

توزیع عامل سایلبل دار کننده N- (β- آمینواتیل) - γ- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان بر روی سطح سیلیس و نحوه شدن آن با یونهای Cu^{2+}

منصور عابدینی

دانشگاه تهران - دانشکده علوم - گروه شیمی

مقدمه

تشکیل کمپلکسهای یونهای فلزی بر سطح اکسیدهای فلزی عامل دار شده در شیمی تجزیه و در کاتالیز (۱ و ۲) و در کاتالیز (۳، ۴، ۵ و ۶) کاربردهای بالقوه دارد. عوامل جفت کننده سیلان از نوع X_2SiL یا XSiR_2L که در آنها X یک گروه آبکافت شونده و L لیگاند یا گروهی که می تواند به لیگاند تبدیل شود، از جمله واکنشگرهای مورد توجه برای عامل دار کردن گروههای هیدروسیل سیلیس و دیگر اکسیدهای فلزی است. عوامل سایلبل دار کننده با توجه به پایداری گرمایی و آبکافتی پیوند سیلوکسان در سطح، همراه با فراهم بودن گروههای لیگاند شونده متنوعی که قادر به تشکیل کمپلکس با گونه های فلزی مورد نظر باشند، در زمره عوامل جفت کننده مناسب به شمار می آیند (۳ و ۷).

یکی از کاربردهای به ویژه مهم سیلیس عامل دار شده با سیلان برای فاصله انداختن بین مراکز فعال کاتالیزوری است. برای مثال، با به کار بردن عوامل جفت کننده $\text{EtOSiMe}_2\text{C}_6\text{H}_5$ یا $(\text{EtO})_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ می توان مراکز فعال کاتالیزوری تک هسته ای Cp-SiL نمایشگر لیگاند سیکلوپنتادی انیل متصل به سیلیس است، بر روی سیلیس به وجود آورد، در حالی که گونه های تک هسته ای مشابه در محلول همگن ناپایدار بوده و کمپلکسهای دوهسته ای مثل $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}\mu\text{-(CO)}_2\text{-Fe}(\text{CO})\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ را که از نظر کاتالیزوری غیر فعال اند تولید می کنند (۶).

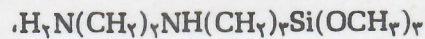
اگرچه بر سطوح سایلبل دار شده که یک یا تعداد بیشتری لایه های مولکولی از عامل جفت کننده دارند کار شده است، ولی در مورد ماهیت سطح سیلیس که به طور جزئی سایلبل دار شده مناسب فاصله انداختن بین کمپلکسهای فلزی باشد اطلاعات چندانی در دست نیست. در این کار تحقیقی اتصال Cu^{2+} به ژلهای سیلیس دارای منافذ کوچک و بزرگ که با N- (β- آمینواتیل) - γ- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان،

چکیده

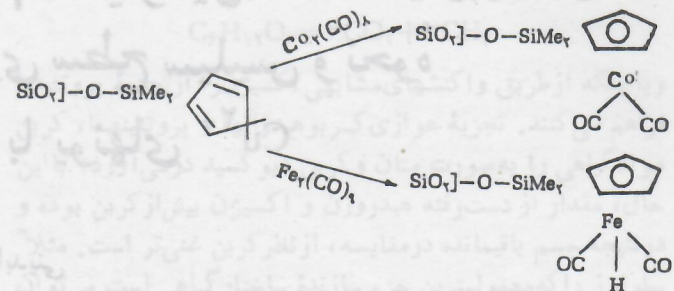
تشکیل کمپلکسهای یونهای فلزی بر سطح اکسیدهای فلزی عامل دار شده در شیمی تجزیه و در کاتالیز کاربردهای بالقوه دارد. عوامل جفت کننده از نوع X_2SiL یا XSiR_2L که در آنها X یک گروه آبکافت شونده و L یک لیگاند است از جمله واکنشگرهای مناسب برای عامل دار کردن گروههای هیدروسیل در سطح سیلیس و اکسیدهای فلزی است. این واکنشگرها از نظر پایداری گرمایی و آبکافتی پیوند سیلوکسان در سطح، جالب توجه اند.

پاره ای از کاتالیزورهای تک هسته ای در محلول همگن پایدار نبوده بر اثر تشکیل کمپلکسهای دوهسته ای فعالیت کاتالیزوری خود را از دست می دهند. با به کار بردن سیلیس عامل دار شده توانسته اند به وسیله فاصله انداختن بین مراکز فعال کاتالیزوری چنین کاتالیزورهای را پایدار سازند. از آنجا که در مورد سطح به طور جزئی سایلبل دار شده سیلیس و مناسب بودن آن برای فاصله انداختن بین مراکز فعال کاتالیزوری مطالب زیادی شناخته نشده است، در این تحقیق اتصال Cu^{2+} به ژلهای سیلیس دارای منافذ کوچک و بزرگ که با N- (β- آمینواتیل) - γ- آمینو-

