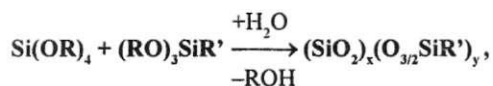


ЕЛЕКТРОННА ТА ПРОСТОРОВА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II) З ДЕЯКИМИ АМІНОАЛКІЛСИЛАНАМИ

В статті з використанням методів квантової хімії на прикладі координаційних сполук міді (II) з деякими аміноалкілсилановими лігандами як модельних систем показана можливість встановлення складу та будови комплексів, що утворюються на поверхні функціоналізованих полісілоксано-вих сорбентів.

Вступ

Останнім часом інтенсивно розвивається хімія функціоналізованих полісілоксанів (ФПС), які отримують з використанням золь-гель методу [1]. Хімізм цього методу описується реакцією гідролітичної поліконденсації (схема 1).



де R = CH₃ або C₂H₅; R' = -(CH₂)₃NH₂; -(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂; -(CH₂)₃SH і т. п.

Схема 1

В цьому випадку, на відміну, наприклад, від модифікованих дисперсних кремнеземів, можна отримати речовини з доволі високим вмістом функціональних груп на поверхні (до 3,0–4,0 ммоль/г). Тому однією з потенціальних областей використання ФПС є сорбційні процеси, спрямовані, передусім, на вилучення, розділення і концентрування металів [2]. У цьому плані особливе місце займають специфічні сорбенти, тобто сорбенти, які мають здатність поглинати із розчинів іони тільки одного металу. Останнього досягають, як правило, закріпленням на поверхні сорбенту функціональних груп, які вибірково зв'язують певний катіон, і/або варіюванням умов поглинання (рН середовища і т. п.). Але це часто викликає подорожчання, наприклад, сорбентів і вимагає додаткових витрат. Враховуючи високу варіабельність золь-гель методу, до розв'язку цієї проблеми, тобто до створення дешевих специфічних сорбентів на іони металів, здається, можна підійти дещо інакше. Іншими словами, чи не можна за допомогою золь-гель техніки розробити методи отримання специфічних сорбентів на іони металів, використовуючи

в ході синтезу реагенти зі звичайними функціональними групами (типу амінних)? Такі реагенти дешеві і давно продукуються промисловістю.

Один із можливих підходів може складатись із синтезу так званих сорбентів "з пам'яттю". Суть його полягає в тому, що на першому етапі з використанням трифункціонального силану попередньо в розчині отримують комплексну сполуку того металу, іони якого передбачається селективно вилучати (схема 2). На другому етапі, після отримання ксерогелю, який містить комплексну сполуку одного і того ж складу, з неї видаляють центральний іон (схема 3). Таким чином на поверхні сорбенту створюються місця "з пам'яттю" на цей катіон.

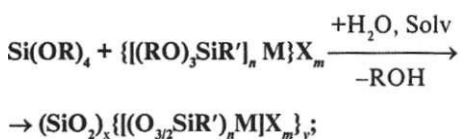
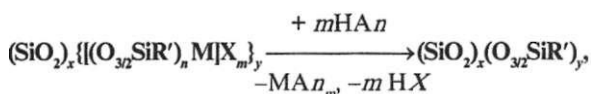


Схема 2



де R = CH₃ або C₂H₅, а R' = -(CH₂)₃NH₂; -(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂ і т. п. комплексоутворюючі групи.

Схема 3

При цьому ймовірно, що під час утворення ксерогелю комплексні сполуки будуть переважно закріплюватися на поверхні його пор. Це має приводити до того, що після видалення центрального атома ліганди, які залишилися, за рахунок темплатного ефекту (матриці) будуть здатні утворювати стійкі комплексні сполуки тільки з видаленим іоном.

Мета даної роботи, як першого кроку в цьому напрямку,— встановити адекватність методів квантової хімії при розгляді можливостей утворення на поверхні ФПС таких комплексних сполук та їхню спроможність прогнозувати склад і стійкість останніх. Моделлю було обрано комплекс міді (II) з таким аміновмісним трифункціональним силаном як $(C^2H^5O)^3Si(CH_2)^3NH(CH_2)^2NH_2$.

Об'єкти та методи дослідження

В одній із наших попередніх робіт було показано, що полі(3-амінопропіл)силоксан легко

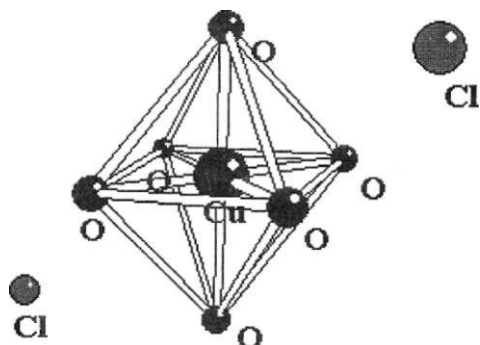


Рис. 1. Будова комплексу $[Cu(H_2O)_6]Cl_2$ (зовні атоми Cl)

