

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЭРОСИЛА

Скопенко В. В., Глуценко Л. В., Трофимчук А. К., Мирошников О. Н.

Силанольные группы поверхности кремнезема взаимодействуют с водным раствором аммиаката меди (II) с последующим отщеплением координационно связанного аммиака [1]. Если принять такой механизм взаимодействия, то следует ожидать, что при избытке аммиака в растворе образование металлосодержащего кремнезема должно затрудниться. Однако это противоречит эксперименту. Авторы [2—4], рассмотрев механизм процессов на границе кремнезем — раствор аминного комплекса, пришли к заключению, что увеличение основности амина должно обеспечить ослабление связей O—H силикольной группы, а следовательно, более легкую сорбцию ионов металлов. С другой стороны, большая основность амина должна обеспечить более высокую закомплексованность ионов в растворе, снижающую количество поглощенного металла.

Для проверки взаимного влияния указанных факторов мы изучили образование аминных комплексов меди в пропиленкарбонате (ПК) и их взаимодействие с поверхностью аэросила. Перед использованием ПК выдерживали в течение нескольких суток над гидридом кальция и дважды перегоняли под вакуумом. Перхлорат меди (II) марки «ч. д. а.», содержащий кристаллизационную воду, растворяли в ПК и хранили несколько суток над предварительно прокаленным при 500° цеолитом марки NaA. После фильтрования получали растворы безводного перхлората меди, содержащего (по Фишеру) менее 0,01 % воды. Для изучения реакций комплексообразования в растворе использовали метод спектрофотометрии. Электронные спектры записывали на приборе «Perkin—Elmer-450». Были исследованы серии растворов с постоянной концентрацией перхлората меди и переменной концентрацией аминов различной основности (таблица).

В электронных спектрах поглощения растворов Cu^{2+} —2BrPy в видимой области спектра независимо от соотношения $[\text{Amin}] : [\text{Cu}]^{2+}$ наблюдается одна полоса поглощения при 13500 cm^{-1} (рис. 1). Аналогичный вид имеют спектры растворов Cu^{2+} —Pip, однако при соотношении $[\text{Pip}] : [\text{Cu}]^{2+} > 3,5$ из растворов выпадает осадок комплекса. Данные метода спектрофотометрии для указанных систем обрабатывали по [5]:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}^0 \cdot \Delta \epsilon \cdot l} + \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}^0 \cdot \Delta \epsilon \cdot \beta \cdot l} \cdot \frac{1}{(C_{\text{Amin}}^0)^n}$$

где ΔA — разность между оптической плотностью образующегося комплекса и перхлората меди; $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{к}} - \epsilon_{\text{Cu}^{2+}}$; $\epsilon_{\text{к}}$, $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}$ — молярные коэффициенты поглощения комплекса и соли меди; $C_{\text{Cu}^{2+}}^0$ и C_{Amin}^0 — общие кон-

центрации соли меди и амина в растворе; β —общая константа устойчивости образующегося комплекса. При правильно выбранном n зависимость $1/\Delta A = f(1/C_{\text{амин}}^n)$ линейна и указывает на состав образующегося комплекса. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/C_{\text{Cu}^{2+}}^0 \cdot \Delta \epsilon \cdot l$, а тангенс угла наклона — $1/C_{\text{Cu}^{2+}}^0 \cdot \Delta \epsilon \cdot \beta \cdot l$.

Для систем $\text{Cu}^{2+}-2\text{BrPy}(\text{Pip})$ $n=1$ (рис. 2), что подтверждает образование комплексов $[\text{Cu}^{2+} \cdot 2\text{BrPy}]^{2+}$ и $[\text{CuPip}]^{2+}$. Такой же комплекс с 2BrPy обнаружен методом изомолярных серий по данным

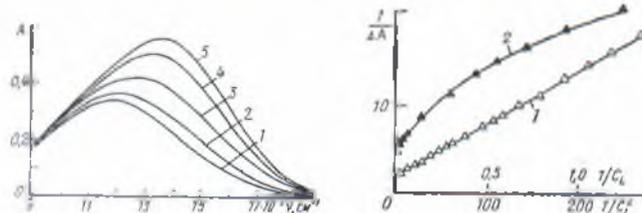


Рис. 1. Электронные спектры растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2-2\text{BrPy}-\text{ПК}$. $[2\text{BrPy}]/[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] = 1-1,34; 2-8,08; 3-21,55; 4-40,40; 5-64,65$ (здесь и на рис. 2, 3 $C^0(\text{CuClO}_4) = 7,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l=2$ см).