پروپیل تری متوکسی سیلان در شرایط آبی و همچنین غیر آبی عامل دار شده است مورد بررسی قرار گرفته است. به وسیله طیف بینی ESR دو گونه Cu(en-SiL)^{2+} و Cu(en-SiL)^{+} که در اینجا en-SiL نماینده لیگاند اتیلندی آمین سوار شده بر روی سیلیس است، تشخیص داده می شود. توزیع یونهای Cu^{2+} بین این دو محل به مقدار مس، اندازه منافذ و شرایط انجام واکنش سایلبل دار کردن (آبی و غیر آبی) بستگی دارد. همه گروههای en-SiL متصل شده به سطح، صرف نظر از شرایطی که برای انجام واکنش به کار رفته باشد، برای اتصال کمی Cu^{2+} در اختیار نیستند. همچنین در غلظتهای کم Cu^{2+} ، Cu(en-SiL)^{2+} با Cu(en-SiL)^{+} رقابت مناسبی دارد. تشکیل پیوند هیدروژنی درونی گروه γ- آمینو و تشکیل سیلان از جمله مکانیسمهای ممکن برای رقابت با تشکیل کمپلکس در نظر گرفته شده اند.



عامل دار شده است مورد بررسی قرار گرفته و به وسیله طیف بینی رزونانس اسپین الکترون (ESR) دو گونه $Cu(en-SIL)^{2+}$ و $Cu(en-SIL)^{+}$ که در اینجا en-SIL نماینده لیگاند اتیلن دی آمین سوار شده بر سیلیس است، تشخیص داده می شود. توزیع Cu^{2+} بین این دو محل به صورت تابعی از غلظت Cu^{2+} اطلاعاتی درباره ماهیت واکنش جفت شدن با سیلانهای سطح به دست می دهد.



تجربی

دو نوع ژل سیلیس به کار برده شده است. ژل سیلیس ۹۵۰ (ماتسون، کلمن و بل) از نوع منافذ کوچک است که اندازه متوسط منافذ آن ۲۵ Å و مساحت سطح ۵۴۰ m²/g است. نوع دیگر، ژل سیلیس ۹۵۲ (داویسون) که اندازه متوسط منافذ آن ۲۰۰ Å و مساحت سطح آن ۳۵۰ m²/g است. عامل سایلبل دار کننده، N-(β-آمینو اتیل)-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان، به نام تجارتي Z-۶۰۲۰ سیلان، توسط شرکت داو-کورنینگ تأمین شده است. واکنشگر سایلبل دار کننده به صورت تازه تقطیر شده (نقطه جوش = ۱۱۰°C/۱۰ تور)، $n_D^{20} = ۱.۴۳۲$ (۱۴۳۲) مورد استفاده قرار گرفته است. نسبت عامل جفت کننده سیلان به ژل سیلیس با یک گروه en-SIL به ازای هر ۱۲۰۰ Å² مطابقت می کند. واکنش سایلبل دار کردن در شرایط غیر آبی اجرا شد و برای این منظور ژل سیلیس را قبل از آنکه به مدت ۵ ساعت در ۲۷۵°C حرارت دادیم تا رطوبت آن کاملاً گرفته شود. این ژل را در اتمسفر نیتروژن در تولوئن خشک به حالت تعلیق درآورده و مقدار لازم از محلول ۱٪ وزنی سیلان در تولوئن خشک به آن اضافه شد. بعد از چندین ساعت بهمزدن ژل را صاف کرده و آن را به مدت یک ساعت در ۸۰°C خشک می کنیم. اجرای واکنش در تولوئن در حال بازروانی در ۱۱۰°C نتایجی را که از نظر اتصال با Cu^{2+} به دست داد با نتایج به دست آمده برای محصول سایلبل دار شده دردمای اتاق یکسان بود. سیلان دارای گروه عاملی آمینو به اندازه کافی خصلت بازی دارد که واکنش جفت شدن را در دمای اتاق کاتالیز کند (۳). برای واکنشهای سایلبل دار شدن که در آب انجام شد ابتدا ژل سیلیس را با حداقل مقدار آب مرطوب و سپس مقدار لازم از محلول تازه تهیه شده یک درصد وزنی از سیلان عامل دار آمینو را اضافه می کنیم. پس از یک ساعت بهمزدن، ژل را صاف کرده با آب و الکل شستشو می دهیم و سپس آن را به مدت یک ساعت در ۸۰°C خشک می کنیم. فقدان عامل جفت کننده در زیر صافی حاکی از آن است که تمامی سیلان در سطح سیلیس جفت شده است. برای اتصال Cu^{2+} ، مقادیر معلوم از محلول آبی $Cu(NO_3)_2$ را به ژل

سیلیس به حالت تعلیق در آب اضافه می کنیم. پس از برقراری تعادل به مدت یک ساعت، ژل را صاف کرده با مقدار کم آب شستشو می دهیم و در هوا خشک می کنیم. برای شناسایی جمعیت های نسبی گونه های $Cu(en-SIL)^{2+}$ و $Cu(en-SIL)^{+}$ از مقایسه شدت های علامت $g_{||}$ با شدت های نسبی مخلوط های شناخته شده $Cu(en)^{2+}$ و $Cu(en)^{+}$ در شیشه متانول استفاده شده است. طیف های ESR در دمای نیتروژن مایع با استفاده از استاندارد خارجی DPPH (دی فنیل پیکریل هیدرازید) به وسیله طیف سنج واریان E-۴ برداشته شده است.

