

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА РАВНОВЕСИЕ И ДИНАМИКУ СОРБЦИИ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э

нием диффузии ионов внутри зерен катионита, вызванным уменьшением объема гранул с ростом степени их насыщения ионами Me^{2+} .

Увеличение концентрации фонового электролита в растворе более существенно влияет на динамику сорбции Co^{2+} по сравнению с Cu^{2+} . Наблюдаемое расширение хроматографического фронта, вероятно, связано с усилением экранирующего влияния ионов фонового электролита на поверхностные функциональные группы сорбента, что в случае Co^{2+} имеет решающее значение.

Важно отметить возможности катионита КБ-2Э-10 для очистки растворов щелочных металлов от ионов переходных металлов.

Среднее значение степени извлечения ионов Cu^{2+} из растворов нитрата натрия катионитом КБ-2Э в статических условиях достигает 100 % и практически не зависит от ионной силы и сшитости сорбента. Для ионов Co^{2+} этот показатель составляет $\sim 55 \div 60$ %. Применение повторного цикла позволяет повысить глубину очистки раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмечена связь избирательности поглощения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э и характера их гидратации.

Повышение ионной силы раствора, создаваемой добавками $NaNO_3$, от 0,1 до 1,0 оказывает незначительное влияние на избирательность сорбции в исследованном диапазоне концентраций целевых ионов, что

объясняется макросетчатой структурой катионита. Сорбция ионов в динамических условиях соответствует закономерностям избирательности поглощения ионов в условиях равновесия.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, НК 473П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Горшков В.И., Дроздова Н.В. и др. // Высококист. вещества. – 1996. – №6. – С. 10 – 24.
2. Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Якшибаева О.Ф. // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сб. ст. – Т. 2. – Томск, 2007. – С. 201 - 204.
3. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 711 с.
4. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1976. – 328 с.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. – Т. 2. – М.: Мир, 1988. – 694с.
6. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры ионообменных материалов. – Л.: Химия, 1980. – 96 с.
7. Кузнецова Л.К., Шатаева Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. – Л.: Наука, 1979. – 288 с.
8. Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Чикин Г.А. и др. Порометрический анализ ионообменников, насыщенных аминокислотами. // Журн. физ. химии. – 1996. – Т.70, №2. – С. 370-373.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ОКСИДА ПИРИДИНИЯ

К.В. Мезенцев, Б.Г. Трясунов

Установлено образование молекулярных катионных комплексов N-оксида пиридиния в результате сольватации и протолиза в водно-органических системах. Выделены соединения, содержащие би- и тримолекулярные катионные ассоциаты. Характер ионно-молекулярных контактов изучен с привлечением спектроскопических методов и рентгеноструктурного анализа. Показан особый тип гипервалентных связей в результате трёхцентрового четырёхэлектронного взаимодействия.

Ключевые слова: N-оксид пиридиния, протолиз, катионный ассоциат, спектроскопия, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Способность образовывать водородные связи составляет одно из важнейших особых свойств атомов водорода. При определённых

условиях акцептирующий атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами-донорами, образуя мостик А–Н...В между ними. При этом в большинстве случаев атом водорода образует с одним из

этих атомов прочную ковалентную связь, а с другим – слабую, собственно и называемую водородной.

Ранее было найдено, что в наиболее прочных водородных связях, когда атомы доноров одинаковы, межъядерные расстояния А–Н и Н–В имеют тенденцию к выравниванию, общая длина фрагмента А–Н...В заметно снижается, а энергия связи увеличивается [1].

В водно-органических системах, содержащих ароматические амины и их оксипроизводные, за счёт протолитиза формируются объёмные молекулярные катионные комплексы, состав которых варьирует и определяется природой амина, дипольным моментом растворителя, уровнем рН, температурой и др. Методы генеалогического синтеза, позволяющие выделить лабильные комплексы из системы растворителей в твёрдую фазу, позволяют получить кристаллические образцы удобные для исследования [2–4].

Основой представлений о природе таких молекулярных комплексов традиционно служили исследования методами оптической спектроскопии и электрохимии. Привлечение метода рентгеноструктурного анализа кристаллов к объяснению природы формирующихся частиц даёт неоспоримые аргументы.

В продолжение изучения свойств координационных соединений хрома (III), взаимодействием протонированных форм N-оксида пиридиния с близким по размеру комплексным анионом, получены кристаллические комплексы переменного состава и проведено их исследование методами ИК, УФ, масс-спектроскопического, дифференциально-термического (ДТА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. N-оксид пиридина (PyO) получен по методике [5] и представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы (тпл 65 °С).

