работе были проведены эксперименты по изучению потенциальной каталитической активности выделенных нами соединений в реакции фотокаталитического разложения фенольных соединений. В качестве объекта исследования был выбран представитель стерически затрудненных фенолов – индикатор бромфеноловый синий, H_2L ⁶:



В качестве катализаторов фоторазложения бромфенолового синего мы использовали два потенциальных полученных нами соединения. Первое (**катализатор 1**) представляло собой диоксид титана в форме Дегусса, полученный по оптимальным условиям в процессе термического разложения тетрабутоксититана. Второе (**катализатор 2**) являлось продуктом легирования диоксида титана катионами двухвалентного никеля, согласно анализу его физико-химических характеристик, оно представляет собой титанат никеля. Согласно литературным данным, $NiTiO_3$, можно рассматривать в качестве перспективного фотокатализатора благодаря узкому энергетическому барьеру. О протекании процесса фотодегradации судили по уменьшению интенсивности длинноволновой полосы поглощения органической молекулы в электронном спектре поглощения.

С целью определения оптимальных условий фотодегradации бромфенолового синего в присутствии $NiTiO_3$ были проведены эксперименты по его фотокаталитическому окислению при различных условиях: изменении pH (pH=3 (в присутствии серной кислоты), pH =11 (в присутствии гидроксида натрия) и при pH = 6,5 – 7,0 (естественная водная среда)); изменении концентрации бромфенолового синего (0,01 г/л), 0,005 г/л и 0,0025 г/л); изменения количества добавленного катализатора (0,05; 0,1 и 0,2 г в 200 мл раствора); облучения растворов ультрафиолетовым или естественным светом. Результаты исследований представлены на рис. 9 и сведены в табл. 4.