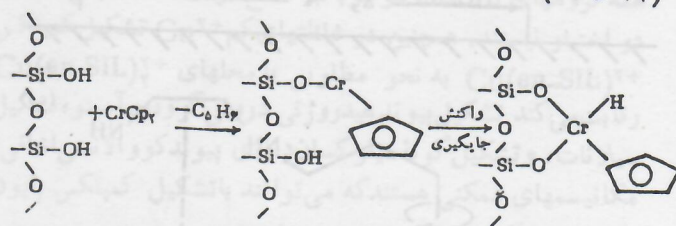
بحث

دو ژل سیلیس خشک که اندازه متوسط منافذ آنها ۲۵ Å و ۲۰۰ Å بود دردمای اتاق با سیلان دارای گروه عاملی دی آمین در تولوئن خشک در شرایط غیر آبی واکنش داده شد و چون نسبت عامل جفت کننده به مساحت سطح با یک گروه سایلبل به ازای هر ۱۲۰۰ Å² مطابقت داشت، بنابراین سطح سیلیس باید فقط به طور جزئی باتک لایه عامل جفت کننده اشغال شده باشد. سپس این ژل سایلبل دار شده را با مقادیر معلوم از محلول آبی $Cu(NO_3)_2$ به حالت تعادل در آورده و جمعیت های نسبی محلهای $Cu(en-SIL)^{2+}$ و $Cu(en-SIL)^{+}$ را به وسیله طیف بینی ESR برآورد کردیم.

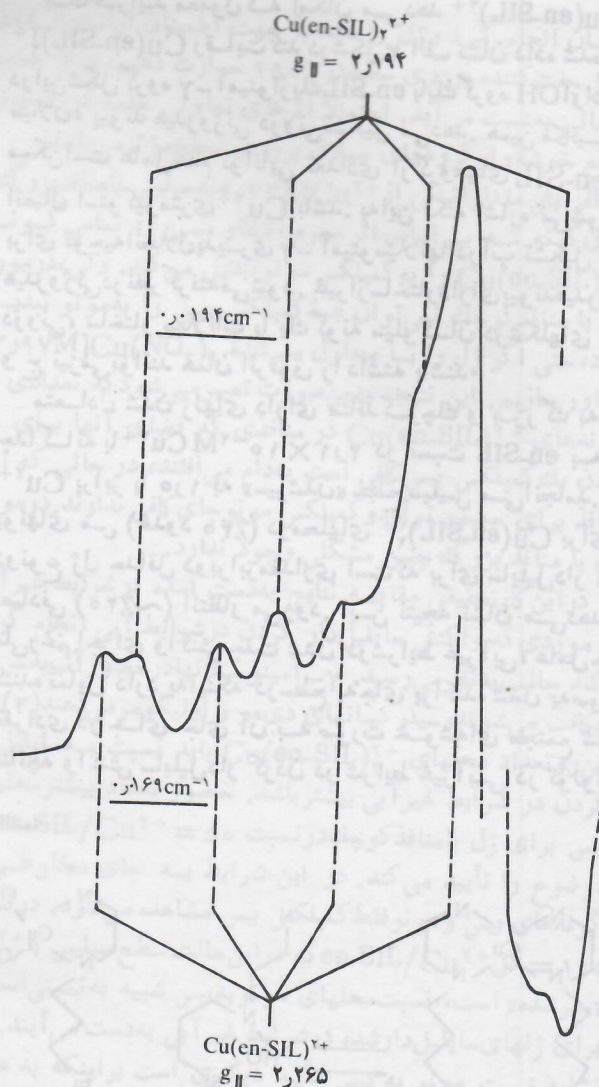
در طیف ESR گونه های $Cu(en-SIL)^{2+}$ و $Cu(en-SIL)^{+}$ در ۱۹۶°C، $g_{xx} = g_{yy} > g_{zz}$ است (۸). در شکل ۱ طیف یک ژل سایلبل دار شده که در آن جمعیت های دو محل $Cu(en-SIL)^{2+}$ و $Cu(en-SIL)^{+}$ تقریباً یکسان است مشاهده می شود. برای کمپلکس مونو، $g_{||} = ۲.۲۷$ ، $g_{\perp} = ۰.۵۱۷$ cm⁻¹ و $A_{||} = ۲۰۷$ و $A_{\perp} = ۰.۵۳$ cm⁻¹ است و برای کمپلکس بیس هم $g_{||} = ۲.۱۹$ ، $g_{\perp} = ۰.۵۱۹$ cm⁻¹ و $A_{||} = ۲۰۴$ و $A_{\perp} = ۰.۵۰۷$ cm⁻¹ است، پارامترهای ESR با مقادیر به دست آمده برای نمونه های اصیل $Cu(en)^{2+}$ و $Cu(en)^{+}$ در شیشه متانول توافقی نشان می دهند. این پارامترها همچنین با پارامترهای مشاهده شده برای $Cu(en)^{2+}$ و $Cu(en)^{+}$ که به طور الکتروستاتیک به سطوح ژئولیتها (۸) و خاکهای رس (۹) متصل شده اند سازگار است. هیچ شواهدی برای $Cu(H_2O)^{2+}$ که به قسمتهای سایلبل دار نشده ژل متصل شده باشد به دست نیامد ($g_{||} = ۲.۳۶$ ، $g_{\perp} = ۰.۱۳۸$ cm⁻¹، $A_{||} = ۱۰$).

