

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ
ΔΙΕΥΘΥΝΤΗΣ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δ. Φ. ΚΑΤΑΚΗΣ

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΣΤΕΡΕΩΜΕΝΑ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ**

Δ Ρ. Α Ν Δ Ρ Ε Α Θ. Τ Σ Α Τ Σ Α
ΕΠΙΜΕΛΗΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ
ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΓΙΑ ΥΦΗΓΕΣΙΑ

ΑΘΗΝΑ 1981

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ἡ ἐργασία αὐτή ἄρχισε τό καλοκαίρι τοῦ 1975 καί τελείωσε τόν Ἀπρίλη τοῦ 1981. Στό διάστημα αὐτό πολλοί μέ ἐνεθάρρυναν καί βοήθησαν στίς διάφορες φάσεις τῆς δουλειᾶς μου. Δέν μπορῶ νά ὀνομάσω ὅλους, ἀλλά χωρῶ ἰδιαίτερες εὐχαριστίες στόν Καθηγητή τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας κ. Δημήτριο Κατόκη γιά τίς διευκολύνσεις πού μοῦ ἔκανε προκειμένου νά πάω στό ἐξωτερικό γιά νά κάνω ἀπαραίτητες μετρήσεις καί γιά τίς πολυτιμές του συμβουλές κατά τό γράψιμο τῆς διατριβῆς. Ἐπίσης εὐχαριστῶ τόν Καθηγητή Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Brown κ. William M. Rice, Jr. γιά τήν φιλοξενία στό σπίτι του καί στό ἐργαστήριό του κατά τήν παραμονή μου στίς ΗΠΑ καί γιά μιᾶ ἀριστη ἐπιστημονική συνεργασία πού ἀναπτύξαμε. Πρό παντός εὐχαριστῶ τόν φίλο καί συναδελφό μου κ. Σπύρο Κοΐνη γιά τήν ἀγάπη του, τήν ἐμπρακτική βοήθειά του καί γιά μιᾶ ἐξαιρετικά εὐχάριστη καί ἀρμονική συνεργασία πού ἔχουμε. Εὐχομαι νά μπορέσω καί ἐγώ νά τόν βοηθήσω μέ τήν σειρά μου ὅσο μέ βοήθησε καί ἐκεῖνος. Τήν διατριβή μου αὐτή ἀφιερώνω στήν μνήμη τῆς μητέρας μου καί στήν γυναίκα μου Καίτη, πού συνέταξε μαζί μου μέχρι νά ὀλοκληρωθεῖ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | σελίδα |
|---|--------|
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 1 |
| 2. ΜΕΡΟΣ 1 ^ο . Γενικότητες | |
| 2.1. Ίονεναλλακτικές Ρητίνες | 4 |
| 2.2. Ίοντικά Πολυμερή | 7 |
| 2.3. Καταλύτες Στερεωμένοι σέ Πολυμερή Ύποστρώματα | 13 |
| 2.4. Ύπερυθρη Φασματοσκοπία μέ Μετασχηματισμό Fourier. Συμβολομετρία. | 21 |
| 3. ΜΕΡΟΣ 2 ^ο . Πειραματικό | |
| 3.1. Είσαγωγή | 38 |
| 3.1.1. Αντικείμενο καί Στόχοι τής Έρευνας | 38 |
| 3.1.2. Τό Πολυμερικό Ύπόστρωμα | 41 |
| 3.1.3. Κυψελίδες | 46 |
| 3.1.4. Φασματοφωτόμετρα | 53 |
| 3.2. Ίονομερή Άλκαλιών καί Άλκαλιων Γαιων | 54 |
| 3.2.1. Παρασκευή | 54 |
| 3.2.2. Ύπερυθρα Φάσματα 4000-400 cm ⁻¹ | 55 |
| 3.2.3. Ύπερυθρα Φάσματα 400-50 cm ⁻¹ | 61 |
| 3.2.4. Πειράματα Άφυδατώσεως Μειβρανων | 66 |
| 3.3. Ίονομερή Στοιχείων Μεταπτώσεως | 77 |
| 3.3.1. Παρασκευή | 77 |
| 3.3.2. Ύπερυθρα Φάσματα 4000-400 cm ⁻¹ | 80 |
| 3.3.3. Όρατά Φάσματα Ένυδατωμένων Συμπλόκων | 89 |
| 3.4. Παρατηρήσεις καί Συμπεράσματα άπό τά Κεφάλαια 3.2 καί 3.3. | 91 |
| 3.5. Άλλα Σύμπλοκα Στοιχείων Μεταπτώσεως. Άντιδράσεις μέ Άέριους Ύποκαταστάτες. | 94 |
| 3.5.1. Γενική Πορεία | 94 |
| 3.5.2. Σύμπλοκα μέ Άμμωνία (NH ₃). | 96 |
| 3.5.3. Σύμπλοκα μέ Μονοξειδίο του Άνθρακα (CO). | 99 |
| 3.6. Περίληψη | 118 |
| Βιβλιογραφία | 122 |

