

УДК 541.18(546.56)+661.183(546.28)

Изучение адсорбции меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов

Т. Н. Якубович, В. В. Тесленко, Ю. Л. Зуб¹, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности НАН Украины
Украина, 252039, Киев, просп. Науки, 31

¹Национальный университет "Киево-Могилянская академия"

Изучена адсорбция меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов. Установлено, что закрепление иона металла происходит за счет координирования двух аминогрупп матрицы с ионом меди. Образцы исследовались методами ИК спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ЭПР. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что на поверхности матрицы даже при избытке меди в растворе в основном образуются комплексы, имеющие координационный узел состава CuN_2O_2 .

Введение

В последние годы интенсивно развивается химия функциональных полисилоксанов (ФПС), которые обычно получают с использованием золь-гель техники [1]. В отличие, например, от модифицированных дисперсных кремнеземов она дает возможность получить вещества с достаточно высоким содержанием функциональных групп на поверхности (до 3,0—3,5 ммоль/г). Поэтому одной из потенциальных областей использования ФПС являются сорбционные процессы, направленные, в первую очередь, на выделение и разделение металлов [2]. Однако при этом недостаточное внимание уделяется изучению соединений, образующихся на поверхности ФПС, что важно при поиске путей целенаправленного синтеза последних. В данной работе предпринимается попытка на примере сорбции ионов Cu^{2+} поли(3-аминопропил)силоксаном (ПАС) из ацетонитрильных растворов более детально изучить состав и строение комплексов, образующихся на поверхности ПАС.

Экспериментальная часть

Для синтеза ПАС использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЕС) и тетраэтоксисилан (ТЕОС) фирмы "Aldrich". Сорбцию меди производили из ацетонитрильного раствора нитрата меди ("ч.д.а."), который предварительно обезвоживали на протяжении 3 ч прогретыми при 450 °С молекулярными ситами типа 3Å. Концентрацию меди как в этом, так и других растворах определяли методом трилометрического титрования после удаления ацетонитрила и обработки полученных остатков концентрированной азотной кислотой при нагревании.

Синтез ПАС. Для синтеза ПАС смешивали 48 ммоль АПТЕС и 96 ммоль ТЕОС. После охлаждения смеси на ледяной бане и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке прибавляли по каплям 260 ммоль воды. Через несколько минут наблюдалось образование геля, который оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Затем его измельчали, сушили в вакууме при 100 °С на протяжении 6 ч, промывали 1000 мл воды и

снова сушили в вакууме при тех же условиях. Выход белого, легко образующего воздушные взвеси сорбента составлял 10,5 г.

Концентрацию аминогрупп на поверхности ПАС определяли по количеству поглощенных протонов при выдерживании навески ПАС (0,1 г) в 25 мл 0,1 М соляной кислоты в течение 72 ч. Полученное таким образом содержание NH_2 -групп в исследуемом образце ПАС составляло $C^s(\text{NH}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Структурно-адсорбционные характеристики образца ПАС, вычисленные с использованием данных по низкотемпературной адсорбции азота, имели такие значения: $S_{\text{уд}}$ — 315 м²/г; эффективный радиус пор — 45 Å, сорбционный объем пор — 0,74 см³/г (образец перед измерениями предварительно прогревался в вакууме при 200 °С) [3].

Изучение сорбции меди(II) ПАС проводили следующим образом: к серии ацетонитрильных растворов нитрата меди с последовательно увеличивающейся ее концентрацией прибавляли навеску ПАС массой 0,3 г (предварительно прогретой в сушильном шкафу при 105 °С). При этом объем суспензии оставался постоянным и равным 25 мл. В пересчете на этот объем концентрация аминогрупп составляла $C^o(\text{NH}_2) = 4,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные смеси выдерживали в течение 96 ч при периодическом перемешивании. Затем ПАС отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (трижды по 1 мл) и сушили на воздухе. Содержание меди, адсорбированной ПАС (C_{Cu}^s), определяли по разности между ее количеством в исходном (C_{Cu}^o) и маточном растворах.

