

УДК 541.18(546.56)+661.183(546.28)

Адсорбция некоторыми азотсодержащими полисилоксанами ионов меди (II) из ацетонитрильных растворов

Е. В. Стеченко, Т. Н. Якубович, В. В. Тесленко, Б. К. Вейсов*, Ю. Л. Зуб, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

*Национальный университет "Киево-Могилянская академия", ул. Сковороды, 2, 04070 Киев, Украина

Изучена адсорбция меди (II) поли(3-аминодипропил)силоксаном и поли[3-(2-имидазолин-1-ил)пропил] силоксаном из ацетонитрильных растворов. Установлено, что закрепление иона металла происходит за счет координирования им двух атомов азота матрицы. С использованием электронной спектроскопии диффузного отражения и ЭПР спектроскопии показано, что образующиеся комплексы при одном и том же составе координационного узла CuN_2O_2 отличаются строением координационной сферы.

Ранее [1] нами была изучена адсорбция ионов меди (II) поли(3-аминопропил)силоксаном (ПАПС) из ацетонитрильных растворов. На поверхности такой матрицы даже при избытке меди в растворе образуются комплексы, имеющие координационный узел состава CuN_2O_2 . В то же время для 3-аминопропилаэросила в тех же условиях характерно изменение состава координационной сферы в зависимости от соотношения металл/функциональная группа матрицы [2]. Поэтому представляло интерес исследовать адсорбцию меди (II) из ацетонитрильных растворов другими полиаминосилосиланами. Это позволило бы установить, присущи ли упомянутые выше специфические адсорбционные свойства ПАПС всему классу полиаминосилосиланов, или изменяются при переходе от одного сорбента этого класса к другому. Иными словами, был бы получен ответ на вопрос, имеет ли строение поверхности полиаминосилосиланов общие черты, или же оно индивидуально при переходе от одного сорбента к другому. В данной работе рассматривается сорбция меди (II) поли(3-аминодипропил)силоксаном (ПАДС) и поли[3-(2-имидазолин-1-ил)пропил]силоксаном (ПИПС).

Экспериментальная часть

Для синтеза азотсодержащих полисилоксанов использовали 3-(2-имидазолин-1-ил)пропилтриэтоксисилан (Fluka), бис[3-(триметокси-

сидил)пропил]амин и тетраэтоксисилан (ТЕОС) ("Aldrich"). Сорбцию меди изучали из ацетонитрильного раствора нитрата меди (ч.д.а.). Ацетонитрил предварительно выдерживали над молекулярными ситами (3 Å), прогретыми заранее при 450 °С.

Изучение адсорбции меди (II) полисилоксанами проводили путем прибавления их навески (0,3 г) к серии ацетонитрильных растворов нитрата меди с последовательно увеличивающейся концентрацией. При этом объем суспензии оставался постоянным (25 мл). Полученные суспензии выдерживали в течение 96 ч в закрытых колбах при периодическом перемешивании. Затем твердую фазу отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (дважды по 5 мл) и сушили на воздухе. Содержание адсорбированной меди ($C_{\text{Cu}}^{\text{с}}$) определяли по разности между ее концентрацией в исходном растворе (C_{Cu}^0) и в фильтрате.

Для определения меди ацетонитрильные растворы предварительно упаривали, а остаток обрабатывали при нагревании концентрированной азотной кислотой. Определение содержания меди в этих растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Varian, SpectrAA 200-NT).

Электронные спектры диффузного отражения образцов, содержащих медь, получали на спектрофотометре "Specord UV-Vis" (модель М-40). Спектры ЭПР записывали на спектрометре SE/X-2543 (RADIOPAN) при 77 К. Мо-

© Е. В. Стеченко, Т. Н. Якубович, В. В. Тесленко, Б. К. Вейсов, Ю. Л. Зуб, А. А. Чуйко, 1999

делирование спектров ЭПР проводили с использованием пакета программ "WINEPR".

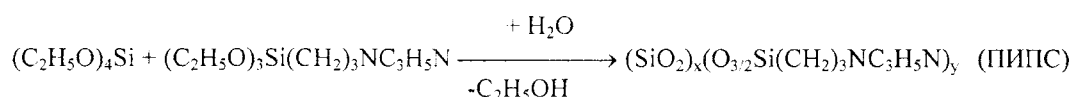
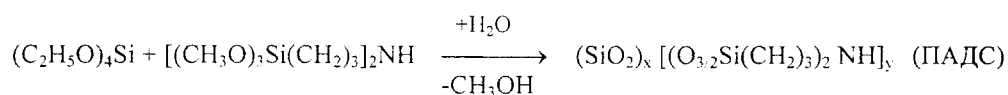
Синтез азотсодержащих матриц вели по следующей методике: 48 ммоль азотсодержащего триалкоксисилана смешивали с 96 ммоль ТЕОС и охлаждали на ледяной бане. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке по каплям вводили 260 ммоль воды. Образующийся в течение нескольких минут гель оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Его измельчали и сушили в вакууме при 105 °С на протяжении 6 ч. После этого ксерогель промывали 1 л воды и снова сушили при тех же условиях. Выход белых, легко образующих воздушные взвеси сорбентов, составлял для ПАДС 16 г, для ПИПС – 12 г.