نتایج حاصل برای اتصال Cu^{2+} در جدول ۱ داده شده است. در نسبت $en-SIL/Cu^{2+} > ۵$ کل $en-SIL/Cu^{2+}$ تمامی Cu^{2+} به طور کمی به ژل سایلبل دار شده متصل می شود. با افزودن مقدار مس، یونهای بیشتری به سطح متصل می شوند، ولی این اتصال کمی نیست. تجزیه شیمیایی ژل با منافذ بزرگ که در شرایط غیر آبی سایلبل دار شده و با $10^{-2} M Cu^{2+} \times ۲.۱$ در ۱۰ = کل $en-SIL/Cu^{2+}$ به حالت تعادل در آمده، نشان می دهد که نسبت $en-SIL$ به Cu^{2+} در سطح حدود ۳۰ است. با توجه به اینکه در این شرایط نسبت $Cu(en-SIL)^{2+} : Cu(en-SIL)^{+}$ برابر ۵۵:۴۵ است، فقط حدود ۵۰٪ گروه های $en-SIL$ در کمپلکس شدن با مس شرکت کرده اند و این نشان می دهد که همه گروه های $en-SIL$ به راحتی برای تشکیل کمپلکس با یون مس در اختیار نیستند.

درگیر تشکیل کمپلکس با مس باشند، در آن صورت نسبت $\text{Cu(en-SIL)}^{2+}:\text{Cu(en-SIL)}^{2+}$ از نظر آماری انتظار می‌رود ۸۰:۲۰ باشد. یک شاهد شیمیایی برای جفت بودن گروههای میلانول موفقیت در سوار کردن کروموسن بر روی سیلیس است که از این کاتالیزور برای بسپارش اتیلن در یونیون کار باید استفاده می‌شود (۱۴ و ۱۵).



در مورد ژل سیلیس با منافذ کوچک که در شرایط غیر آبی سایلیل دار شده است مشاهده می‌کنیم که برای $\text{en-SIL}/\text{Cu}^{2+} = 50$ ، در این نسبت تمامی Cu^{2+} متصل شده است، نسبت $\text{Cu(en-SIL)}^{2+}:\text{Cu(en-SIL)}^{2+}$ برابر ۳۰:۷۰ است. این نتیجه تا حدودی تعجب آور است، زیرا از نظر آماری فقط کافی است که ۳۳٪ گروههای en-SIL در حد مطلوب به هم نزدیک باشند تا اینکه تمامی یونهای مس در این غلظت کم در محلهای Cu(en-SIL)^{2+} که از نظر ترمودینامیکی پایدار ترند قرار گیرند. حتی اگر فرض کنیم که نیمی از گروههای en-SIL به دلایلی نتوانند با Cu^{2+} اتصال برقرار کنند، که در آن صورت پوشش مؤثر سطح به یک گروه en-SIL به ازای هر $2400 \text{ \AA}^2$ تقلیل می‌یابد، مقدار $P_{\text{r}} = 0.16$ باز هم به اندازه کافی بزرگ است که امکان بدهد تمامی یونهای مس به صورت کمپلکس بیس متصل شوند. ژل سیلیس با منافذ بزرگ، از نظر مقایسه، در همین شرایط سایلیل دار شدن و غلظت Cu^{2+} ، چنانکه انتظار می‌رود، فقط محلهای Cu(en-SIL)^{2+} را نشان می‌دهد. در مورد ژل سیلیس با منافذ کوچک وقتی که مقدار مس را ده برابر می‌کنیم و نسبت $\text{en-SIL}/\text{Cu}^{2+}$ به ۵ می‌رسد، باز هم مشاهده



شکل ۱. طیف ESR (196°C) Cu^{2+} متصل به ژل سیلیس که به وسیله N- (ب-آمینواتیل) - γ -آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان سایلیل دار شده است. جمعیتهای Cu(en-SIL)^{2+} و Cu(en-SIL)^{2+} تقریباً برابرند.