Электронные спектры диффузного отражения для образцов ПАС, содержащих медь,

получали на спектрометре "Specord UV-Vis" (модель М-40). ИК спектры поглощения в области 4000—400 см⁻¹ регистрировали на спектрометре "Spectrum-1000" (Perkin-Elmer), при этом использовалась суспензия ПАС в CCl_4 , помещаемая между пластинками NaCl. Спектры ЭПР записывали на спектрометре SE/X-2543 (RADIOPAN, Польша) при 77 К.

Результаты и их обсуждение

Количество меди, адсорбированное ПАС матрицей при различных соотношениях $C_{\text{Cu}}^o / C^o(\text{NH}_2)$, приведено в табл. 1. С использованием данных этой таблицы на рис. 1 представлена зависимость между молярными соотношениями $C_{\text{Cu}}^s / C^s(\text{NH}_2)$ и $C_{\text{Cu}}^o / C^o(\text{NH}_2)$. Как видно из этой зависимости, при соотношении $C_{\text{Cu}}^o / C^o(\text{NH}_2) \leq 1:2$ происходит полная адсорбция меди (II) из раствора.

При его дальнейшем возрастании количество адсорбированной меди увеличивается незначительно. Из рис. 1 видно также, что на кривой адсорбции наблюдается перегиб, точное положение которого можно определить при пересечении касательных к двум участкам этой кривой, имеющих разный наклон. Эта точка пересечения дает истинный состав образующегося в системе комплекса, а именно: в координационной сфере Cu(II) находятся две аминогруппы матрицы.

ИК спектры поглощения всех образцов изучены в области валентных и деформационных колебаний NH_2 -группы. В ИК спектрах ПАС матрицы в области валентных колебаний N—H-связи обнаружены две полосы поглощения $\nu_s(\text{NH}) = 3300$ см⁻¹ и $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3372$ см⁻¹ (рис. 2). Для алифатических аминов эти

Таблица 1

Данные по адсорбции меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов

$C_{\text{Cu}}^o \cdot 10^{-2}$, моль/л	$C_{\text{Cu}}^o / C^o(\text{NH}_2)$	$C_{\text{Cu}}^s \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{\text{Cu}}^s / C^s(\text{NH}_2)$
4,08	1 : 1	2,15	0,63
2,72	1 : 1,5	1,93	0,57
2,04	1 : 2	1,68	0,49
1,36	1 : 3	1,13	0,33
1,02	1 : 4	0,85	0,25
0,82	1 : 5	0,68	0,20
0,41	1 : 10	0,34	0,10

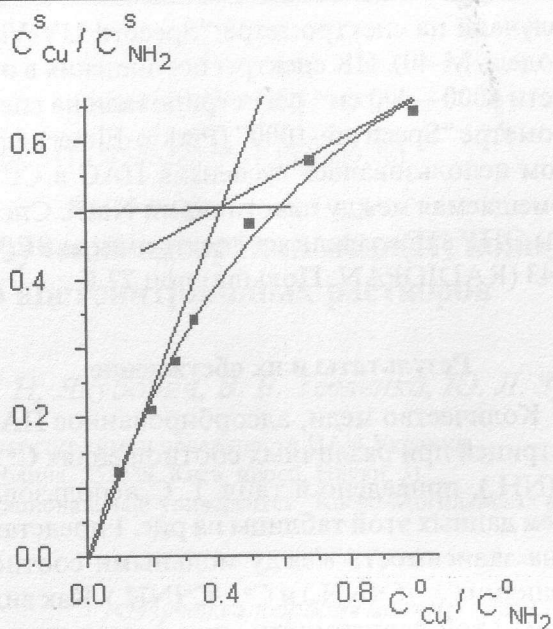


Рис. 1. Зависимость мольного соотношения нитрата меди(II) к аминопропильным группам на поверхности ПАС матрицы от их мольного соотношения в исходной взвеси.