Είσαγωγή

Σκοπός τῆς γενικώτερης ἔρευνας μέ τήν ὁποία ἀσχολοῦμαι ἐδῶ καί τέσσερα χρόνια σέ συνεργασία μέ τόν καθηγητή στό Πανεπιστήμιο Brown (ΗΠΑ) δόκτωρα William M. Risen, Jr. εἶναι ἡ σύνθεση συμπλόκων πού εἶναι ἐνωμένα μέ ἰοντικές ὁμάδες μιᾶς μακρομοριακῆς ἐνώσεως.

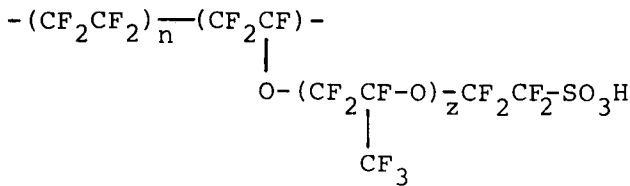
Ἡ παρασκευή μεταλλοσυμπλόκων συνδεδεμένων στό ὑπόστρωμα μιᾶς ἀδιάλυτης πολυμεροῦς οὐσίας δέν εἶναι κάτι τό ιδιαίτερα πρωτότυπο, ἀλλά ὁ τρόπος μέ τόν ὁποῖο κατεργαζόμαστε τό ἰονομερές πού προκύπτει ἀπό ἀνταλλαγή ἐνός ἢ περισσοτέρων ὑδρογονοκατιόντων μέ μεταλλοκατιόντα καί ἰδίως μέ ἰόντα τῶν στοιχείων μεταπτώσεως ἀποτελεῖ μιά καινούργια καί ἐνδιαφέρουσα τεχνική πού ἔχει ἤδη δώσει ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα.

Κατά τήν ἀποξήρανση ἰονομερῶν στοιχείων μεταπτώσεως σέ θερμοκρασίες τῆς τάξεως τῶν 250⁰C καί ὑπό ὑψηλό κενό, τό μεταλλοκατιόν πού συνδέεται ἠλεκτροστατικῶς μέ ἀνιοντική ὁμάδα τοῦ μακρομορίου χάνει μόρια νεροῦ ἀπό ἕνα ἕως ἕξι πού βρίσκονται στήν σφαίρα συντάξεώς του καί γίνεται ἔτσι "συντακτικῶς ἀκόρεστο". Ἀσφαλῶς προκαλοῦνται ἔτσι μεταβολές τῆς στερεοχημικῆς διατάξεως τῆς πολυμερικῆς ἀλυσίδας ὥστε νά μή μείνει χωρίς γείτονες (ὑποκαταστάτες) τό κατιόν, ἀλλά γεγονός εἶναι ὅτι γίνεται πιό δραστικό καί εἶναι δυνατόν νά κάνει ἀντιδράσεις πού κάτω ἀπό ἄλλες συνθήκες δέν θά ἔκανε.

