

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХИМИЯ, ФИЗИКА, МАТЕМАТИКА, ТЕХНИКА

УДК 541.49

О.Х. Полещук, И.С. Ушакова

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСОВ ДВУХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Томский государственный педагогический университет

В настоящее время еще нет теории, позволяющей количественно объяснить стабильность донорно-акцепторных комплексов и определить электронодонорные и электроноакцепторные свойства молекул. Естественно, что свойства, проявляемые молекулой донора в реакции комплексообразования, будут в определенной мере зависеть от свойств акцептора, и наоборот, свойства акцептора в этой реакции в какой-то мере определяются свойствами донора. Для понимания характера этой взаимосвязи и природы донорно-акцепторного взаимодействия весьма важно выяснить, какие факторы в основном определяют электронодонорные и, соответственно, электроноакцепторные свойства молекул, установить характер корреляций между параметрами исходных молекул и параметрами комплексов [1].

Известно, что природа химической связи в комплексах переходных и непереходных элементов различна, что связано с участием различных орбиталей центральных атомов в связывании [2]. Комплексы двухлористой меди с органическими лигандами представляют собой достаточно яркий пример комплексов переходных элементов, в которых центральный атом имеет частично заполненную 3d-электронную оболочку. При комплексообразовании происходит взаимодействие этих d-орбиталей с орбиталями лигандов, что и обуславливает специфику комплексов.

Методика эксперимента

Комплексы двухлористой меди были приготовлены по стандартной методике в абсолютном спирте [3]. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-16 в водных растворах с концентрацией 10^{-5} моль/л. Дериватограммы получены на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Нагревание проводилось до 500 °С в среде гелия. Квантово-химические расчеты проведены с использованием программы МОРАС [4].

Обсуждение результатов

Из данных элементного анализа (табл. 1) следует, что комплексы с N-окисью пиридина, трибензиламином, тиомочевинной и пиридином имеют состав 1:2; комплекс с α -пиколином – 2:1; а остальные комплексы в своем составе имеют по одной молекуле лиганда. Это указывает на многообразие геометрических структур комплексов меди с различным окружением центрального атома. Хорошо известно [5], что структура комплексов меди состава 1:2 представляет собой либо бесконечные линейные цепочки с октаэдрическим окружением атома меди, либо димерные структуры (например комплекс с N-окисью пиридина) с пентакоординацией. Комплексы состава 1:1, скорее всего, являются сплюснутыми тетраэдрами в связи с тем, что квадратно-плоскостная конфигурация с такими пространственно затрудненными лигандами, как дипиридил, фенантролин и трифенилфосфин все-таки вероятна в меньшей степени.

Таблица 1
Химический анализ комплексов CuCl_2

Лиганд (Д/А комплекса)	Молярная масса, г	Сод-е Cu, %		Сод-е Cl, %	
		эксп.	рассч.	эксп.	рассч.
NO ₂ Py (2:1)	325	17,0	19,7	19,9	21,8
Bz ₃ N (2:1)	709	11,2	9,0	12,4	10,0
Thio (2:1)	287	24,0	22,2	22,9	24,3
Bz ₂ S (1:1)	349	20,8	18,3	19,5	20,3
α, α -Dipy (1:1)	265	–	–	25,4	26,8
α -NH ₂ Py (1:1)	229	28,2	27,9	28,1	31,0
Ph ₃ PO (1:1)	413	17,6	15,5	19,5	17,2
α -Pic (1:2)	363	32,6	35,3	42,0	39,7
Phen (1:1)	315	–	–	20,2	22,5
Py (2:1)	293	22,6	21,8	23,0	24,0

В процессах термического разложения исследуемые комплексы ведут себя различным образом в зависимости от органического лиганда (табл. 2). Практически во всех комплексах на первой или второй стадии максимума разложения

Таблица 2
Температуры разложения комплексов CuCl_2

№	Лиганд	t°				Негорюч. остат., мг
		начала	максим.	конца	плавл.	
1	Py	150	250	345	140	12,5
2	Phen	335	494	500	290	32,5
3	α -Pic	252	319	350	90	25
4	NOPy	190	240	300	140	10
5	Bz_3N	72	298	325	104	22,5
6	Thio	130	226	360	87	17,5
7	α,α -Dipy	307	370	480	255	20
8	Bz_2S	145	178	270	125	12,5
9	α - NH_2 Py	150	295	365	93	22,5
10	Ph_3PO	257	360	420	109	15

происходит отщепление хлора от молекулы CuCl_2 в виде HCl . На второй или третьей стадии максимума разложения происходит отщепление одной молекулы лиганда. На это указывает кривая ТГ. Процесс разложения исследуемых комплексов значительно отличается от процесса разложения комплексов сурьмы, олова и титана, в которых существенную роль играли процессы хлорирования лигандов и выкипания акцептора [6].

