

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ САЛИЦИЛАЛЬДОКСИМОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ Fe^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}

Методами *ab initio* и функционала плотности с использованием базисного набора 6-31G(d,p) и обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP проведены расчеты комплексов анионов альдоксима с катионами металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Показано, что структурные особенности комплексов и их относительные энергии стабилизации определяются взаимодействием противоионов, а также вкладами от донорно-акцепторных взаимодействий $M < N$ и межмолекулярных водородных связей.

Гидроксиоксимы общей формулы $\text{R}^1-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{C}(\text{R}^2)=\text{NOH}$ (1) применяются в гидрометаллургии меди в качестве органических экстрагентов. Эффективность экстракции такими реагентами обусловлена их способностью образовывать стабильные хелатные комплексы, в которых ион металла M^{2+} замещает два протона в фенольных гидроксидных группах двух молекул 1 (рисунок 1).

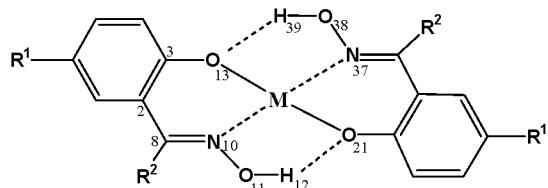


Рис. 1. Структура хелатного комплекса гидроксиоксимов 1 с катионом металла и нумерация атомов в окружении металла, принятая в расчетах

Активным компонентом многих экстрагентов, применяемых в гидрометаллургической промышленности, являются 5-нонилсалцилальдоксим

($\text{R}^1=\text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{R}^2=\text{H}$) – это экстрагенты LIX 622N, LIX 64, Acorga P5100 и др., или 5-додецилсалцилальдоксим ($\text{R}^1=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{R}^2=\text{H}$) – это LIX 622, LIX 860 и др. [1-3]. Для улучшения процесса ревэкстракции в состав данных экстрагентов вводят кетоксими ($\text{R}^2=\text{CH}_3$) или модификаторы различного строения. Например, в относительно новом экстрагенте LIX 984N подобрано оптимальное сочетание альдоксима и кетоксима с преобладающим содержанием первого из них.

Высокая селективность подобных экстрагентов обеспечивается многими факторами, одним из которых является строгое поддержание определенного значения pH кислых водных растворов, содержащих ионы данного металла, что хорошо иллюстрируется pH-изотермами рисунка 2 из работы [1] (экстрагент 2-гидрокси-5-нонилалетоферон оксим ($\text{R}^1=\text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$), LIX 84-I). Несмотря на близость областей pH для Cu (II) и Fe(III), селективность извлечения меди и железа характеризуется соотношением 1000:1 [1]. Для экстрагента LIX 64N также была найдена по-

ледовательность металлов по их извлекаемости в зависимости от pH растворов: Cu(II) < Fe(III) < Ni(II) < Zn(II) < Co(II) [4].

Однако наиболее важными факторами, обуславливающими и кинетические, и термодинамические особенности процессов экстракции, являются электронное строение экстрагируемого металла и структура молекул экстрагента. Строение молекул модельных гидроксиоксимов – альдоксима ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) и кетоксима ($R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_3$) на основе квантово-химических расчетов было проанализировано в работе [5]. В данной работе рассмотрены структурные особенности комплексов 5-метилсалицилальдоксима ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) (2) с катионами металлов Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и их относительная стабильность. Расчеты выполнены методами *ab initio* и функционала плотности с использованием базисного набора 6-31G(d,p) [6] и обменно-корреляционного функционала B3LYP [7,8] по программе GAMESS [9].

Ранее выполненные исследования медных комплексов с алкильными производными гидроксиоксимов 1 показали [10], что увеличение длины алкильного заместителя в *пара*-положении относительно OH-группы повышает константы стабильности данных комплексов ($B_2 = K_1 K_2$), определенные методом потенциометрического титрования. Согласно приведенным в работе [11] константам B_2 , стабильность комплексов металлов с альдоксимом 2 изменяется в следующем порядке $Zn < Cu > Ni > Co > Mn$. Очевидно, что константы стабильности B_2 для комплексов с катионами металлов M^{2+} определяются стабильностью и промежуточных комплексов $[Oxime-M^+]$, а в случае катионов Fe^{3+} – стабильностью двух интермедиатов $[Oxime-Fe^{2+}]$ и $[(Oxime)_2-Fe^+]$. Кроме того, на формирование этих комплексов и их стабильность оказывает влияние природа растворителя для гидроксиоксима, присутствие посторонних анионов и катионов, концентрационный фактор и др.