Ἐτσι ἰονομερές τοῦ Cu(II) πού ἔχει ἀποξηρανθῆ ἀντιδρᾶ μέ μονοξειδίο τοῦ ἀνθρακα σχηματίζοντας μιά ἄγνωστη ἕως τώρα καρβονυλική ἔνωση. Εἰσάγοντας ἀέρα ἢ ὑδρατιμούς στόν χῶρο πού βρίσκεται ἡ ἔνωση καί ὁ ὁποῖος ἐκκινῶνεται ἀπό τήν περίσσεια τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα καταστρέφεται τό καρβο-

νύλιο του Cu(II) και ανιχνεύεται CO₂. Τό πείραμα αυτό είναι μιá ένδειξη ότι μέ τήν τεχνική αυτή μπορούν νά παρασκευασθοῦν και άπομονωθοῦν ένώσεις πού είναι μοντέλα μετασταθῶν καταλυτικῶν ένδιαμέσων διότι ή όξειδωση μονοξειδίου σε διοξειδία του άνθρακα κινητικῶς δέν προχωρεϊ σε θερμοκρασίες δωματίου.

Διαλέξαμε νά δουλέψουμε μέ ένα ιδιαίτερα ένδιαφέρον πολυμερικό ύπόστρωμα πού παρασκευάζεται από τήν εταιρία du Pont και έχει τό έμπορικό όνομα "Nafion" ή υπερφθόρο σουλφονικό όξύ (PFSA). Τοῦτο έχει έξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα και έχει τόν ποιό κάτω χημικό τύπο. Μοιάζει κάπως μέ Teflon μέ έξαρτημένη σουλφονική ομάδα.



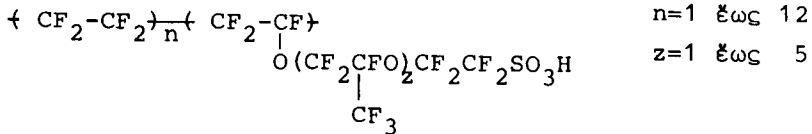
Σέ πρώτη φάση ήταν ανάγκη νά γνωρίσουμε τό πολυμερές, πῶς άλληλεπιδρά μέ νερό και άπλά κατιόντα τῶν στοιχείων τῆς I_α και II_α ομάδας και πῶς κατιόντα στοιχείων μεταπτώσεως συνδέονται μέ τίς άνιοντικές ομάδες του πολυμεροῦς. Τοῦτο είναι τό κυρίως άντικείμενο τῆς έργασίας αυτής άν και θα άναφερθῶ σε άντιδράσεις ίονομερῶν στοιχείων μεταπτώσεως μέ μικρά μόρια (π.χ. CO, NO, NH₃ κ.ά) πρὸς σχηματισμό συμπλόκων και άντιδράσεις τῶν συμπλόκων αὐτῶν πού άποτελεϊ μακροχρόνιο έρευνητικό πρόγραμμα. Η καταλυτική μελέτη τῶν συμπλόκων πού άποτελεϊ και αυτό άντικείμενο έκτεταμένης μελλοντικής έρευνας, δέν έχει άρχιση ακόμα.

Στό Α' μέρος τής διατριβής αυτής θά αναφερθῶ σύντομα καί γενικά

- α. στίς ιονεναλλακτικές ρητίνες-διότι μέ τήν μέθοδο τής ιονεναλλαγής γίνεται ἡ παρασκευή τῶν ιονομερῶν.
- β. στά συμπολυμερῆ καί ιονομερῆ μακρομόρια -διότι τέτοιο εἶναι πολυμερικό ὑπόστρωμα.
- γ. στούς ὁμογενεῖς καταλύτες πού προσαρτιῶνται σέ πολυμερῆ ὑποστρώματα -διότι ἀποτελεῖ τήν μελλοντική ἐξέλιξη τής ἔρευνας πού κάνω.
- δ. στήν συμβολομετρία καί ἀνάλυση τοῦ φάσματος συμβολῆς μέ μετασχηματισμό Fourier-διότι χρησιμοποιήθηκε τέτοιο φασματοφωτόμετρο γιά νά παρθοῦν τά φάσματα σέ ὅλη τήν ὑπερυθρη περιοχή καί διότι εἶναι σχετικά νέα καί ἐξαιρετικά πλεονεκτική μέθοδος.