Исследуемые соединения состава $(\text{Kat})_n[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, где Kat – производное PyO, $n = 1-3$, получены в виде осадков взаимодействием водных растворов $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и PyO в среде HCl с контролем рН от 3 до 5.

Элементный анализ на содержание Cr выполнен спектрофотометрически в виде CrO_4^{2-} ; С и Н определяли сжиганием навески в токе кислорода в виде CO_2 и H_2O , N – по Кьельдалю, S – гравиметрически в виде AgNCS.

ЭСП. Электронные спектры поглощения 10^{-3} М растворов комплексов в этаноле записаны на спектрофотометре СФ-2000 в области 190–1100 нм. Спектры молекулярных катионных ассоциатов N-оксида пиридиния в области 190–340 нм регистрировали в водных растворах HCl с контролем рН измерительной системой с активным многофункциональным блоком и терминалом InoLab 740.

ИК спектры соединений получены на спектрофотометре System-2000 фирмы Bruker с Фурье преобразованием в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде прессованных таблеток с матрицей KBr.

Масс-спектры соединений зарегистрированы на масс-спектрометре МХ-1310 с использованием системы прямого ввода проб СПВ-5. Условия регистрации спектров: остаточное давление 10^{-6} мм рт. ст., диапазон температур 40–280 °С, разрешение до 1000М.

ДТА. Дифференциально-термический анализ исследуемых соединений на воздухе и в атмосфере аргона выполнен на дериватографе Q-1500Д в условиях неизотермического нагрева в диапазоне температур 20–800 °С.

РСА. Бледно-сиреневые монокристаллы комплексов $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ выделены при медленной кристаллизации соединений из водно-ацетоновых растворов при 5 ± 1 °С.

Экспериментальный материал получен на автоматических дифрактометрах Bruker P4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области $2\theta < 50^\circ$) и Syntex P2₁ (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области $2\theta < 50^\circ$). Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXS-97. Уточнение параметров структуры проведено методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по программе SHELXL-97.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условием образования протонированных комплексов в системах, содержащих гетероциклические амины и их оксипроизводные, является протолитиз. Смещение ионных равновесий достигается подкислением растворов минеральными кислотами. Ассоциативные процессы, усиливающиеся с понижением рН, приводят к образованию объёмных органических катионов, среди которых присутствуют, вероятно, как моно- (HPyO^+), ди-

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ОКСИДА ПИРИДИНИЯ

(H(PyO)_2^+), три-($\text{H}_2(\text{PyO})_3^{2+}$), так и полимолекулярные фрагменты ($\text{H}_n(\text{PyO})_{n+1}^{n+}$).

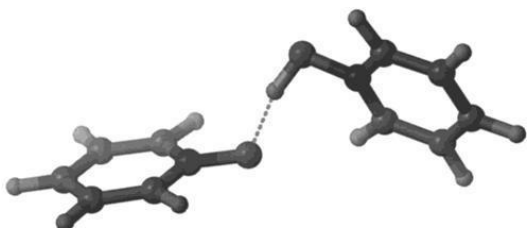


Рисунок 1. Структура фрагмента $[\text{H}(\text{PyO})_2]^+$, полученная методом РСА.

Результатом взаимодействия протонированных форм с близким по размеру комплексным анионом в водно-органической среде является формирование кристаллических комплексов переменного состава. Быстрое осаждение комплексов происходит вследствие малой энергии сольватации и ограничивает кинетические возможности их распада.

Руководствуясь этим принципом из системы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{PyO}$ выделены кристаллические комплексы составов $[\text{H}(\text{PyO})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (I), $[\text{H}(\text{PyO})_2][\text{H}_2(\text{PyO})_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (II) и $[\text{H}_3(\text{PyO})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (III).

Как следует из электронного строения, PyO является протофильным основанием. Его ассоциаты и гидраты легко разрушаются при добавлении веществ, являющихся донорами протонов. Растворение PyO в воде сопровождается разрушением цепочечной структуры и образованием структуры, включающей водородные связи. Частичный отрицательный заряд в изолированной молекуле PyO в большей степени локализован на атоме кислорода, обеспечивая основную функцию этого вещества. Подкисление раствора соляной кислотой способствует делокализации заряда и смещению протолитического равновесия в направлении образования ассоциатов $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^+$, $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^{2+}$ и $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}\dots\text{H}\dots\text{OPy}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^{3+}$. Нельзя отрицать присутствия в реакционной среде ассоциатов с ещё большим зарядом и молярной массой. Лимитирующими факторами формирования той или иной структуры, по-видимому, являются: скорость осаждения комплексов, концентрация и соотношение $\text{PyO} : [\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, pH и температура раствора.