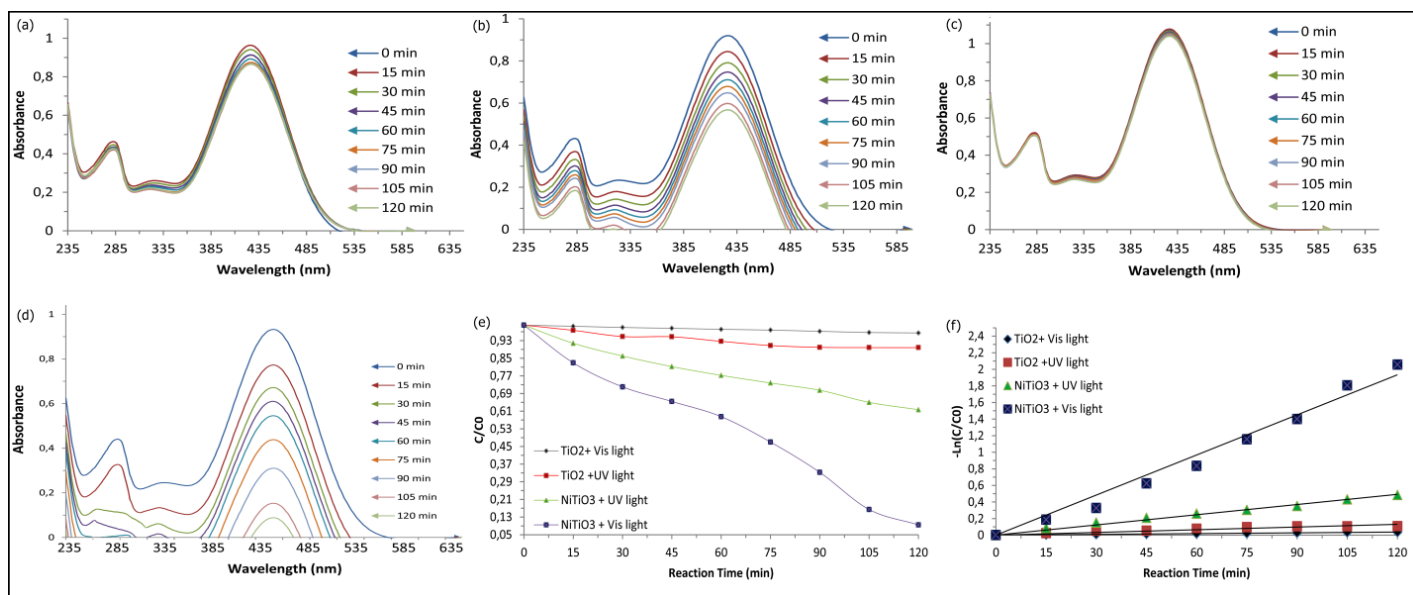


Рис. 9. Изменение в электронном спектре поглощения водного раствора бромфенолового синего: (а) в присутствии TiO_2 при ультрафиолетовом освещении, (б) в присутствии $NiTiO_3$ при ультрафиолетовом освещении, (с) в присутствии TiO_2 при естественном освещении (д) в присутствии $NiTiO_3$ при естественном освещении, а также сравнение степеней превращения бромфенолового синего (е) и графики зависимостей $\ln(C_0/C)$ (ось y) от времени (ось x) (f)

Согласно полученным результатам, катализатор $NiTiO_3$ является более эффективным катализатором фоторазложения бромфенолового синего по сравнению с TiO_2 как при ультрафиолетовом, так и при естественном освещении. Этот факт можно объяснить тем, что атомы никеля могут служить донорами как электронов, так и дырок, и эта способность увеличивает фотокаталитическую активность [193]. Другая причина повышенной каталитической активности легированного катализатора может заключаться в том, что при переходе от TiO_2 к $NiTiO_3$ размеры наночастиц уменьшаются от 35 до 11,2 Å, что приводит к увеличению активной поверхности и уменьшению размера пор фотокатализатора. Наибольшую активность титанат никеля проявляет при естественном освещении (деградация бромфенолового синего в течение 120 мин достигает 91,1%).

Для оценки стабильности катализатора $NiTiO_3$ в процессах фотодеградация бромфенолового синего был проведен циклический эксперимент, во время которого один и тот же образец катализатора (загрузка 0,1 г в 200 мл раствора) четыре раза использовался в процессе деградации бромфенолового синего при естественном освещении при pH 3. Результаты представлены на рис. 10.

Таблица 4

Деградация бромфенолового синего в различных условиях

Сравнение фотокаталитической активности			
Условия	Степень дегградации	K_{app} (мин ⁻¹)	R^2
УФ освещение без катализатора	2,3%	0,0001	0,9109
УФ освещение в присутствии катализатора	14,86 %	0,0012± 0,034	0,8699
Влияние pH			
УФ освещение в присутствии катализатора, pH=3	19,9 %	0,0018	0,9415
УФ освещение в присутствии катализатора, pH=7	14,86 %	0,0012± 0,034	0,8699
УФ освещение в присутствии катализатора, pH=11	6,99 %	0,0006	0,9606
Влияние исходной концентрации бромфенолового синего			
УФ освещение в присутствии катализатора, C= 0,0025 г/л	33,6 %	0,0034	0,9991
УФ освещение в присутствии катализатора, C= 0,005 г/л	19,9 %	0,0018	0,9463
УФ освещение в присутствии катализатора, C= 0,01 г/л	17,7%	0,0014± 0,059	0,7891
Влияние количества добавленного катализатора			
УФ освещение в присутствии катализатора, (масса катализатора 0,05 г)	4,3 %	0,0002	0,6814
УФ освещение в присутствии катализатора, (масса катализатора 0,1 г)	39 %	0,0041	0,9875
УФ освещение в присутствии катализатора, (масса катализатора 0,2 г)	33,6 %	0,0034	0,9991
Сравнение фотокаталитической активности катализаторов			
УФ освещение в присутствии катализатора TiO ₂	10,2 %	0,0011	0,8794
УФ освещение в присутствии катализатора NiTiO ₃	38,7%	0,0041	0,9875
Естественное освещение в присутствии катализатора TiO ₂	3,6 %	0,0003	0,995
Естественное освещение в присутствии катализатора NiTiO ₃	91,1%	0,016	0,9707