3.6 Περίληψη

Στήν εργασία αυτή μελετήθηκαν μεμβράνες της ιοντικής πολυμερικής ένωσης



στην οποία δίνεται η έμπειρική όνομασία υπερφθορο σουλφονικό οξύ (PFSA) και ίονομερή παράγωγα με μεταλλοκατιόντα της Ια, ΙΙα ομάδας και ώρισμα στοιχεία μεταπτώσεως.

Μελετήθηκαν κυρίως τὰ υπέρυθρα φάσματα πού πάρθηκαν μέ τήν τεχνική τής συμβολομετρίας και μέ μετασχηματισμό Fourier από ηλεκτρονικό υπολογιστή ώστε και τὰ φασματικά δεδομένα νά εἶναι ιδιαίτερα αξιόπιστα και νά ικανοποιηθοῦν οἱ τεχνικές απαιτήσεις τῶν πειραμάτων πού πραγματοποιήθηκαν.

Στήν πρώτη φάση τής ἔρευνας ἐξετάσθηκαν τὰ φάσματα τής ὀξινης μορφῆς τής μεμβράνης και ίονομερῶν στοιχείων τής Ι_α και ΙΙ_α ομάδας πού παρασκευάσθηκαν κατόπιν ίονεναλλαγῆς ἀπό ὕδατικά διαλύματα ἀλάτων ἀλκαλίων και ἀλκαλικῶν γαιῶν. Διαπιστώθηκε ὅτι ἡ ἐναλλαγή εἶναι εὐκόλη και πλήρης και ὅτι ἡ ὀπτική διαπερατότητα τῶν ίονομερῶν στήν περιοχή ἀπό 3800 ἕως 1500 cm⁻¹ εἶναι μεγάλη ἐνώ τής ὀξινης μορφῆς μικρή ἐξ αἰτίας τῶν δεσμῶν ὕδρογόνου μεταξύ γειτονικῶν σουλφονικῶν ομάδων. Στήν ἄνω υπέρυθρη περιοχή ἐντοπίσθηκαν ταινίες πού ὀφείλονται σέ δόνηση τοῦ κατιόντος σέ κλωβό πού ἀποτελεῖται ἀπό τήν πολυμερική ἀλυσίδα και τίς γύρω ίοντικές ομάδες. Οἱ χαρακτηριστικές συχνότητες δονήσεως γιά κάθε κατιόν πείθουν γιά τήν ηλεκτροστατική στερέωση τῶν κατιόντων ἀπό τίς σουλφονικές ομάδες μέσα στήν μάζα τής μεμβράνης.

Γιά τὰ πειράματα ἀφυδατώσεως τῶν μεμβρανῶν σχεδιάσθηκαν και κατασκευάσθηκαν κατάλληλες κυψελίδες ὥστε ἡ θέρμανση

νά γίνεται μέ ταυτόχρονη έκκένωση. Παρατηρήθηκαν μικρές αλλά σημαντικές μεταβολές στίς δονήσεις τών σουλφονικών ομάδων όταν αφαιρεθεί τό συγκρατούμενο νερό πού σχηματίζει δεσμούς ύδρογόνου μέ τά ήλεκτροαρνητικά άτομα όξυγόνου τών ομάδων αύτών. Δέν παρατηρήθηκε διαφορά στίς συχνότητες τής κατιοντικής κίνησης.

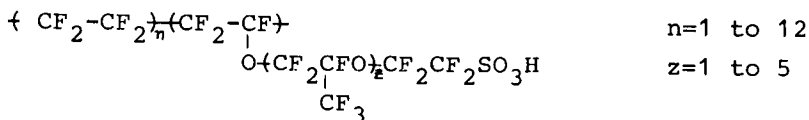
Στήν συνέχεια έξετάσθηκαν ίονομερή στοιχείων μεταπτώσεως πού παρασκευάζονται εύκολα από διαλύματα αλάτων τους. Ή άφαίρεση του νερού είναι πολύ πιό δύσκολη διότι μόρια τής ένώσεως αύτης βρίσκονται στήν σφαίρα συντάξεως του μεταλλοκατιόντος. Μικρές, πάλι, μεταβολές παρατηρούνται στίς δονήσεις τών σουλφονικών ομάδων κατά τήν άφυδάτωση.