колебания проявляются соответственно при 3400 см^{-1} и 3500 см^{-1} [4]. Заниженные значения частот валентных колебаний связи N—H (ПАС) можно объяснить образованием водородных связей между аминогруппами матрицы и молекулами воды, которые присутствуют на поверхности матрицы даже после ее прогрева в вакууме при 100°C [3]. Аналогичное отнесение частот $\nu(\text{NH})$ проведено и для 3-аминопропилаэросила ($\nu_s(\text{NH}) = 3288\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{NH}) = 3367\text{ см}^{-1}$) [5]. Для образцов ПАС, содержащих медь, ИК спектры в рассматриваемой области содержат группу полос поглощения. Так, для образца с соотношением ($C_{\text{Cu}}^S / C^S(\text{NH}_2) = 1:2$) они располагаются при 3111 , 3172 , 3265 , 3425 и 3545 см^{-1} (рис. 2). При координационном связывании аминогрупп полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ обычно смещаются в сторону меньших частот (примерно на $100\text{—}150\text{ см}^{-1}$) по сравнению с их поглощением в ИК спектрах аминогрупп, не принимающих участие в координации [6]. Действительно, в случае комплексов Cu(II) с 3-аминопропилаэросилом (при соотношениях $C_{\text{Cu}}^S / C^S(\text{NH}_2) < 2,29$) эти полосы поглощения наблюдались при 3270 и 3330 см^{-1} [7]. Поэтому полосу поглощения при 3265 см^{-1} в ИК спектре упомянутого выше образца ПАС можно отнести к ν_s валентных колебаний NH_2 -группы, входящей в координационную сферу

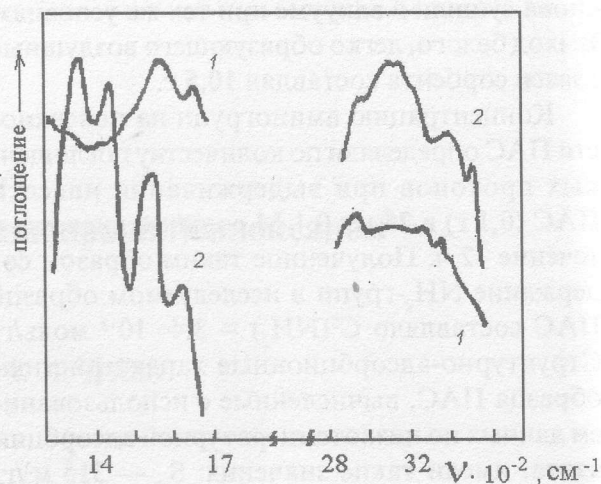


Рис. 2. ИК спектры: 1 — ПАС; 2 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ПАС}$ ($C_{\text{Cu}}^S / C^S(\text{NH}_2) = 0,49$).

меди(II). Две другие полосы поглощения — при 3425 и 3545 см^{-1} — можно отнести к валентным колебаниям O—H-связи сорбированной воды (ее содержание в образцах по данным ТГА близко к 28%). По-видимому, эти же колебания, только координационно связанной воды, обуславливают появление полос в области $3100\text{—}3200\text{ см}^{-1}$.

В области деформационных колебаний NH-связей ПАС матрицы наблюдались полосы поглощения при 1551 и 1637 см^{-1} (рис. 2). В ИК спектрах образцов ПАС с адсорбированной медью эти полосы практически сохраняют свое положение; первую из них можно отнести к деформационным колебаниям воды, а вторую — к деформационным колебаниям группы NH_2 . Еще две полосы поглощения при 1345 и 1420 см^{-1} , интенсивность которых возрастает при увеличении сорбированного нитрата меди(II), можно отнести к колебаниям аниона NO_3^- [8].

В ИК спектрах всех образцов, содержащих адсорбированную медь, отсутствуют полосы поглощения в области $2000\text{—}2300\text{ см}^{-1}$, характерные для CN-группы ацетонитрила.