Для иона Cu^{2+} под влиянием поля лигандов пятикратно вырожденный 3d-уровень энергии расщепляется на несколько уровней. Известно [7], что при тетраэдрическом и октаэдрическом окружении лигандами расщепление приводит к образованию одного, при квадратном и квадратно-пирамидальном – трех возбужденных уровней. Как следствие, для комплексов с тетраэдрическим и октаэдрическим расположением лигандов должна наблюдаться в электронном спектре поглощения одна полоса поглощения,

для квадратных и квадратно-пирамидальных комплексов – три полосы поглощения. Это означает, что уже по числу полос в спектрах поглощения можно делать определенные заключения относительно фактической структуры сольватированного иона. Необходимо также заметить, что сами электронные спектры поглощения в случае d-d переходов имеют достаточно широкие полосы, которые обусловлены переходами с различных занятых d-орбиталей на орбиталь $d_{x^2-y^2}$, которая является единственной не полностью занятой d-орбиталью.

Анализ электронных спектров поглощения исследованных водных растворов комплексов показывает, что комплексы состава 1:1 с аминопиридином и дипиридилом, скорее всего, представляют собой квадрат, в котором вокруг иона меди находятся два атома хлора и два атома азота молекулы лиганда. Аналогичную структуру имеет комплекс с пиридином. Об этом говорит наличие трех полос поглощения. Структура же комплекса с пиридином в водном растворе отличается от его структуры в твердом состоянии, которая имеет цепочечное строение с октаэдрическим окружением иона меди [5]. Такие же структуры, по-видимому, имеют место и в остальных случаях для комплексов состава 1:2, имеющих только по одной полосе поглощения в электронном спектре.

Из данных табл. 3 видно, что положение полос поглощения зависит от природы лигандов, связанных с ионом меди. Это позволяет составить свой спектрохимический ряд лигандов для комплексов меди в водном растворе:



Указанный ряд в целом согласуется с известным усредненным спектрохимическим рядом для переходных элементов [8], за исключением инверсии между фенантролином и дипиридилом.

Нам представлялось, что совместное применение данных термогравиметрии и электронных

Таблица 3
Рассчитанные и экспериментальные параметры комплексов CuCl_2

Лиганд	α	$-\epsilon_i$, эВ	q_i , e	DN, ккал/моль	ПИ, эВ	λ , нм	t° отщепл.
Py	0,74	10,20	-0,080	33,1	9,65	760	215
Phen	0,69	10,04	-0,020	48	9,50	725	494
α -Pic	0,74	10,18	-0,076	32	9,39	730	319
NOPy	0,82	11,36	-0,630	28	8,38	780	240
Bz_3N	0,40	8,36	0,146	29	8,0	825	298
Thio	0,92	8,83	-0,293	23	8,41	830	226
α,α -Dipy	-	-	-	42	9,14	720	440
Bz_2S	0,61	8,66	0,140	17	7,88	825	178
α - NH_2 Py	0,73	10,29	-0,130	31	9,57	720	295
Ph_3PO	0,54	10,03	-0,838	32,5	9,49	825	360

спектров поглощения должно позволить провести оценку прочности комплексов. Прежде всего представляет интерес полученная нами зависимость между температурами отщепления одной молекулы лиганда и так называемыми донорными числами (DN). Последние величины представляют собой энтальпию комплексообразования лигандов с пятихлористой сурьмой, взятой с обратным знаком [9]:

$$t_{\text{отщепл.}} = -16,7... + 10,7\text{DN} \quad (r=0,988, s=17). \quad (1)$$

В табл. 3 представлены экспериментальные значения этих величин. Необходимо здесь отметить, что значения DN для комплексов с фенантролином, окисью пиридина, трибензиламином, дипиридиллом и аминопиридином оценены ранее на основании полученных корреляционных зависимостей с различными физико-химическими параметрами комплексов титана, олова и сурьмы [6]. Несмотря на такие приближения, зависимость (1) вполне удовлетворительная. Использование зависимости (1) позволило нам по экспериментальным температурам отщепления одной молекулы лиганда оценить значения DN для комплексов с тиомочевинной (23 ккал/моль) и а-пиколином (31 ккал/моль). Полученные величины весьма близки к известным значениям DN комплексов с серу- и азотсодержащими лигандами [10].