Παρασκευάσθηκαν παράγωγα τών ίονομερών στοιχείων μεταπτώσεως μέ άμμωνία σέ ύδατικά διάλυμα ή στήν άέριο φάση. Καί στίς δύο περιπτώσεις τά φάσματα, μετά τήν άφυδάτωση, είναι όμοια καί ή μεμβράνη άποκτá τό χαρακτηριστικό χρώμα του άμμωνιακού συμπλόκου. Ίδιαίτερο ένδιακρόνον παρουσιάζουν οι άντιδράσεις τών ίονομερών Cu^{2+} , Ag^+ , Rh^{3+} καί Ru^{3+} μέ μονοξειδιο του άνθρακα. Σέ άουδατωμένες μεμβράνες τό μεταλλοκατίον βρίσκεται σέ ενεργοποιημένη κατάσταση (ως καί " συντακτικά άκόρεστο" ώστε νά είναι ικανό νά δεσμεύει ήλεκτροστατικά CO ή καί νά σχηματίζει καρβονυλικά σύμπλοκα.

Οι τεχνική τής ενεργοποίησης μέ άφαίρεση τών ύποκαταστατών (H_2O) έπιτρέπει στό μέταλλο νά κάνει άντιδράσεις πού στίς συνήθεις συνθήκες δέν θά έκανε. Για τόν λόγο αυτό πιστεύεται ότι άξίζει νά διερευνηθούν τά ίονομερή στοιχείων μεταπτώσεως σέ έκταση καί νά έξετασθούν σάν πιθανοί έτερογενείς καταλύτες. Τοϋτο θά είναι τό άντικείμενο μελλοντικής έρευνας.

Summary

We have studied membranes of the ionic polymeric material



which has been given the name perfluoro sulfonic acid (PFSA) and its ionomers with group I_a and II_a metal cations and certain transition metal ions.

We studied mainly the infrared spectra of the samples using a Fourier Transform Spectrophotometer with an on-line computer and multiple scanning and averaging so that the spectral information is especially trustworthy and accurate. Also experimental demands required the ratioing of single beam spectra.

In the initial phase of this research the spectra of acid forms of the membrane were examined as well as their ionomers with alkali and alkaline earth cations. The latter were prepared by ion exchange from aqueous solutions of their salts. It was found that the exchange was fast and complete and that the optical transmittance of the ionomers in the 3800 to 1500 cm⁻¹ region is high, whereas, that of their acid membranes low because of cooperative hydrogen bonding which absorbs strongly in this region. In the far infrared region we observed bands which are caused by the vibration of the cation in a cage which is composed of the polymeric chain and the adjacent sulfonic acid groups. The characteristic frequencies of vibration have persuaded us of the sulfonic groups within the bulk of the membrane.

For the dehydration experiments which were performed on the membranes appropriate cells were designed and these cells permit simultaneous heating and evacuation. Slight but significant changes in the vibrations of the sulfonic groups were observed when the water which hydrogen bonds to the electronegative oxygen atoms of these groups. No variations in the far infrared frequencies of cation motion were observed.

We then examined ionomers of transition metal ions which are easily prepared from aqueous solutions of their salts. The removal of water is much more difficult because a considerable number of water molecules in the coordination sphere of the metal ion. Again certain changes in the vibrations of the sulfonic groups are observed.

Derivatives of transition metal ionomers with ammonia were prepared using aqueous or gaseous ammonia. In both cases the spectra after dehydration were identical and the membrane acquired the characteristic color of the complex. The reactions of Cu^{2+} , Ag^+ , Rh^{3+} and Ru^{3+} with carbon monoxide are especially interesting. In dehydrated membranes the metal ion is in an activated state, perhaps "coordinatively unsaturated", and can bind CO electrostatically or form carbonyl complexes.

The technique of activation by removal of ligands (H_2O) permits the metal to undergo reactions which it would ^{not} normally perform. For this reason we believe that the transition metal ionomers warrant extensive investigation and testing as heterogeneous catalysts. This will be the object of future research.