Концентрацию азотсодержащих групп на поверхности ПАДС и ПИПС определяли по количеству поглощенных протонов после вы-

держивания навески сорбента (0,1 г) в 25 мл 0,1 М раствора HCl на протяжении 72 ч. Структурно-адсорбционные характеристики сорбентов вычислены (метод BET) [3] с использованием изотерм адсорбции азота при 77 К (образцы перед измерениями прогревали в вакууме при 200 °С).

Результаты и обсуждение

Для получения функциональных полисилоксановых матриц использовалась золь-гель техника, широко описанная в литературе [4]. В результате реакции гидролитической поликонденсации (см. схемы ниже) получали гели, соответствующая обработка которых [5] давала ксерогели с аминными и имидазольными группами на поверхности:



Содержание функциональных групп, а также структурно-адсорбционные характеристики полученных матриц (табл. 1) показывают, что использование в качестве функциональных таких групп, как имидазольная, ведет к существенному уменьшению удельной поверхности. В то же время использование в качестве функциональных меньших по объему групп ($-\text{NH}_2$ или $=\text{NH}$) дает возможность (при одинаковых условиях) получить полисилоксаны с развитой удельной поверхностью (около 300 м²/г (см. табл. 1 и [5])) и высоким содержанием этих групп (более 3 ммоль/г). В пересчете на общий объем суспензии (25 мл) концентрация функциональных групп в ней составляла $C_R^0 = 4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для ПАДС, и $C_R^0 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л для ПИПС.

Таблица 1

Количество функциональных групп (R) на поверхности сорбентов и их структурно-адсорбционные характеристики

Сорбент	$C_R \cdot 10^{-3}$, моль/г	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{эфф}$, нм	V_c , см ³ /г
ПАДС	3,73	280	5,4	0,38
ПИПС	2,69	22	10,8	0,058

Количество сорбированной меди(II) поверхностью этих матриц при различных соотношениях $C_{Cu}^0 : C_R^0$ приведено в табл. 2. Данные этой таблицы были использованы для построения кривых адсорбции (рис. 1). Перегиб на этих кривых характеризует состав комплекса, образующегося на поверхности матрицы. Как видно из рис. 1, на поверхности ПАДС образуется комплекс меди (II), в координационную сферу которого входят две аминогруппы. Для ПИПС на кривой адсорбции такого перегиба не наблюдалось, так как нам не удалось в интервале концентраций меди (II) в растворе $C_{Cu}^0 = 3,2 - 0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л достичь участка насыщения.

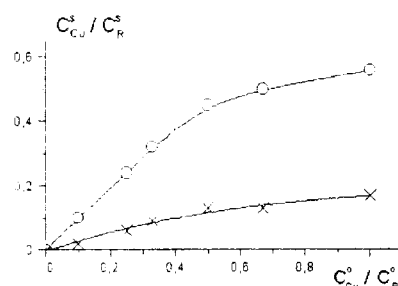


Рис. 1. Зависимость мольного отношения нитрата меди (II) к функциональным группам ПАДС (○) и ПИПС (×) от их мольного соотношения в исходной взвеси.

Таблица 2

Данные по адсорбции меди (II) матрицами ПАДС и ПИПС из ацетонитрильных растворов

№	$C_{Cu}^0 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$C_{Cu}^0 : C_R^0$	$C_{Cu}^S \cdot 10^{-4}$, моль/г	$C_{Cu}^S : C_R^S$
ПАДС				
1	4,5	1:1	21,0	1:1,8
2	3,0	1:1,5	18,0	1:2,0
3	2,2	1:2	17,0	1:2,2
4	1,5	1:3	12,0	1:3,1
5	1,1	1:4	9,2	1:4,1
6	0,9	1:5	7,3	1:5,1
7	0,5	1:10	3,6	1:10,2
ПИПС				
1	3,2	1:1	4,0	1:6
2	2,1	1:1,5	3,1	1:8
3	1,6	1:2	3,3	1:8
4	1,1	1:3	2,5	1:11
5	0,8	1:4	1,8	1:15
6	0,7	1:5	1,7	1:16
7	0,3	1:10	0,5	1:50