Рис. 2. Зависимость $1/\Delta A = f(1/C_L)$ (1) и $1/\Delta A = f(1/C_L^2)$ (2) для растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2-2\text{BrPy}-\text{ПК}$.

измерений оптическая плотность растворов — состав при различной длине волны. Несмотря на различие между $pK_a \text{Pip}$ и 2BrPy , константа устойчивости комплекса $[\text{Cu} \cdot 2\text{BrPy}]^{2+}$ несколько выше, чем у $[\text{CuPip}]^{2+}$ (см. таблицу), что говорит о существенном вкладе $d_{\pi}-p_{\pi}$ взаимодействия при образовании рассматриваемых комплексов.

В электронных спектрах поглощения растворов, содержащих хинолин (Quin) и акридин (Acr), при мольных отношениях $[\text{Amin}]/[\text{Cu}]^{2+} < 1$ характер спектров аналогичен спектрам растворов $\text{Cu}^{2+}-2\text{BrPy}$. При избытке амина в спектрах наблюдается изобестическая точка и образование новой полосы при $\nu=16250 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Состав комплексов меди, включающих хинолин и акридин, определен методом изомолярных серий путем измерения оптической плотности растворов при различных длинах волн. Такой прием позволил обнаружить комплексы CuL^{2+} и CuL_2^{2+} , где L — Quin или Acr.

Синтез медьсодержащих аэрогелей

Амин	pK_a	Координационное число в растворе	$\lg \beta$	Медь на аэрогель, вес. %
2-Бромпиридин	3,0	1	1,7	Не поглощается
Хинолин	4,8	2	2,7	0,60
Изохинولين	5,0	4	2,6	0,29
Пиридин	5,2	4	3,0	0,08
Акридин	5,6	2	3,0	1,66
Бензimidазол	5,6	4	3,6	Не поглощается

Спектры растворов $\text{Cu}^{2+}-\text{Py}(\text{i}-\text{Quin}, \text{Vit})$ имеют очень сложный характер (рис. 4). Поэтому для обработки экспериментальных данных мы воспользовались методом, описанным в работе [6]. Расчет проводили на ЭВМ МИР-1. Вначале оценивали погрешность в измерении оптических плотностей, при этом оказалось, что среднестатистическое отклонение оптических плотностей не превышает 0,015. Зная погрешность измерения, по рангу матрицы было установлено, что рас-

смагиваемые системы пятикомпонентны, то есть в растворе обр
 ется Cu^{2+} , CuL^{2+} , CuL_2^{2+} , CuL_3^{2+} , CuL_4^{2+} , где L — Py, *i*-Quin, I
 Методом изомолярных серий в системе Cu^{2+} —Py—ПК при различ
 длине волны также обнаружены комплексы CuPy_n ($n=1, 2, 3$).
 Первые константы устойчивости комплексов CuL^{2+} , кр
 $[\text{Cu}-2\text{BrPy}]^{2+}$ и $[\text{CuPip}]^{2+}$, определяли методами ограниченного

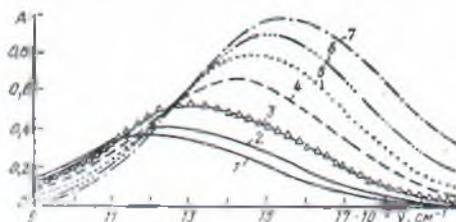
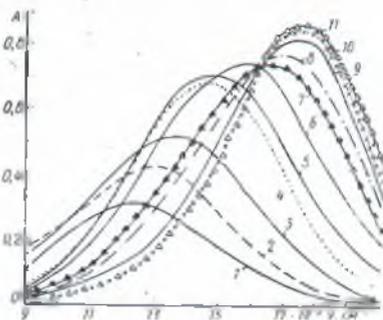


Рис. 3. Электронные спектры растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ —Quin—ПК. $[\text{Quin}]/[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$: 1—0,20; 2—0,34; 3—0,75; 1,21; 5—1,75; 6—2,69; 6,74.

гарифмирования и изомолярных серий. Соответствующие эксперим
 тальные данные представлены в таблице.