К сожалению, не получена достаточно надежная зависимость между длиной волны в электронном спектре поглощения и температурой отщепления одной молекулы лиганда в исследованном ряду комплексов. Мы считаем, что это обусловлено значительными отличиями геометрического строения данных комплексов в растворах от их же в твердом состоянии (это видно хотя бы на примере комплекса пиридина). Если мы снимали электронные спектры поглощения в растворах, то дериватографический анализ проводился в твердой фазе. Хотя при рассмотрении данных табл. 3 можно видеть, что наблюдается увеличение длины волны с уменьшением температуры отщепления молекулы. Дело в том, что рост температур разложения комплексов и уменьшение длины волны электронного спектра поглощения должны приводить к росту прочности комплексов, что и наблюдается на рисунке. В то же время наблюдается зависимость между длиной волны электронного спектра поглощения и потенциалом ионизации лиганда:

$$\lambda = 1280 - 57,2\text{ПИ} \quad (r=0,91, s=22). \quad (2)$$

С целью дальнейшего анализа зависимости энергии d-d полосы иона меди (II) от эффектов лиганда методом РМЗ нами рассчитаны параметры, характеризующие донорную способность свободных лигандов. К таким параметрам можно отнести одноэлектронную энергию (ϵ) верхней занятой МО, взаимодействующей с вакантными орбиталями акцептора, степень локализации (α) этой МО на координирующем атоме лиганда (для одноцентровой МО $\alpha=1$) и заряд q координирующего атома лиганда (табл. 3). Полученная зависимость имеет следующий вид:

$$\lambda = -10,9\alpha - 51\epsilon_i - 110q_i + 1264 \quad (r=0,795, s=27). \quad (3)$$

Проведенный анализ этой зависимости указывает на наибольший вклад энергии, отвечающей верхней занятой МО гетероатома лиганда в расщепление d-уровней иона меди (II). Это свидетельствует о том, что комплексы CuCl_2 по классификации Клопмана [11] относятся к орбитально-контролируемым комплексам, для которых молекулы акцептора и лигандов удерживаются в основном ковалентными силами, а перенос электронной плотности с лиганда на акцептор достаточно велик. Это отнесение согласуется с классификацией жестких и мягких кислот и оснований [12], согласно которой ион Cu^{2+} относится к мягким кислотам, взаимодействующим с мягкими лигандами, содержащими атомы азота и серы.

Из зависимостей (2) и (3) следует, что с увеличением потенциала ионизации лиганда электронный спектр поглощения смещается в коротковолновую область спектра, т.е. в область больших энергий. По-видимому, это указывает на то, что при приближении уровня энергии неподеленной электронной пары гетероатома лиганда к уровню иона Cu^{2+} (который по экспериментальным фотоэлектронным спектрам и расчетам находится около 13 эВ [13]), происходит увеличение переноса электронной плотности с лиганда на акцептор. Это также подтверждает отнесение исследованных комплексов к орбитально-контролируемым. Об этом же свидетельствует и используемая К.Б. Яцимирским классификация комплексов 3d-элементов на основании их электростатических и ковалентных характеристик [14], согласно которой комплексы Cu(II) являются наиболее ковалентными по сравнению с другими d-элементами.

Авторы выражают благодарность Министерству образования РФ за поддержку проведенных исследований.

Литература

1. Полещук О.Х. Электронное строение комплексов непереходных элементов с органическими лигандами: Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск, 1997.
2. Полещук О.Х., Доленко Г.Н., Колуп Я. и др. // Координационная химия. 1997. Т. 23. № 9. С. 643-648.
3. Братушко Ю.И., Яцимирский К.Б. Координационные соединения 3d-переходных металлов // Успехи химии координационных соединений. Киев, 1975.