В ИК спектрах кристаллических соединений имеются интенсивные полосы валентных колебаний $\nu(\text{CC})$ (1590 и 1550 см^{-1}) и $\nu(\text{CN})$ (1520 и 1450 см^{-1}) («скелетные полосы»), характерные для ароматических струк-

тур, содержащих пиридиновый цикл. Повышение частот валентных колебаний фрагмента CN на $25\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ вызвано протонированием гетероциклических молекул по атому кислорода. Из других полос следует отметить полосы валентных $\nu(\text{CH})$ (группа полос в области $3080\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$) и деформационных $\delta(\text{CH})$ (1190 , 1045 , 1020 и $760\text{--}735 \text{ см}^{-1}$) колебаний кольца.

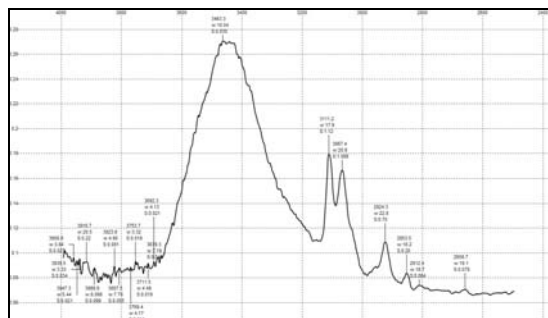
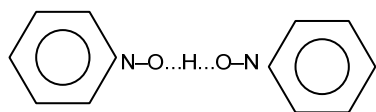


Рисунок 2. Фрагмент ИК спектра комплекса $[\text{H}(\text{PyO})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ в области $3800\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$.

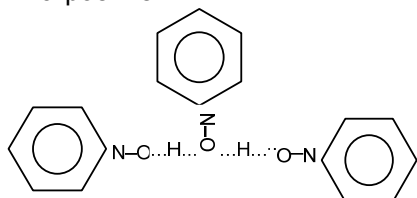
Валентные и деформационные колебания N-оксидного фрагмента фиксируются в виде интенсивной полосы при 1240 см^{-1} $\nu(\text{NO})$ и слабой – при 830 см^{-1} $\delta(\text{NO})$. Эти частоты чувствительны к электронному воздействию акцепторов электронных пар [6]: с понижением кратности связи $\text{N}-\text{O}$ из-за образования ассоциативных фрагментов частоты валентных колебаний закономерно снижаются в ряду (I) – (II) – (III).

В спектрах комплексов присутствует широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ ($3600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$). В результате делокализации валентных электронов кислорода в молекулярном катионном комплексе $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^+$ уменьшаются значения частот валентных колебаний группы OH и снижается их интенсивность. Так для фрагмента $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^+$ в (I) максимум $\nu(\text{OH})$ зафиксирован при 3460 см^{-1} , а для $[\text{PyO}\dots\text{H}\dots\text{OPy}\dots\text{H}\dots\text{OPy}]^{2+}$ в (II) на 80 см^{-1} ниже.

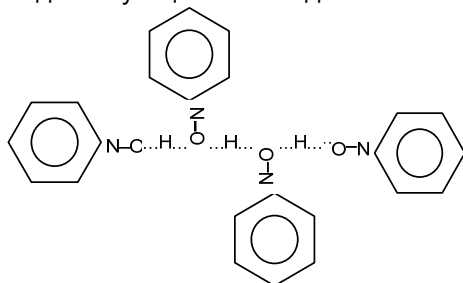
Классический трёхцентровой механизм образования водородной связи отвечает накоплению электронной плотности на концевых атомах O и удалению его с атома H . В случае же переноса электронной плотности от донорных атомов O к акцептирующему центру H^+ наблюдается обратный процесс: делокализация заряда четырёх электронов в системе из трёх атомов $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ и «размывание» заряда протона в системе двух сопряжённых гетероциклических колец.