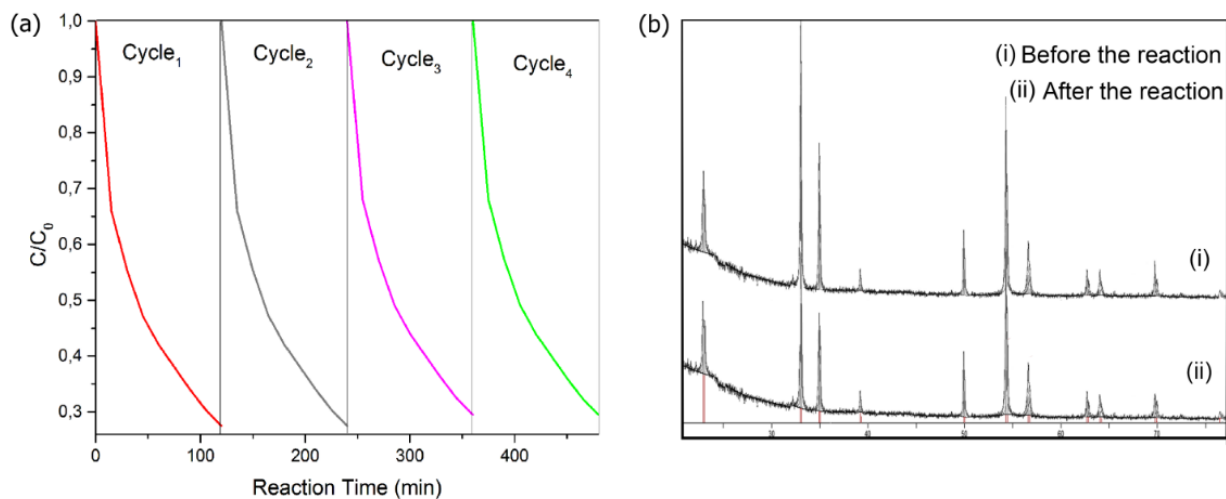


Рис. 10. (а) Изучение стабильности $NiTiO_3$ в реакциях фоторазложения бромфенолового синего, (b) рентгенограммы $NiTiO_3$ до и после фотокаталитических реакций

Как видно из рис. 10, фотокаталитическая активность $NiTiO_3$ сохраняется высокой даже после четырех циклов. Рентгенофазовый анализ (рис. 59 b) указывает на сохранение фазового состава катализатора. Сохранение полуширины пиков указывает на одинаковый размер частиц до и после реакции фотодеструкции органического красителя.

ВЫВОДЫ

1. Выделено в кристаллическом состоянии и изучено совокупностью физико-химических методов восемь комплексных соединений титана(IV) и циркония(IV) с гидроксилсодержащими ароматическими лигандами и шесть биметаллических комплексных соединений, содержащих кроме катионов титана(IV) ионы двухвалентных переходных элементов: марганца, кобальта и никеля.
2. Изучены процессы комплексообразования в растворах, установлено, что в зависимости от устойчивости металлокомплексов соединения титана можно расположить в следующий ряд: $Ti(L^1)_2 > Ti(L^4)_2 > Ti(L^2)_2 > Ti(L^5)_2$.
3. Методом квантово-химического моделирования определены заселенности валентных орбиталей титана, показан существенный вклад ковалентной составляющей во взаимодействии титана с ароматическими гидроксилсодержащими лигандами.
4. Установлено, что комплексные соединения титана(IV) разлагаются с выделением большого количества теплоты. Разложение соединений заканчивается в интервале температур от 480 до 540°C и приводит к образованию диоксида титана в различных полиморфных модификациях. Во всех случаях образуются кристаллиты вытянутой формы, диаметр которых лежит в пределах 19-27,5 нм, что соответствует параметру наночастиц.
5. Показано, что оптимальными условиями получения каталитически активного диоксида титана (смеси 80% анатаза и 20% рутила) является разложение $Ti(OC_4H_9)_4$ при температуре 550°C в течение 8 ч.
6. Проведено легирование TiO_2 катионами 3d-переходных металлов методом термического разложения комплексных соединений $Ti(IV)$ в присутствии

соединений переходных металлов. Установлено, что выделенные оксидные соединения соответствуют ромбоэдрической фазе MTiO_3 , не содержащей примесей нитрата соответствующего металла, а также фаз анатаза и рутила.