4. Dewar M.J.S., Stewart J.J.P. // QCPE Bull. 1986. V. 6. No. 3. P. 506–570.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. М., 1988.
6. Доленко Г.Н., Полещук О.Х., Елин В.П. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1465–1470.
7. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М., 1988.
8. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., 1987.
9. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. No. 1. P. 207–245.
10. Гурьянова Е.Н. и др. Донорно-акцепторная связь. М., 1973.
11. Klorman G., Hudson R.F. // Theor. Chim. Acta. 1967. V. 8. No. 2. P. 165–180.
12. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М., 1971.
13. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. М., 1987.
14. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев, 1976.

УДК 535.8: 537.531: 535.31;681.7;53.082.5: 543.422.6

В.А. Чуриков

КОНЦЕНТРАТОР РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Томский государственный университет

На основе рентгеновской оптики скользящего падения, которая основана на эффекте полного отражения под малыми углами падения, меньшими угла Брюстера, возможно создание устройств, предназначенных для улавливания, транспортировки и концентрации рентгеновского излучения (РИ). Подобные системы уже предлагались, но их эффективность должна быть меньше предполагаемого в данной работе [1, 2, 3].

Предлагаемый концентратор служит для сбора и фокусировки рентгеновского излучения от источников достаточно малого размера. Ряд предлагаемых технических решений позволит собирать излучение с телесного угла, близкого к 4π , с достаточно высокой эффективностью, и фокусировать его на площади, близкой по размерам или даже меньшей, чем площадь излучающей плазмы.

Концентратор рентгеновского излучения (КРИ) состоит из двух основных частей (рис. 1): 1 – рентгеновское зеркало, 2 – система, выводящая рентгеновское излучение.

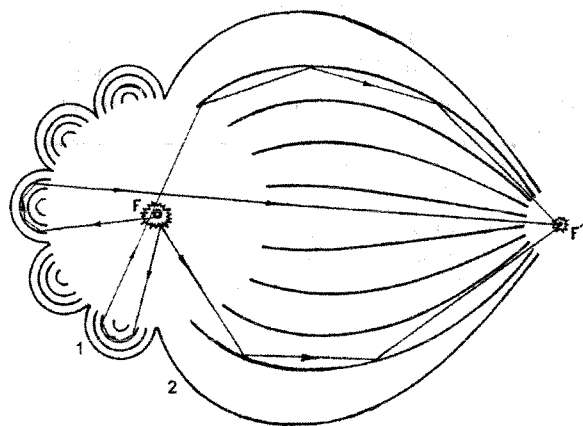


Рис. 1. Принципиальная схема концентратора рентгеновского излучения

Зеркало представляет из себя совокупность малых зеркал, покрывающих полусферу радиуса R . Малые зеркала представляют из себя, в свою очередь, систему вложенных друг в друга вогнутых поверхностей, близких к полусферам. Внешняя поверхность на входе ограничена правильным пятиугольником (рис. 2а и 2б), что дает возможность закрыть ими полусферу. Все поверхности малых зеркал ориентированы полостью в сторону источника РИ, который должен располагаться в фокусе полусферы F .

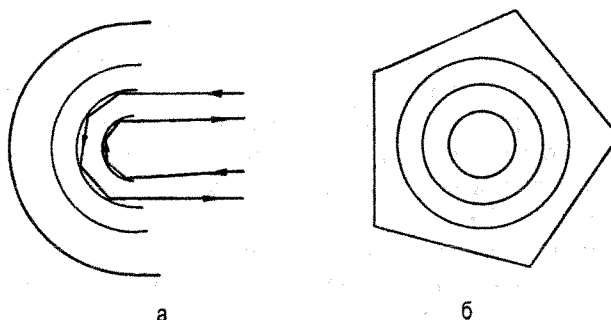


Рис. 2. Малые зеркала. Вид сбоку (а) и вид спереди (б)

Отражение рентгеновских лучей в зеркале осуществляется путем их поворота на 180° при многократных отражениях от поверхностей малых зеркал на малых углах скольжения $\theta \leq d/2R$, где d – поперечный размер малых зеркал. Угол скольжения не должен превосходить критический угол скольжения θ_c :

$$\theta \leq d/2R \leq \theta_c = \sqrt{\delta}, \quad (1)$$

где δ – показатель преломления вещества поверхностей.