Растворы аминных комплексов были использованы для синте
 медьсодержащих аэросилов. Аэросилы марки А-175 с удельной пове

Рис. 4. Электронные спектры растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ —Py—ПК. $[\text{Py}]/[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$: 1—0,20; 2—0,54; 3—1,20; 4—1,75; 5—2,02; 6—2,69; 7—3,37; 8—4,04; 9—5,39; 10—8,08; 11—32,34.



ностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренной по низкотемпературной адсорбции азо
 методом БЭТ, перед синтезом сушили при 120° . Во всех случаях 1
 аэросила вносили в 50 мл 0,1 М раствора перхлората меди, содержа
 щего 8-кратный избыток амина. Такие растворы содержат более чем
 20-кратный избыток свободного амина по сравнению с количеств
 силинольных групп на поверхности аэросила. Смесь встряхивали
 мешалке при комнатной температуре в течение трех часов, что,
 нашим данным, достаточно для достижения равновесия. Затем осад
 отделяли и промывали растворителем до исчезновения ионов метал
 в промывном растворе. Медьсодержащий аэросил промывали н
 сколькими порциями метанола, высушивали при температуре око
 100° и после его обработки азотной кислотой определяли содержа
 металла (трилонометрически). Соответствующие экспериментальны
 данные представлены в таблице. Они хорошо согласуются с данным
 обсуждавшимся выше, а также с представлениями о механизме ио
 ного обмена на поверхности SiO_2 [2, 4]. При 8-кратном избытке амин
 по отношению к иону меди (II) последний находится в виде координа
 ционных форм, указанных в таблице. Сравним, например, раствор
 перхлората меди в хинолине и изохинолине, имеющие близкие знач
 ния pK_a . В хинолиновых растворах образуется комплекс $[\text{CuQuin}]_2^{2+}$
 в изохинолиновых — $[\text{Cu}(i\text{-Quin})_4]^{2+}$. Значения $\lg K_1$ для этих ком
 плексов близки, и, следовательно, ионы меди в изохинолиновых ра
 ствах более закомплексованы, чем в хинолиновых. Процент «привито

Cu^{2+} в хинолиновых растворах ПК более чем в два раза больше по сравнению с изохинолиновым (0,60 и 0,29 вес. % соответственно). Аналогично можно сопоставить акридин и бензимидазол, в котором медь (II) настолько прочно связана в комплексе $[\text{Cu}(\text{Bim})_2]^{2+}$, что ионный обмен на поверхности аэросила не происходит.

Тот факт, что медь (II) из растворов $[\text{Cu}2\text{BtPy}]^{2+}$ не прививается к аэросилу, свидетельствует о недостаточной основности 2BtPy для ослабления связи O—H силанольных групп поверхности аэросила, способствующего ионообменной сорбции меди (II). В спектре диффузионного отражения всех синтезированных образцов наблюдается широкая размытая полоса с максимумом около $12\ 000\ \text{cm}^{-1}$, которую можно разделить, по крайней мере, на две компоненты. Такое поглощение характерно для меди (II), имеющей конфигурацию тетрагонально искаженного октаэдра (симметрия D_{4h}) [7].

1. Душина А. П., Алесковский В. Б. Силкагель — неорганический катионит. — Л.: Госхимиздат, 1963. — 92 с.
2. Синтез и исследование металлсодержащих аэросилов / В. В. Скопенко, Л. В. Глушенко, А. К. Трофимчук и др. — Укр. хим. журн., 1978, 43, № 1, с. 10—14.
3. Сидоров А. Н. Исследование адсорбции на пористом стекле при помощи инфракрасных спектров поглощения. — Журн. физ. химии, 1956, 30, № 5, с. 995—1006.
4. Folman M., Yates D. J. C. Perturbation effects due to hydrogen bonding in physical adsorption studies by length-change and infra-red techniques. — Proc. Roy. Soc. A, 1958, 246, N 12, p. 32—51.
5. Трофимчук А. К., Низельский Ю. Н., Горенбейн Е. Я. Взаимодействие иодидов металлов и бромида калия с иодной ртутью в метаноле. — Журн. неорган. химии, 1976, 21, № 4, с. 921—926.
6. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л.: Химия, 1975. — 230 с.
7. Вальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. — М.: Мир, 1964. — 356 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
11 декабря 1979 г.