Электронные спектры диффузного отражения образцов ПАС с медью в области $13,5 \cdot 10^3\text{—}14,8 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ содержат широкую полосу (рис. 3), которая относится к d—d переходам в комплексах меди(II) с аминогруппами матрицы. Положение максимума этой полосы зависит от степени заполнения ($C_{\text{Cu}}^S / C^S(\text{NH}_2)$) ПАС матрицы ионами меди(II): с ее увеличением максимум сдвигается в область

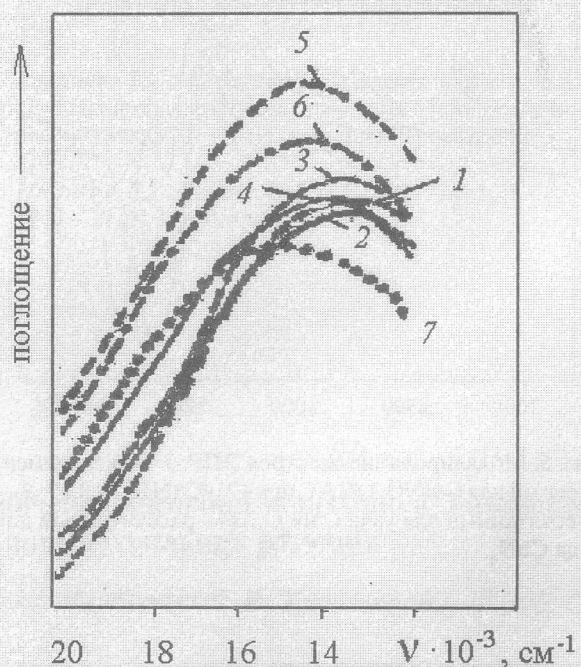


Рис. 3. Спектры диффузного отражения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ПАС}$ для $C_{\text{Cu}}^S/C^S(\text{NH}_2)$: 1 — 0,63; 2 — 0,57; 3 — 0,49; 4 — 0,33; 5 — 0,25; 6 — 0,2; 7 — 0,1.

меньших частот. Так, при максимально полученной степени заполнения ($C_{\text{Cu}}^S/C^S(\text{NH}_2) = 0,63$) $\nu_{\text{max}} = 13,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, а при $C_{\text{Cu}}^S/C^S(\text{NH}_2) = 0,1$ $\nu_{\text{max}} = 14,8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Отметим, что плоско-квадратные комплексы меди (II), содержащие четыре аммиачных (или аминных) лиганда, характеризуются полосой d-d переходов в области $17 \cdot 10^3$ — $18 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ [9, 10], а комплексы, содержащие два аммиачных лиганда, характеризуются полосой d-d переходов в области $14,5 \cdot 10^3$ [9]. Можно предположить, что независимо от степени заполнения на поверхности ПАС матрицы образуются комплексы, где в координационной сфере меди находятся только две аминогруппы (оставшиеся координационные места заняты молекулами воды). С увеличением степени заполнения, по-видимому, начинает сказываться тетраэдрическое искажение комплексов, что ведет к смещению частоты d-d перехода от $14,8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ к $13,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3). Следует отметить, что значения ν_{max} при соотношении $C_{\text{Cu}}^S/C^S(\text{NH}_2) = 1:2$ почти совпадают для комплексов меди с 3-аминопропилаэросилом и ПАС ($13,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в первом случае и $13,5 \cdot 10^3$ — во втором).

Изучение спектров ЭПР образцов ПАС, содержащих $\text{Cu}(\text{II})$ (рис. 4), показывает, что характер спектров близок к обычному виду

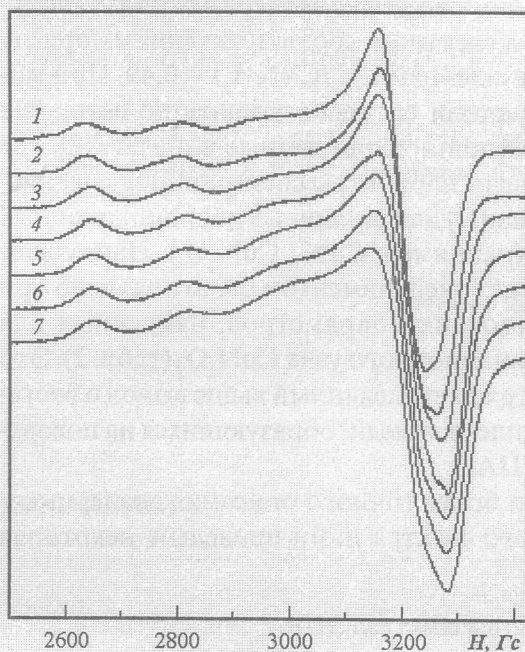


Рис. 4. Спектры ЭПР $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ПАС}$ для $C_{\text{Cu}}^S/C^S(\text{NH}_2)$: 1 — 0,63; 2 — 0,57; 3 — 0,49; 4 — 0,33; 5 — 0,25; 6 — 0,2; 7 — 0,1.