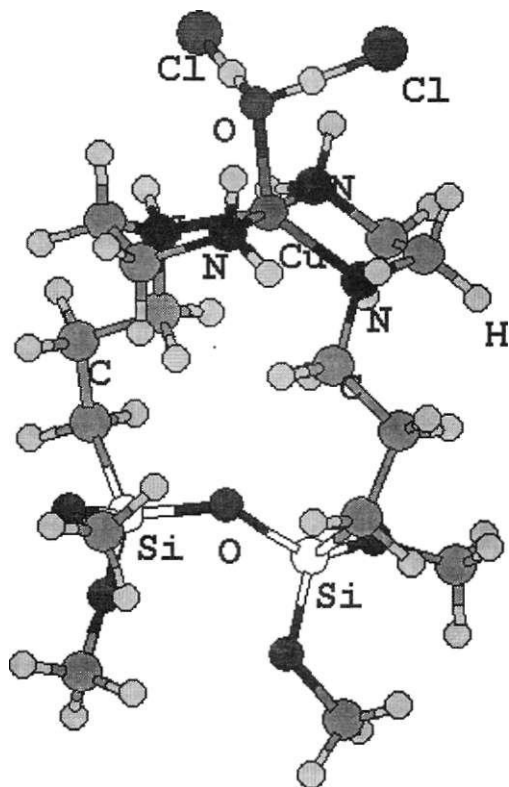


Рис. 2. Будова комплексу $\{0[(CH_3O)_2Si(CH_2)^3NH(CH_2)^2NH_2]_2Cu\}Cl_2$

утворює на своїй поверхні комплекси з міді(II) складу CuN_2O_2 [3]. Зазначимо, що такий склад донорних атомів в екваторіальній площині октаедра Cu^{+2} не змінюється при варіюванні співвідношення [метал: аміногрупа сорбенту] в межах від 1 : 10 до 2 : 1. Це наводить на думку, що на поверхні полі(3-амінопропіл)силоксану два амінопропільних радикали розташовані поруч. Сприймаючи це до уваги, в даній роботі в якості моделі було обрано комплекс складу $\{0[(CH_3O)_2Si(CH_2)^3NH(CH_2)^2NH_2]_2Cu\}An^2$ ($An = Cl$ або NO_3^-). По-перше, комплекси міді(II) з етилендіаміном відомі давно і характеризуються значною стійкістю. По-друге, попередні розрахунки показали, що практично можна знехтувати впливом поверхні на електронну будову етилендіамінових радикалів (мається на увазі величина зарядів на атомах азоту тощо).

Квантово-хімічні розрахунки електронної та просторової будови вихідних лігандів та олігомерів на їхній основі було виконано в напівемпіричному наближенні СУП МО ЛКАО MNDO [4] з використанням програми [5]. Розрахунки моделей комплексів вели ab initio методом з використанням необмеженого методу Хартрі-Фока в базисі SBK за програмою GAMESS [6, 7]. Використання псевдопотенціалу (розраховуються інтеграли тільки для валентних електронів; остовні — враховуються в ефективному значенні заряду ядра) є цілком достатне для встановлення геометричної будови комплексів. Так, розрахунки аквокомплексу складу $[Cu(H_2O)_6]Cl_2$ відтворюють координаційне число (КЧ) міді та будову її внутрішньої координаційної сфери — видовжена біпіраміда (рис. 1), у якій чотири атоми кисню лежать в її екваторіальній площині ($Cu-O = 2,04 \text{ \AA}$), а два інших — на перпендикулярі до цієї площини ($Cu-O = 2,24 \text{ \AA}$). Іони Cl^-

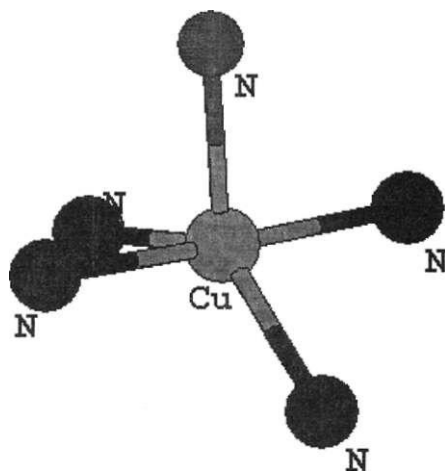


Рис. 3. Перша координаційна сфера атома Cu в комплексі $\{0[(CH_3O)_2Si(CH_2)^3NH(CH_2)^2NH_2]_2Cu\}Cl_2$

належать до другої координаційної сфери і не впливають значним чином на першу ($\text{Cu}-\text{Cl} = 3,86 \text{ \AA}$).