На рис. 2 приведены спектры диффузного отражения для образцов ПАДС и ПИПС с различным содержанием Cu^{2+} на их поверхности. В обоих случаях в области $(13-20) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса, которая характерна для комплексов меди с азотсодержащими лигандами и относится к d-d-переходам [6]. Положение максимума этой полосы зависит как от природы функциональной группы, так и от соотношения $C_{Cu}^S : C_R^S$. Возрастание последнего для ПАДС ведет к сдвигу $\nu_{\max}$ этой полосы в область больших частот, а для ПИПС она практически не сдвигается. При соотношении $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:2$ для ПАДС $\nu_{\max} = 13,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, а для ПИПС при соотношении, например, $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:6$

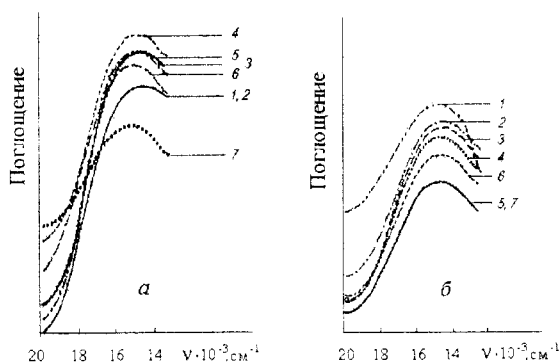


Рис. 2. Спектры диффузного отражения комплекса меди (II) на ПАДС (а) и ПИПС (б).

$\nu_{\max} = 14,7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Известно [6, 7], что плоскокватратные комплексы меди (II), содержащие в координационной сфере четыре атома азота, характеризуются полосой d-d-переходов в области $(17-18) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, в то время как для комплексов с двумя атомами азота эта полоса находится в области $14,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, можно заключить, что на поверхности матриц в обоих случаях образуются комплексы меди (II) с двумя азотсодержащими группами в координационной сфере. Смещение $\nu_{\max}$ для матрицы ПАДС при увеличении соотношения $C_{Cu}^S : C_R^S$, как и в случае поли(3-аминопропил)силоксановой матрицы [1], связано, по-видимому, с тетраэдрическим искажением координационного полиэдра. Отметим также, что вхождение в координационную сферу меди (II) только двух атомов азота для ПИПС матрицы косвенно свидетельствует о том, что не все функциональные группы этой матрицы являются доступными для ионов Cu^{2+} . Это согласуется с относительно малой удельной поверхностью этой матрицы при высоком содержании функциональных групп, определяемом кислотно-основным титрованием (табл. 1).

Изучение спектров ЭПР, образующихся на поверхности матриц ПАДС и ПИПС комплексов меди (рис. 3), показывает, что по характеру они близки к обычному виду ЭПР спектров индивидуальных комплексов меди (II) в порошкообразном состоянии, где g-фактор и сверхтонкое взаимодействие анизотропны [8].

Вид спектра комплекса меди (II) на поверхности ПИПС матрицы не претерпевает существенных изменений при варьировании соотношения $C_{Cu}^S : C_R^S$. Однако из ЭПР спектра, особенно в области g||, четко видно образование нескольких комплексов. Для их описания были построены модельные спектры (рис. 4). При этом исходили

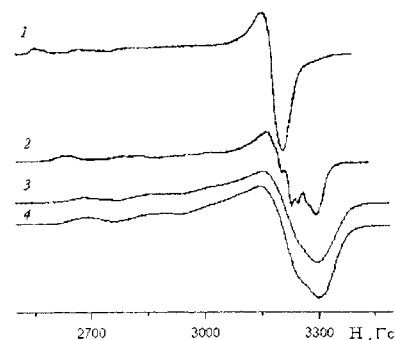


Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов меди (II) на ПАДС (1 – $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:2$; 2 – $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:10$) и на ПИПС (3 – $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:6$; 4 – $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:50$).

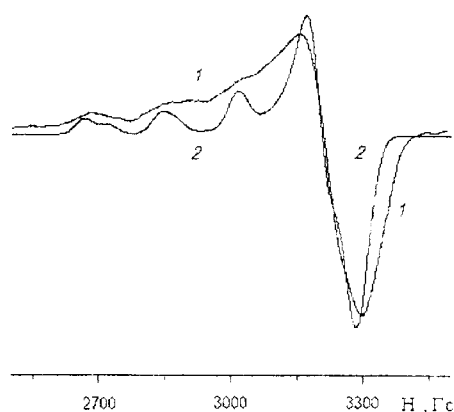


Рис. 4. Спектры ЭПР комплексов меди (II) на ПИПС: 1 – экспериментальный ($C_{Cu}^S : C_R^S = 1 : 6$); 2 – модельный.