спектров ЭПР индивидуальных комплексов меди(II) в порошкообразном состоянии, где g-фактор и сверхтонкое взаимодействие анизотропны [9]. Кроме того, с уменьшением степени заполнения ПАС в спектрах происходит сдвиг вправо линий ЭПР, относящихся к g_{II} , изменение формы сигнала ЭПР в области g_{I} , проявляющееся в смещении отрицательного пика в сторону больших полей и появлении “затянутого” со стороны низких полей наклон области положительного пика. Такие изменения в спектре могут быть объяснены незначительным изменением кристаллического поля комплекса $\text{Cu}(\text{II})$. Это не противоречит приведенным выше предположениям при интерпретации изменений в электронных спектрах отражения при увеличении степени заполнения. Так как эти же изменения наблюдаются и для непористого 3-аминопропилаэросила [7], то вклад неоднородности пор ПАС сорбента можно исключить. Отметим также, что в спектрах большинства образцов со стороны более сильного поля от g_{I} проявляется сигнал, который можно отнести к так называемому сигналу “дополнительного поглощения” [11].

Для определения параметров полученных спектров ЭПР было проведено их численное моделирование. Сопоставление модельного

спектра проводили с экспериментально полученным спектром, соответствующим образцу с соотношением $C_{Cu}^s/C^s(NH_2) = 0,49$. При моделировании спектров в качестве исходных были использованы данные работы [12], где приведены параметры спектров ЭПР соединений меди(II) для различных координационных узлов (например, CuN_4 , CuN_2O_2). Наилучшее согласие с экспериментом было получено при использовании параметров, найденных для координационного узла CuN_2O_2 (табл. 2). Это подтверждает сделанный выше вывод о составе комплексов меди, образующихся на поверхности ПАС.

Для более точного описания экспериментального спектра нами проведена некоторая

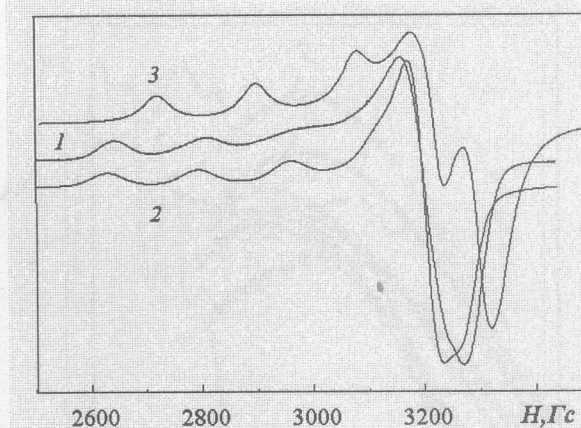


Рис. 5. Моделирование спектров ЭПР: 1 — экспериментальный для $Cu(NO_3)_2$ /ПАС при $C_{Cu}^s/C^s(NH_2) = 0,49$; 2 — рассчитанный для узла CuN_2O_2 ; 3 — рассчитанный для узла CuN_4 .

Таблица 2
Параметры спектров ЭПР

Координационный узел	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$A_{xx} \cdot 10^4$ cm^{-1}	$A_{yy} \cdot 10^4$ cm^{-1}	$A_{zz} \cdot 10^4$ cm^{-1}	Φ , град.	ΔH_{xx} , Гс	ΔH_{yy} , Гс	ΔH_{zz} , Гс
CuN_4 [12]	2,03	2,08	2,21	9,5	12	184	-	-	-	-
CuN_2O_2 [12]	2,04	2,08	2,30	6	8	163	-	-	-	-
Cu /ПАС	2,053	2,070	2,297	-6,1	-5,0	176	4	40	40	50