جدول ۱. اتصال Cu^{2+} به ژلهای سیلیس سایلیل دار شده که به ازای هر $1200 \text{ \AA}^2$ یک گروه en-SIL دارد.

$\text{Cu(en-SIL)}^{2+}:\text{Cu(en-SIL)}^{2+}$		غلظت اولیه Cu^{2+} M	
ژل با منافذ کوچک	ژل با منافذ بزرگ	en-SIL کل Cu^{2+}	
الف - سایلیل دار کردن در شرایط غیر آبی			
۰:۱۰۰	۳۰:۷۰	*۵۰	3.2×10^{-2}
-	۴۰:۶۰	*۵	5.7×10^{-2}
۵۵:۴۵	۶۰:۴۰	۱	2.1×10^{-2}
۱۰۰:۰	۷۰:۳۰	۱۰-۳	۰.۷۳
ب - سایلیل دار کردن در شرایط آبی			
۰:۱۰۰	۰:۱۰۰	*۵۰	3.2×10^{-2}
۴۰:۶۰	۵۵:۴۵	۱	2.4×10^{-2}
۱۰۰:۰	۶۵:۳۵	۱۰-۳	۰.۷۳

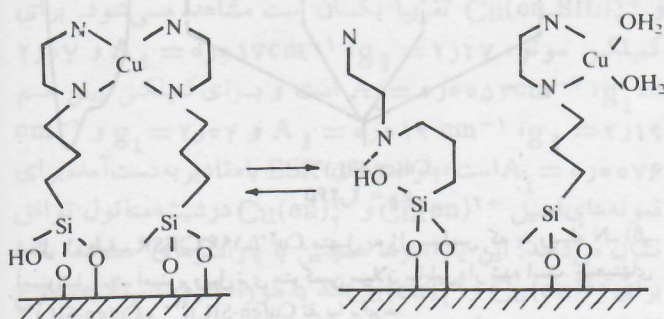
* در این نسبتها تمامی یونهای مس به طور کمی متصل می‌شود.

قبل از پرداختن به نتایج جدول ۱ ببینیم که از نظر آماری توزیع محلهای مونو و بیس برای سطحی که به طور تصادفی سایلیل دار شده باشد چیست. برای یک سطح معین که به وسیله گروههای en-SIL پوشیده می‌شود احتمال یافتن دو لیگاند در فاصله‌ای که به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک باشند، که یک کمپلکس بیس تشکیل شود، به طول زنجیر en-SIL بستگی دارد. همان طوری که در شکل ۲ نشان داده شده، بسته به تعداد پیوندهای Si-O که بین عامل جفت کننده و سطح تشکیل می‌شود، دو مقدار برای طول زنجیر en-SIL (r) امکان پذیر است. در جدول ۲ برای هر دو مقدار r ، احتمال (P_{r}) یافتن دو گروه en-SIL در محدوده $2r$ ، که به اندازه کافی برای تشکیل یک کمپلکس بیس به یکدیگر نزدیک باشند، نشان داده شده است. نظر به اینکه گروههای OH در سطح سیلیس به میزان وسیعی به صورت جفت هستند (۱۱، ۱۲، ۱۳) احتمال اینکه بین عامل جفت کننده و سطح دو پیوند Si-O تشکیل شود زیاد است. از این رو مقادیر $r = 5$ و $P_{\text{r}} = 0.33$ برای سایلیل دار شدن تصادفی سطح سیلیس مناسبتر خواهد بود. چنانچه تمامی گروههای en-SIL

يك فرايند معقول كه امكان مى دهد Cu(en-SIL)^{2+} با Cu(en-SIL)^{2+} رقابت كند در شكل ۳ الف نشان داده شده است، در اين شكل گروه γ -آمينوازيك en-SIL با يك گروه OH آزاد روى سيلان، پيوند هيدروژنى درونى تشكيل مى دهد. همين مكانيسم نيز ممكن است عامل عدم توانايى تعدادى از گروههاى en-SIL برائى اتصال استوكيومترى Cu^{2+} باشد. به اين نكته اشاره مى شود كه برائى توجيه انحلال پذيرى γ -آمينوسيلانها در آب تشكيل پيوند هيدروژنى در نظر گرفته مى شود. غير از ساختار داراى پيوند هيدروژنى درونى، ساختار سيلانات يا يك گونه ميلوكسان در شكلهاى ۳ ب و ج نيز مى توانند همان اثر فوق را داشته باشند.