из того, что на поверхности матрицы ПИПС образуется 2 типа комплексов. Спектр первого характеризуется следующими параметрами: $g_{\perp} = 2,06$; $g_{\parallel} = 2,26$; $A_{\parallel} = 190 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; спектр второго – $g_{\perp} = 2,06$; $g_{\parallel} = 2,24$; $A_{\parallel} = 167 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Математическое сложение этих спектров ведет к образованию модельного спектра 2 на рис. 4. Как видно из этого рисунка, совпадение модельного и экспериментального спектров неполное. Хорошее совпадение наблюдается только в области низких полей. Неполное совпадение спектров в области $g_{\perp}$ может свидетельствовать о том, что на поверхности ПИПС матрицы присутствуют неучтенные формы комплексов. Сравнение задаваемых параметров с литературными [9,10] показывает, что на поверхности преобладают комплексы состава CuN_2O_2 .

Спектр ЭПР комплекса меди (II) на матрице ПАДС изменяется с изменением соотношения $C_{Cu}^S : C_R^S$ (рис. 3). Когда это соотношение достигает значения 1:10, в области $g_{\perp}$ начинает прояв-

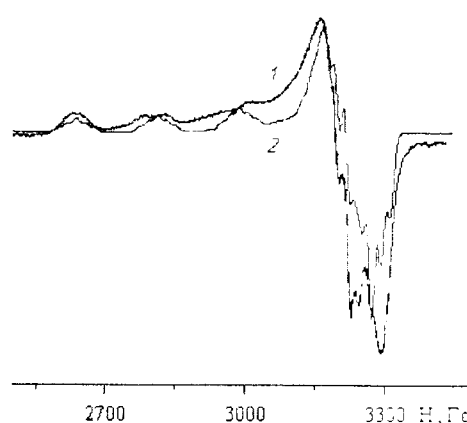


Рис. 5. Спектры ЭПР комплекса меди (II) на ПАДС: 1 – экспериментальный ($C_{Cu}^S : C_R^S = 1 : 10$); 2 – модельный.

ляться сверхтонкая структура. Появление сверхтонкой структуры в этой области может быть обусловлено взаимодействием электрона меди (II) с азотом функциональной группы матрицы. При этом, если в комплексе ион Cu^{2+} находится в окружении двух эквивалентных атомов азота, то в рассматриваемой области ($g_{\perp}$) должно наблюдаться пять компонент сверхтонкого расщепления. Именно такое расщепление наблюдается в экспериментальном спектре (рис. 5). При увеличении числа координированных атомов азота в координационной сфере меди в спектре ЭПР наблюдалась бы более сложная картина (для 3-х [10] или 4-х атомов азота [11]).

Для интерпретации ЭПР спектра комплекса меди (II) на ПАДС матрице при соотношении $C_{Cu}^S : C_R^S = 1:10$ было проведено его моделирование (рис. 5). При этом были использованы следующие параметры: $g_{\perp} = 2,055$; $A_{\perp} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $g_{\parallel} = 2,247$; $A_{\parallel} = 184 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{N_{\perp}} = 18 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{N_{\parallel}} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (табл. 3).

Таблица 3

Параметры ЭПР спектров комплексов меди (II) при 77 К

Образец	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{Cu_{\parallel}} 10^4 \text{ см}^{-1}$	$A_{Cu_{\perp}} 10^4 \text{ см}^{-1}$	$A_{N_{\parallel}} 10^4 \text{ см}^{-1}$	$A_{N_{\perp}} 10^4 \text{ см}^{-1}$	Литература
Cu-ПАДС	2,055	2,247	184	10	20	18	
Cu-ПИПС	2,060	2,260	190	–	–	–	
	2,060	2,240	167				
$\{Cu(pic)_2(OSi\equiv)_n\}^a$	2,061	2,240	179	–	–	–	[12]
	2,066 ^b	2,243 ^b	179,4 ^b				
$Cu[NH_2(CH_2)_3(OSi\equiv)_n]_2$	2,055	2,255	166 Гс	–	–	–	[9]
$CuY \cdot 4NH_3$	2,035	2,236	$A_{\parallel}^{63Cu} = 172 \text{ Гс}$ $A_{\parallel}^{65Cu} = 184 \text{ Гс}$	20,0 Гс	9 Гс	12,4 Гс	[10]
Cu-галактозоксодазаимидазол	2,041	2,254	167,5 Гс	–	12,1 Гс	15,7 Гс	[11]

^a – $(OSi\equiv)$ – поверхность кремнезема, ^b – другая серия кремнезема.