корректировка параметров для CuN_2O_2 , приведенных в [12]. Во-первых, при моделировании учитывались трехосная анизотропия тензора сверхтонкого взаимодействия A и g -тензора, а также несовпадение главных осей этих тензоров. В качестве параметра, характеризующего это несовпадение, вводился угол ϕ между осями Z тензоров A и g (табл. 2). Во-вторых, учитывалась анизотропия полуширины линий ЭПР: 40, 40 и 50 Гс соответственно для ΔH_{xx} , ΔH_{yy} и ΔH_{zz} . Наилучшее совпадение получено в том случае, когда линия ЭПР являлась сверткой двух линий ЭПР, имеющих гауссову и лоренцеву формы, причем полуширина лоренцевой линии была в 4 раза больше гауссовой. Параметры модельных спектров приведены в табл. 2, а на рис. 5 модельные спектры сопоставлены с экспериментальным. Незначительные отличия между кривыми 1 и 2 в средней части спектра могут быть обусловлены наличием в этой области линий со значениями параметров, существенно отличающимися от параметров, приведенных в табл. 2. Отметим также, что расхождение между экспериментальным и модельным спектрами возрастает по мере увеличения магнитного поля со стороны g_{II} .

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что поли(3-аминопропил)силоксан хорошо адсорбирует ионы меди(II) как из воды [13], так и из ацетонитрила. При этом на поверхности ПАС матрицы даже при избытке меди в растворе в основном образуются комплексы, имеющие координационный узел состава CuO_2N_2 .

Эта работа была выполнена благодаря финансовой поддержке проекта INTAS № 94-4612.

Литература

1. Zub Yu.L., Parish R.V. In: Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. Studies in Surface Science and Catalysis. /Eds. A.Dombrovski, V.A. Tertykh.— Amsterdam:Elsevier.— 1966.— Vol. 99.— P. 285—299.
2. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. // Журн. приклад. химии.— 1996.— 69, № 5.— С. 705—718.
3. Стеченко О., Зуб Ю.Л., в печати.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 590 с.
5. Чуйко А.А., Тертых В.А., Павлик Г.Е., Неймарк И.Е. // Коллоид. журн.— 1965.— 27, № 6.— С. 903—907.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.— М.: Мир, 1991.— 536 с.

7. Филиппов А.П., Зятковский В.М., Карпенко Г.А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1981.— 17, № 3.— С. 363—371.
8. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983.— 120 с.
9. Hathway B.J., Billing D.E. // Coord. Chem. Rev.— 1970.— 5, N 2.— P. 143—207.
10. Волченкова И.И. // Теорет. и эксперим. химия.— 1973.— 9, № 5.— С. 627—634.
11. Ларин Г.М. // Там же.— 1968.— 4, № 2.— С. 244—252.
12. Ottaviani M.F., Montalti F., Tutto N.J., Tomalia D.A. // J.Phys.Chem.— 1997.— 101, N1.— P. 158—166.
13. Kratib J.S., Parish R.V. // J. Organomet. Chem.— 1989.— 369, N1.— P. 9—16.

Получено 08.09.97

Вивчення адсорбції міді(II) полі(3-амінопропіл)силоксаном із ацетонітрильних розчинів

Т. М. Якубович, В. В. Тесленко, Ю. Л. Зуб, О. О. Чуйко

Вивчено адсорбцію міді(II) полі(3-амінопропіл)силоксаном із ацетонітрильних розчинів. Встановлено, що закріплення іону металу відбувається за рахунок координування двох аміногруп матриці з іоном міді. Зразки були досліджені методами ІЧ спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття та ЕПР. Сукупність одержаних даних дає змогу зробити висновок, що на поверхні матриці навіть при надмірному вмісті міді в розчині в основному утворюються комплекси, що мають координаційний вузол CuN_2O_2 .

Study of copper(II) absorbtion by poly(3-aminopropyl)siloxane from the acetonitrile solutions

T. N. Yakubovich, V. V. Teslenko, Yu. L. Zub, A. A. Chuiko

The absorbtion of copper(II) by poly(3-aminopropyl)siloxane from the acetonitrile solution has been studied. It has been determined that the fixing of metal ion is carried out by coordination of two aminogroups with copper ion. The samples were studied by IR spectroscopy, electron spectroscopy of diffuse reflectance, ESR. The results showed that the complexes with CuN_2O_2 coordination center were formed even at the surplus of copper.