В терминах концепции гипервалентных орбитально-дефицитных связей электронная структура рассматриваемого фрагмента описывается следующим образом. Атом водорода, лишённый единственного электрона, предоставляет валентную σ -орбиталь для свободных неподелённых электронных пар атомов кислорода. Зарядовая плотность четырёх электронов (локализованная ранее на двух центрах – атомах кислорода) смещается к водороду, формируя трёхцентровый линейный фрагмент с симметричным расположением атомов. Линейность трёхцентрового фрагмента обусловлена его четырёхэлектронным строением.



Из данной модели следует, что упрочнение связи $O...H...O$ должно сопровождаться симбатным ослаблением силовой постоянной связи $N-O$, что подтверждается сравнением ИК спектроскопических характеристик. Квантово-химические расчёты показывают [7], что изменения в распределении электронной плотности в пределах трёхцентрового фрагмента $O...H...O$ имеют тот же порядок величины, что и в остальной части комплекса $[PyO...H...OPy]^+$. Стабилизация системы обусловлена увеличением энергии связывания во всей системе в целом. Поэтому можно рассматривать водородную связь как мостиковую, где атом водорода связывает две взаимодействующие части единой системы.



Распространяя эти рассуждения на $[PyO...H...OPy...H...OPy]^2+$, следует ожидать большей стабильности данного молекулярного катионного комплекса, так как делокализация двух положительных зарядов происходит в системе из трёх сопряжённых электронодонорных молекул.

В масс-спектрах летучих продуктов тер-

молиза $(Kat)_n[Cr(NCS)_6]$ интенсивность ионного тока ионов $C_5H_5N^+$ (79M) и $C_5H_5NO^+$ (95M) увеличивается с ростом температуры и достигает максимума при температуре 140–160 °С. Органические ионы, существующие в твёрдом состоянии в виде протонированных частиц, теряют протон при переходе в газовую фазу, катионные ассоциаты при этом распадаются.

Выше 180 °С в масс-спектрах преобладают ионы CS_2^+ (76 M), S_2^+ (64 M) и S^+ (32 M). При более высокой температуре происходит разложение изомеризованных продуктов: в газовой фазе регистрируются преимущественно молекулы CS_2 , $S(CN)_2$ и ионы CH_3NCS^+ (73 M), $(CH_3)_2S_n^+$. Твёрдые продукты, образующиеся при разложении комплексов на воздухе, представляют собой смесь оксида хрома (III) с продуктами осмоления.

Молекулярные структуры соединений ионного типа, слоистые. Они состоят из комплексных анионов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, расположенных слоями, и молекулярных катионных комплексов N-оксида пиридиния.

Катионы электростатически притягиваются к анионам $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и располагаются таким образом, что каждый неорганический анион окружён шестью в (I) или пятью в (II) органическими катионами, обеспечивая плотную упаковку структурных единиц в кристаллах. Атомы S в $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ образуют слабые водородные связи с донорными и акцепторными центрами катионов, фиксируя их положение в анионной сетке.

В целом, величины длин связей и валентных углов в катионах мало отличаются от таковых в свободных молекулах: средние длины связей C–C и C–N в ароматическом кольце составляют 1,35 Å и 1,34 Å соответственно. Протонирование по гетероциклическому азоту частично выводит его р-электроны из сопряжения с π -электронной системой кольца, увеличивая валентный угол CNC до 124°. При этом катионы сохраняют плоское строение, характерное для ароматических структур.

Геометрические параметры межмолекулярных водородных связей и контактов в (I) и (II) составляют: $O...O$ 2,15–2,35 Å в $[H(PyO)_2]^+$ и 2,43–2,47 Å в $[H_2(PyO)_3]^{2+}$, причём в (I) $O...H$ практически симметрична (1,16–1,20 Å) и линейна (углы $OH O$ 168–180°), а в (II) – несимметрична (1,11–1,71 Å) и изогнута (углы $OH O$ 121–162°). При образовании катионных ассоциатов связи $N-O$ заметно удлиняются (до 1,39 Å) по сравнению со свободным PyO (1,27 Å), порядок π -связей уменьшается.

Положительный заряд протона оказывается делокализован в системе $[N-O...H...O-$

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ N-ОКСИДА ПИРИДИНИЯ

$N\{\delta^+\}$, а благодаря сопряжению с π -электронными системами двух гетероциклических колец такая структура приобретает устойчивость.