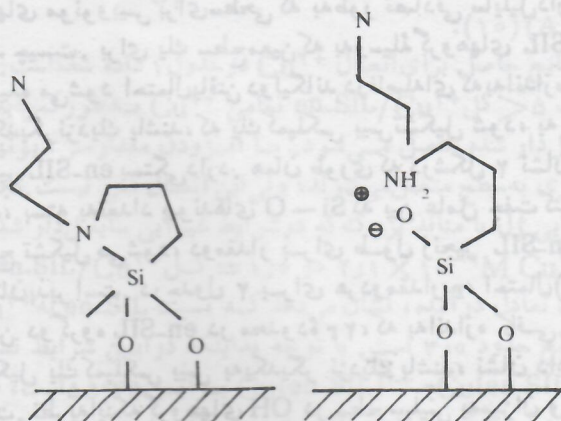
متعادل شدن ژلهاى داراى منافذ كوچك و بزرگ به طور جدا گانه با $2 \times 10^{-2} \text{M Cu}^{2+}$ در نسبت en-SIL به كل Cu^{2+} برابر با ۱۰ به «سیرشدن» سطح سيليس مى انجامد. كسر يونهاى مس (حدود ۴۰٪) در محلهائى Cu(en-SIL)^{2+} برائى هر دو نوع ژل حداقل دو برابر مقدارى است كه برائى سايليل دار شدن تصادفى (۲۰٪) انتظار مى رود. اين نتيجه نشان مى دهد كه على رغم اجرائى واكنش جفت شدن در شرايط غير آيى، عامل جفت كننده تمايل دارد به اينكه در سطح به جاى پراكنده شدن به صورت انفرادى در جاى جاى آن به صورت خوشه هاى مجتمع شود. چنانچه واكنش سايليل دار كردن در شرايط غير آيى در تولوئن

(الف)



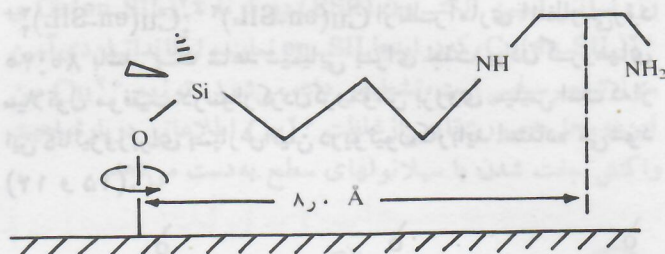
(ج)

(ب)

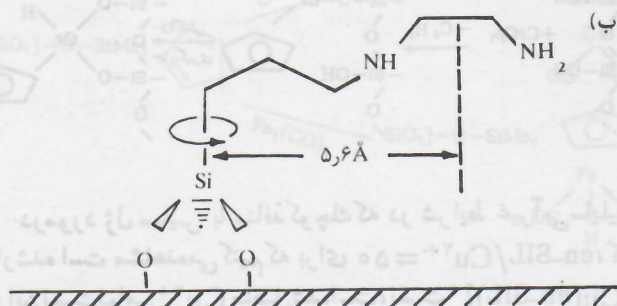


شكل ۳. الف) تشكيل پيوند هيدروژنى درونى كه با كمپلكس شدن مس به وسيله دو محل en-SIL مجاور هم رقابت مى كنند. شكلهاى ديگرى كه همين اثر را دارند عبارت اند از: ب) ساختار سيلانات يا ج) يك سيلوكسان با پيوند كووالانسى اضافى

(الف)



(ب)



شكل ۲. بستگى طول زنجير en-SIL به تعداد پيوندهاى Si-O كه با سطح سيليس جفت شده اند.

مى شود كه كمپلكس مونو به خوبى با كمپلكس بيس رقابت مى كند و در نسبت مونو به بيس فقط تغيير مختصرى به وجود مى آيد. دراينجا بايد از اين مكانيسم كه گونه Cu(en-SIL)^{2+} ممكن است با به دام افتادن در منافذ كوچك پايدار شده باشد صرف نظر كنيم، زيرا وقتى كه ژل داراى كمپلكس مونو و بيس را با ژل عامل دار شده اى كه عارى از يون فلزى است به حالت تعليق مخلوط كرده و به هم مى زنيم، به توزيع مجدد يونهاى Cu^{2+} و افزايش كمپلكس بيس مى انجامد. در نتيجه Cu^{2+} متصل به سطح تغيير پذير بوده و بايد بتواند به محلى كه از نظر ترموديناميكى پايدار تر است مهاجرت كند. همچنين افزايش مقدار اضافى از اتيلن دى آمين آزاد به ژل سايليل دار شده تمامى كمپلكس Cu(en-SIL)^{2+} را به كمپلكس $\text{Cu(en-SIL)(en)}^{2+}$ تبديل مى كند كه نشان مى دهد تمامى كمپلكسهاى Cu(en-SIL)^{2+} در سطح برائى انجام واكنش با يك كى ليت دوم آماده اند.