7. Физико-химические характеристики легированных образцов (размер кристаллитов, удельная поверхность, объем и диаметр пор, ширина оптической запрещенной зоны) позволяют предположить высокую каталитическую активность полученных соединений в реакциях фоторазложения органических загрязнителей, которая подтверждена в реакции фотодеструкции красителя бромфенолового синего в присутствии NiTiO_3 .

8. Показано, что титанат никеля, полученный по оптимизированной методике, проявляет более высокую каталитическую активности в реакции фотокаталитического разложения бромфенолового синего по сравнению с классическим катализатором на основе смеси полиморфных модификаций диоксида титана (дегусса 25). Определены оптимальные условия протекания реакции фоторазложения: $\text{pH}=3$, при естественном облучении, загрузка катализатора 0,1 г/200 мл раствора.

По результатам работы имеются следующие публикации.

1. Яхья Абсалан, Авраменко О. В., Ковальчукова О. В. Оптимизация условий синтеза катализаторов на основе диоксида титана путем термического разложения тетрабутоксититана. Бутлеровские сообщения, 2016. Т. 47, № 8, С. 49-55.
2. Yahya Absalan, Irena G. Bratchikova, Nikolai N. Lobanov, Olga V. Kovalchukova. Novel synthesis method for photo-catalytic system based on some 3d-metal titanates. J Mater Sci: Mater Electron. DOI 10.1007/s10854-017-7769-6.
3. Yahya Absalan, Irena Bratchikova, Olga V. Kovalchukova. Accurate investigation to determine the best conditions for using NiTiO_3 for bromophenol blue degradation in the environment under UV-vis light based on concentration reduction and to compare it with TiO_2 . Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2017, V. 8, P. 244–253.
4. Yahya Absalan, Elena A. Fortalnova, Nikolai. N. Lobanov, Ekaterina V. Dobrokhotova and Olga.V. Kovalchukova. Ti (IV) complexes with some diphenols as precursors for TiO_2 nano-sized catalysts, Journal of organometallic chemistry, 2018, V. 859, p. 80-91.
5. Yahya Absalan, Reza Samavati. Book “Eliminating phenol by different methods”, People’s Friendship University of Russia (RUDN University), ISBN:978-5-209-07957-6, (ББК):24.23+24.46, (УДК):547.56(075.8), 2017
6. Yahya Absalan, Hamideh Saravani. Book “Everything about TiO_2 ”, Sistan & Baluchestan University of Iran, ISBN: 978-964-95942-9-3, 2017
7. Yahya Absalan, Olga.V.Kovalchukova. Synthesizing ZrO_2 nanoparticle as a catalyst through thermal decomposition of phenol-zirconium complexes in order to degradation of harmful organic substances under UV light. In “Conference of advanced Research in Materials and Environmental Science”. Journal of Materials and Environmental Science(JMES)- ISSN: 2028-2508. 2017.

8. Yahya Absalan, O. Kovalchukova and M. Ryabov. Complex compounds of VIB group metals with some dihydroxy aromatic ligands. In "27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry". Novgorod, Russia. 2017. P. P2017.
9. Yahya Absalan, Olga.V.Kovalchukova. Titanium complex compound with hydroxyl aromatic and heteroaromatic ligands. Материалы X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» и II школы-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами». Санкт Петербург, 2017. С.77.
10. Yahya Absalan, Olga.V.Kovalchukova. Synthesis TiO_2 and modified TiO_2 by salt metal to prepare $CoTiO_3$ under thermal decomposition of titanium butoxide (IV). Материалы IV Международной научно-практической конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» 2017. С. 83.
11. Yahya Absalan, Olga.V.Kovalchukova. Synthesis and studies of complex compounds of carboxyderivatives of methylpheloroglucinol with metals. In "9th Scientific Conference of Iranian Students". Yekaterinburg. Russia. 2016. P.70 ([http://www.1st.scisr.ir/uploads/stories/file/Proceeding_SCIS2016\(1\).pdf](http://www.1st.scisr.ir/uploads/stories/file/Proceeding_SCIS2016(1).pdf))