Результати та їх обговорення

В табл. 1 та 2 наведено геометричні параметри вихідних лігандів, їх найпростіших олігомерів, а також ентальпії утворення та деякі інші характеристики останніх, отриманих у результаті проведених розрахунків. Як видно з цих таблиць, обчислені довжини однотипних хімічних зв'язків у досліджених молекулах, а також

валентні кути варіюються в досить вузьких межах і добре узгоджуються з відомими типовими значеннями цих величин [8]. Це свідчить про придатність параметризації методу MNDO для дослідження таких систем. Також зазначимо, що заряди на атомах азоту практично не змінюються при утворенні олігомерів, якщо останні порівнювати з вихідними аміноалкілсилановими мономерами.

В табл. 3 наведено структурні характеристики комплексу міді. Попередньо зазначимо, що розрахунки показали неможливість існування

Таблиця 1. Ентальпії утворення (ΔH) лігандів, енергії їхніх межових орбіталей (E) і розподіл зарядів по атомах (q) цих лігандів

Ліганд	ΔH , ккал/моль	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	Q_N , а.о.	Q_{Si} , а.о.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	-20.20	-9.69	-3.58	-0.27	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-226.14	-9.69	1.10	-0.35	1.58
$\text{O}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$	-415.39	-9.63	0.95	-0.35	1.69
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	-226.10	-9.36	1.09	-0.33	1.58
$\text{O}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2$	-414.45	-8.87	1.02	-0.35	1.69

Таблиця 2. Довжини зв'язків та валентні кути в деяких аміноалкілсиланових лігандах

Ліганд	Довжини зв'язків, Å				Валентні кути, в град.	
	H-N		CSiO	Si-O	C-C-C	C-Si-O
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	1.0		--	--	113	
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	1.0		--	1.76	113	109
$\text{O}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$	1.0		--	1.78 1.72	113	110/ 114
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	1.0		--	1.78	112	109
$\text{O}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2$	1.0		109	1.70 /1.76	112	115 /110

Таблиця 3. Структурні характеристики комплексу $\{\text{O}[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{Cu}\}^{02}$

Відстані, Å		Валентні кути, в град.	Торсійні кути, в град.	
Cu-N	Cu-Cl	N-Cu-N	NNN-N	NNN-Cu
2.11	3.38	96.2	30.4	5.5
2.19	3.44	93.2		
2.24		81.6		
2.18		80.2		

комплексу міді (II) з КЧ шість (4 атоми азоту від аміноалкілсиланового ліганду і 2 атоми кисню від двох молекул води). Таким чином, максимальне КЧ атому міді при утворенні таких комплексів може бути тільки 5 (див. рис. 2). Координаційний поліедр у вигляді тетрагональної піраміди має спотворену основу (рис. 3) — один з атомів азоту утворює кут в $30,4^\circ$ по відношенню до площини, в якій лежать інші три (атом міді практично лежить у цій же площині). Валентні кути $N-Cu-N$ поділяються на дві групи — між атомами азоту однієї і тієї ж $NH^2(CH^2)$, NH -групи та між атомами азоту сусідніх груп (табл. 3). Відстань мідь—атом кисню води становить $2,10 \text{ \AA}$.

Висновки

Таким чином, ця робота показала, що методи квантової хімії сприяють вивченню комплексотворення на поверхні сорбентів типу ФПС. В даному випадку встановлено, що при існуванні на поверхні ФПС двох, розташованих поруч, етилендіамінопропільних радикалів можливе утворення координаційних сполук міді (II) з максимальним координаційним числом 5. Це дає підстави коректно інтерпретувати дані електронної спектроскопії дифузного відбиття та спектроскопії ЕПР для таких систем.

1. *Zub Yu. L. and Parish R. V. Functionalized Polysiloxane Sorbents: Preparation, Structure, Properties and Use // Stud. Surf. Sci. Catal.— 1996.— 99.— P. 285—299.*

2. *Г. М. Воронков, Н. Н. Власова, Ю. Н. Пожидаев. Ж. прикл. химии, 69, №3 (1996) 705.*

3. *Якубович Т. Н., Тесленко В. В., Зуб Ю. Л., Чуйко А. А. Изучение адсорбции меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов // Химия, физика и технология поверхности.— 1997.— № 2.— С. 62—67.*

4. *Michael J. S. Dewar and Walter Thiel. J. Amer. Chem. Soc. 99(1977) 4907—4917.*

5. *Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Программа, реализующая метод МПДП/ВС*

с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Ж. Структ. химии.— 1987.— 28, № 5.— С. 155—156.

6. *Shmidt M. W., Baibrige K. K., Boatz J. A. et. al. General Atomic and Molecular electronic— structure system(review) // J. Comput. Chem.— 1993.— 14, № 11,— p. 1347—1363.*

7. *Alex A. Granovsky, www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>*

8. *Гороновский Н. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии.— Киев: Наукова думка, 1974.— 992 с.*

Lutchyn R., Zub Yu.

ELECTRONIC AND SPATIAL STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEXES WITH SOME AMINOALKYLSILANES

A possibility is shown in the paper to elucidate the composition and structure of the complexes formed at the surface of functionalized polysiloxane sorbents by means of quantum chemistry, coordination Cu(II) compounds with some aminoalkylsilane ligands taking as examples.