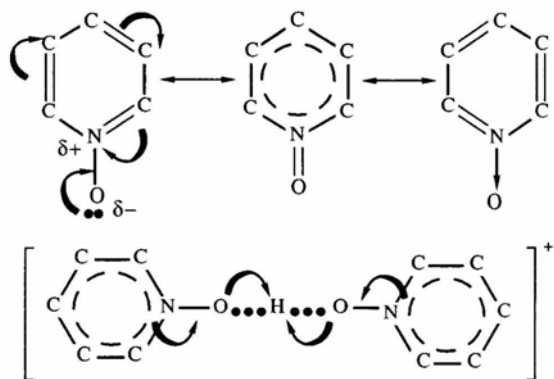


Рисунок 3. Делокализация заряда в $[H(PyO)_2]^+$ (схема).

Водородные мостики в катионах можно рассматривать как пример симметричной трёхцентровой координационной связи. Для соединений $RO...H...OR$ наименьшее известное равновесное расстояние равно 2,4 Å [7]. В практически симметричном ионе $[H_2O...H...OH_2]^+$ это расстояние составляет 2,5 Å. По мере ослабления связи расстояние $O...O$ увеличивается, достигая предела, определяемого ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в 3,6 Å. Для сравнения длина ковалентной связи $O-H$ равна 1,0 Å, а ван-дер-ваальсовы радиусы атомов O и H соответственно 1,4 и 1,2 Å.

Структура молекулярных комплексов N-оксида пиридиния и энергия связи $O-H...O$ исследованы в других координационных соединениях с различными анионами. Так в [8–13] для $[H(PyO)_2]^+$ найдено: расстояния $O...O$ 2,40–2,47 Å, $O...H$ 1,24–1,25 Å, углы ONO 162–176°.

Существует корреляция между геометрией трёхцентровой группы $O-H...O$ и энергией водородной связи. В [14] найдено, что энергия водородной связи (кДж/моль) обратно пропорциональна расстоянию $H...O$ (Å), возведённому в четвёртую степень. Сильные связи с расстоянием $O...O$ менее 2,7 Å соответствуют практически линейным фрагментам, слабые – с расстоянием более 2,7 Å – изогнутым. При этом валентный угол уменьшается от 180 до ~ 130° для слабейших водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление спектроскопических и структурных параметров изученных комплексов

позволяет выявить характерные особенности. Молекулы кислородсодержащих электронодонорных производных пиридина легко подвергаются протолиту в водных растворах с образованием молекулярных катионных комплексов N-оксида пиридиния состава $[H_n(PyO)_{n+1}]^{n+}$, причём координационное число иона водорода как комплексообразователя равно двум.

Подбирая объёмные анионы с различным зарядом и стерическими препятствиями, можно выделить целый ряд близких по составу координационных соединений с различными катионными фрагментами, построенными из протонированного N-оксида пиридина. Структурным мотивом гомосопряжённых протонированных комплексов в $[H_n(PyO)_{n+1}]^{n+}$ является линейное или слегка искажённое расположение атомов вдоль оси $...O...H...O...$.

Учитывая универсальный характер ионно-молекулярного взаимодействия, можно ожидать описания большого количества комплексов с внешнесферными органическими кислородсодержащими катионами. Их изучение представляет несомненный интерес, так как позволяет раскрыть особенности соединений как лигандов, оценить их кислотно-основные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Основы теоретической химии. – М.: Академия, 2004. – 352 с.
2. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. // Коорд. хим. – 2002. – Т. 28. № 7. – С. 510-515.
3. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. – Т. 51. № 4. – С. 609-614.
4. Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 37–41.
5. Ochiai E. // J. Org. Chem. – 1953. – V. 18., I. 5. – P. 534–538.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
7. Makowski M., Liwo A., Wrobel R. et al. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 11104-11108.
8. Hussain M.S., Schlemper E. O. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1982. – P. 751-755.
9. Hussain M.S., Al-Hamoud S.A.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1985. – P. 749-753.
10. Hussain M.S. // Polyhedron. – 1996. – V. 15., I. 4. – P. 645-649.
11. Chelucci G., Murineddu G., Pinna G.A. // Tetrahedron. – 2004. – V. 15., I. 9. – P. 1373-1389.
12. Wasicki J., Jaskolski M., Pajak Z. et al. // J. Mol. Struct. – 1999. – V. 476., I. 1-3. – P. 81-95.
13. Sanmartin J., Bermejo M. R., Fondo M. et al. // J. Coord. Chem. – 1999. – V. 48. – P. 97-111.
14. Lee H. M., Kumar A., Kolaski M. et al. // Phys. Chem. – 2010. – V. 12. – P. 6278-6287.