جدول ۲. جمعيتهاى محاسبه شده نسبى محلهائى Cu(en-SIL)^{2+} و $\text{Cu(en-SIL)(en)}^{2+}$ برائى سايليل دار شدن تصادفى سطحى كه داراى يك گروه en-SIL به ازاي هر 1200 Å^2 است

عده پيوندهاى Si-O با سطح	طول زنجير en-SIL r(Å)	af p _{tr}	$\text{Cu(en-SIL)}^{2+}:\text{Cu(en-SIL)(en)}^{2+}$
۱	۸۰	۰.۶۷	۵۰ : ۵۰
۲ يا ۳	۵۶	۰.۳۳	۲۰ : ۸۰

الف) احتمال يافتن دو گروه en-SIL در فاصله ۲ از يكديگر با صرف نظر كردن از مساحتى كه به وسيله يك گروه en-SIL اشغال مى شود.

ب) مقادير پيش بينى شده وقتى كه تمامى گروههاى en-sil در تشكيل كمپلكس درگير باشند، يعنى وقتى كه سيليس «سیر شده» باشد.

به وسیله ESR قابل تشخیص است: کمپلکس مونو، Cu(en-SIL)^{2+} و کمپلکس بیس، Cu(en-SIL)^{3+} . توزیع یونهای مس بین این دو محل، به مقدار یونهای مس متصل شده، اندازه منافذ ژل و شرایط اجرای واکنش سایلبل دار کردن (آبی و غیر آبی) بستگی دارد. صرف نظر از شرایط آبی یا غیر آبی به کار رفته برای اجرای واکنش جفت کردن، همه گروههای en-SIL موجود در سطح برای اتصال کمی Cu^{2+} در اختیار نیستند. همچنین در غلظتهای کم Cu^{2+} تشکیل کمپلکس Cu(en-SIL)^{2+} به نحو مطلوبی با محلهای Cu(en-SIL)^{3+} رقابت می کند. تشکیل پیوند هیدروژنی درونی گروه γ -آمینو، تشکیل سیلانها، و تشکیل گونه سیلوکسان دارای پیوند کووالانسی اضافی، مکانیسمهای ممکن هستند که می توانند باعث تشکیل کمپلکس بایون فلزی رقابت کنند.

در شرایطی که تمامی گروههای قابل دسترس en-SIL با Cu^{2+} اتصال دارند، جمعیت محلهای Cu(en-SIL)^{3+} از آنچه بر اساس توزیع تصادفی گروههای en-SIL انتظار می رود بیشتر است. نتیجه اخیر به اندازه منافذ و شرایط اجرای واکنش جفت شدن بستگی ندارد و به این ترتیب می توان گفت که عامل جفت کننده تمایل دارد که بر سطح سیلیس به طور خوشه وار تجمع کند و دلیل آن شاید اثرهای جذب تعاونی باشد. البته، این تجمع خوشه وار عامل جفت کننده برای فاصله انداختن بین مراکز فعال کاتالیزوری بر سطح سیلیس پدیده ای نامطلوب است. با ژل دارای منافذ بزرگ می توان تمام گونه های Cu(en-SIL)^{3+} را از راه مجاورت ژل با مقدار اضافی Cu^{2+} به گونه Cu(en-SIL)^{2+} تبدیل کرد. ولی، در مورد ژل با منافذ کوچک تعدادی از محلهای Cu(en-SIL)^{3+} به وسیله به دام افتادن در این منافذ پایدار شده و به Cu(en-SIL)^{2+} تبدیل نمی شوند.

مراجع

1. D.E. Leyden and G.H. Luttrell, *Analy. Chem.*, vol. 47, No. 9, 1975.
2. D.E. Leyden, G.H. Luttrell and T.A. Patterson, *Analy. Letters*, 8(1), 51-56 (1975).
3. K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. Mckenzie, R.C. Pitkethly and P.J. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, 87, 203 (1975).
4. K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, T.E. Lester, S. Mckenzie, R.C. Pitkethly and P.J. Robinson, *J. Organometal. Chem.*, 107, 393 (1976).
5. R. Jackson, J. Ruddlesden, D.J. Thompson and R. Whelan, *J. Organometal Chem.*, 125, 57 (1977).
6. Ferdinand R.W.P. Wild, G. Gubitosa and Hans H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.*, 148, 73 (1978).
7. O.K. Johansson, F.O. Stark, G.E. Vogel and R.M. Fleischmann, *J. Composite Materials*, 1, 278 (1967).
8. P. Pelgneur, J.H. Lunsford, W. DeWilde, and R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, 81, 1179 (1977).
9. F. Velghe, R.A. Schoonheydt, J.B. Uytlerhoeven, P. Pelgneur and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 81, 1187 (1977).
10. D.M. Clementz, T.J. Pinnavaia, and M.M. Mortland, *J. Phys. Chem.*, 77, 196, 1973.
11. J.B. Peri and A.L. Hensley, Jr., *J. Phys. Chem.*, 72, 2926 (1968).
12. C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell and J.A. Hochey, *J. Phys. Chem.*, 73, 3947 (1969).
13. M. Zamora and A. Córdoba, *J. Phys. Chem.*, 82, 588 (1978).
14. D.T. Laverty, J.J. Rooney, and A. Stewart, *J. Catal.*, 45, 110 (1976).
15. F.J. Karol, C. Wn W.T. Reichle, and N.J. Maraschin, *J. Catal.*, 60, 68 (1979).
16. J.P. Candlin and H. Thomas, *Advances in Chemistry series*, 132, 212 (1974).