Кроме того, учитывалось, что в координационной сфере меди находятся два атома азота. Сопоставление модельного и экспериментального спектров (рис. 5) показывает, что на поверхности ПАДС матрицы присутствует несколько форм комплексов состава $\text{Cu}(\text{NH}=\text{O})_2\text{O}_2$. Это особенно четко проявляется в области $g \parallel$ при увеличении степени заполнения поверхности медью (рис. 3). По-видимому, и в этом случае наличие нескольких форм комплекса одного и того же состава обусловлено его тетраэдрическим искажением.

В табл. 3 приведены параметры спектров ЭПР некоторых комплексов меди, содержащих в координационной сфере 2 или 4 аминных (или близких по природе) атома азота, в том числе и для комплексов, закрепленных на поверхности. Как видно из нее, параметры спектров для комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхности ПАДС и ПИПС матриц хорошо согласуются с таковыми при наличии в координационной сфере двух атомов азота.

Таким образом, можно заключить, что независимо от природы азотсодержащей функциональной группы на поверхности полисилоксановых матриц при сорбции меди (II) из ацетонитрильных растворов образуются преимущественно комплексы состава CuN_2O_2 . Однако строение поверхности матриц заметно влияет на структуру образующихся комплексов, что выражается в их отклонении от плоско-квадратной симметрии и,

как следствие, образовании нескольких типов искаженных комплексов.

Литература

1. Якубович Т. Н., Тесленко В. В., Зуб Ю. Л., Чуйко А. А. // Химия, физика и технология поверхности.— 1997.— 2.— С. 62–67.
2. Филиппов А. П., Зятковский В. М., Карпенко Г. А. // ТЭХ, 1981.— 17, № 3.— С. 363–371.
3. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc., 1938.— 60.— P. 309–319.
4. Zub Y. L., Parish R. V. In: Adsorption on new and modified inorganic sorbents. Studies in surface science and catalysis / Eds. A. Dombrowski, V. A. Tertykh. Amsterdam: Elsevier, 1996.— V. 99.— P. 285–299.
5. Stechenko O. V., Zub Yu. L., Parish R. V. // In press.
6. Hathway B. J., Tomlinson A. A. G. // Coord. Chem. Rev.— 1970.— 5, N 1.— 1–43.
7. Волченкова И. И. // ТЭХ, 1973.— 9, № 5.— С. 627–634.
8. Hathway B. J., Billing D. E. // Coord. Chem. Rev.— 1970.— 5, N 2.— P. 143–207.
9. Соложенкин П. М., Семиконный А. И., Шарф В. З., Лисичкин Г. В. // Журн. физ. хим., 1988.— 62, № 2.— С. 477–450.
10. Flentge D. R., Lundsford J. H., Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B. // J. Phys. Chem.— 1975.— 79, N 4.— P. 354–360.
11. Bereman R. D., Kosman D. J. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, № 22.— P. 7322–7325.
12. Кокорин А. И., Власова Н. Н., Приданцев А. А., Давиденко Н. К. // Изв. АН. Сер. хим.— 1997.— 10.— С. 1765–1771.

Получено 11.07.98

Адсорбція деякими азотовмісними полісилоксанами іонів міді (II) із ацетонітрильних розчинів

О. В. Стеченко, Т. М. Якубович, В. В. Тесленко, Б. К. Вейсов, Ю. Л. Зуб, О. О. Чуйко

Вивчена адсорбція міді (II) полі(3-амінодипропіл)силоксаном і полі[3-(2-імідазолін-1-ил)пропіл]силоксаном із ацетонітрильних розчинів. Встановлено, що закріплення іону металу відбувається за рахунок координування ним двох атомів азоту матриці. З використанням електронної спектроскопії і дифузного відбиття та ЕПР показано, що утворювані комплекси при однаковому складі координаційного вузла (CuN_2O_2) відрізняються будовою координаційної сфери.

The absorbtion of copper (II) by some nitrogen contained polysiloxanes from the acetonitrile solution

E. V. Stechenko, T. N. Yakubovich, V. V. Teslenko, B. K. Veysov, Yu. L. Zub, A. A. Chuiko

The absorbtion of copper (II) by poly(3-aminodipropyl)siloxane and poly[3-(2-imidazolin-1-yl)propyl]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 nitrogen atoms of matrix with copper ion. The samples were studied by electron spectroscopy of diffuse reflectance and ESR. The results showed that the obtained complexes have the same composition of coordination center (CuN_2O_2) but the different building of coordination sphere.