جوشان انجام گیرد و ژل را متعاقباً جهت اطمینان از استوار شدن عامل جفت کننده بر روی سطح در 150°C حرارت دهیم، عملاً نتایج یکسانی به دست می آید. احتمالاً اثرهای تعاونی جذب در تسهیل تجمع خوشه وار گروههای سیلان بر روی سطح مؤثر می باشد. افزایش مقدار اضافی از 73MCu^{2+} به سیلیس با منافذ بزرگ، همان گونه که بر اساس اثر جرم انتظار می رود تمامی گونه Cu(en-SIL)^{3+} را به کمپلکس مونو تبدیل می کند. ولی، در مورد ژل با منافذ کوچک نمی توان همه کمپلکس بیس را به مونو تبدیل کرد، حتی اگر ژل را با محلول میر شده $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ مجاور سازیم. این نتیجه بدین صورت تعبیر می شود که تعدادی از گونه های Cu(en-SIL)^{3+} در منافذی که فضای آنها برای جا دادن یک کمپلکس بیس کافی است به دام می افتند، در حالی که این منافذ برای حضور توأم دو کمپلکس مونو جای کافی ندارند. در مورد ژل با منافذ بزرگ چنین مشکلی وجود ندارد.

در این کار تحقیقی مقایسه نتایج به دست آمده در شرایط غیر آبی با موردی که واکنش سایلبل دار کردن در شرایط آبی انجام گرفته باشد جالب به نظر می رسد. γ -آمینو سیلانها در حضور آب به سرعت آبگافت می شوند و سیلوکسانهای دیمر و اولیگومر می دهند (۳). از این رو تعداد محلهای Cu(en-SIL)^{3+} باید نسبت به سایلبل دار کردن در شرایط غیر آبی بیشتر باشد. حضور تعداد بیشتر محلهای بیس برای ژل با منافذ کوچک در نسبت $\text{en-SIL/Cu}^{2+} = 50$ موضوع را تأیید می کند. در این شرایط به جای مخلوطی از گونه های بیس و مونو فقط کمپلکس بیس مشاهده می شود. در نسبت $100 = \text{en-SIL/Cu}^{2+}$ که در این حالت سطح سیلیس با Cu^{2+} «میر شده» است، نسبت محلهای مونو به بیس شبیه به نسبتی است که برای ژلهای سایلبل دار شده در شرایط غیر آبی به دست می آیند. این تشابه نسبت مونو به بیس تأیید دیگری است بر اینکه به هنگام اجرای واکنش سایلبل دار کردن در شرایط غیر آبی، عامل جفت کننده تمایل دارد که بیشتر به صورت خوشه ای بر سطح قرار گیرد و همچنین مسئله به دام افتادن Cu(en-SIL)^{3+} در منافذ کوچک برای ژل با منافذ کوچک به وسیله داده های سایلبل دار کردن در محیط آبی تأیید می شود، زیرا که همانند مورد سایلبل دار کردن در محیط غیر آبی تبدیل تمامی محلهای Cu(en-SIL)^{3+} به کمپلکس مونو در ژل با منافذ کوچک امکان پذیر نشد، در حالی که، ژل با منافذ بزرگ منحصرراً در حضور مقدار اضافی 73MCu^{2+} ، کمپلکس مونو می دهد.

به طوری که نشان داده شده است، چنانچه ژل با منافذ بزرگ به مدت ۱۷ ساعت تحت خلأ در 55°C حرارت داده شود، فقط دارای گروههای تکی OH است (۱۶). سایلبل دار کردن چنین ژلی در شرایط غیر آبی نشان می دهد که در نسبت $50 = \text{en-SIL/Cu}^{2+}$ کل به جای داشتن کمپلکس مونو، ترکیب سطح شامل $70\% \text{Cu(en-SIL)}^{2+}$ و $30\% \text{Cu(en-SIL)}^{3+}$ است که باز در تأیید تمایل عامل جفت کننده به تجمع خوشه وار بر سطح سیلیس است.

نتیجه گیری

برای اتصال Cu^{2+} به گروههای تک لایه $N(\beta\text{-آمینواتیل})-\gamma$ -آمینوپروپیل سایلبل که به ژل سیلیس جفت شده است دو نوع محل