Результаты квантово-химических расчетов для молекулы альдоксима 2 и хелатных комплексов двух его анионов с катионами металлов Fe^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} приведены в таблице 1, в которой $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы, R – межъядерные расстояния, m(D) – дипольный момент молекулы, q – величина заряда на атоме, P – порядок связи. Структура этих комплексов и нумерация атомов показаны на рисунке 1. Энергии

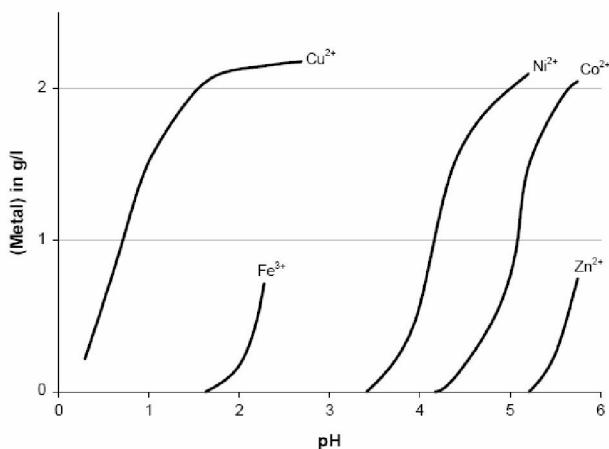


Рис. 2. pH-Изотермы для экстрагента LIX 84-I [1]

стабилизации комплексов (E_{stab}) вычислены как разность полной энергии комплекса и суммы полных энергий двух анионов альдоксима 2 и соответствующего катиона металла, рассчитанных в одном и том же приближении.

Расчеты, выполненные для молекулы альдоксима 2 и его аниона, предсказывают планарное расположение ароматического кольца и азометиленовой группировки. Почти планарными эти структурные фрагменты сохраняются и в комплексах, на что указывают торсионные углы N, C_8, C_3, O_{13} в таблице 1. При этом в комплексе с Fe все четыре связи M–O и M–N, образованные с участием d-орбиталей атома металла, лежат в одной плоскости, так что структура комплекса получается полностью плоской и симметричной (рисунок 3, а) с практически нулевым дипольным моментом. Комpleксы с Cu и Zn имеют неплоскую структуру, что обусловлено электронным строением атомов металлов. В комплексе с медью при сильном электростатическом взаимодействии противоионов происходит досяживание d-оболочки катиона Cu^{2+} и заселение его sp-гибридной атомной орбитали, что отражается на пространственном расположении связей у металла – они приобретают слегка тетраэдрическую направленность (таблица 1, $\angle O_{13}, M, O_{21}$). Подобное направление связей Cu–O имеется и в модельном комплексе катиона Cu^{2+} с *пара*-метилфенолят-анионами (анионами молекулы *n*- $CH_3-C_6H_4-OH$ (3)), рассчитанном для сравнения (таблица 2).

Формирование координационных донорно-акцепторных связей Cu–N в комплексах с молекулами альдоксима 2 дополняет тетраэдрическую структуру связей у металла (таблица 1,

Таблица 1. Энергетические характеристики, заряды на атомах и длины связей в альдоксими 2, его анионе и в комплексах $[AO - M^{2+} - AO]$

Параметры	Молекула 2	Анион молекулы 2	Комpleксы		
			Fe ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
$E_{\text{поли.}}$, а.е.	-515,1421	-514,5549	-2292,6799	-2669,3782	-2808,2110
$E_{\text{стаб.}}$, ккал/моль	-	-	-762,677	-730,441	-694,317
m, D	1,082	4,128	0,001	0,546	0,628
$R(M(H)-O_{13(21)})$, E	0,984	0,965	1,821	1,885	1,916
$R(M(H)\cdot N_{10(37)})$, E	1,801	-	1,897	1,935	1,981
$R(C_2-C_8)$, E	1,455	1,447	1,439	1,442	1,445
$R(C_8=N_{10})$, E	1,288	1,293	1,299	1,293	1,292
$R(N_{10}-O_{11})$, E	1,401	1,457	1,388	1,385	1,392
$R(O_{11}-H_{12})$, E	0,967	0,965	0,986	0,988	0,981
$R(C_3-O_{13})$, E	1,349	1,255	1,337	1,324	1,323
$R(O_{13(21)}\cdots H_{39(12)})$, E	-	-	1,742	1,785	2,045
$\angle O_{13}, M, O_{21}$, град.	-	-	179,9	169,1	156,5
$\angle N_{10}, M, N_{37}$, град.	-	-	180,0	161,3	143,4
$\angle \angle N, C_8, C_3, O_{13}$	0,0	0,0	0,0	1,7	1,2
$\angle \text{ц.}$, град.	-	-	0,0	24,2	45,9
$q(C_{8(35)})$	0,175	0,113	0,141	0,169	0,182
$q(N_{10(37)})$	-0,288	-0,259	-0,338	-0,356	-0,374
$q(O_{11(38)})$	-0,409	-0,473	-0,420	-0,416	-0,411
$q(O_{13(21)})$	-0,572	-0,632	-0,773	-0,782	-0,785
$q(H_{12(39)})$	0,336	0,296	0,370	0,368	0,358
$q(M)$, $q(H_{14})$	0,339	-	0,994	1,023	1,079
$P(O_{13(21)}-M(H_{14}))$	0,776	-	0,618	0,483	0,477
$P(N_{10(37)}-M(H_{14}))$	0,142	-	0,505	0,450	0,423

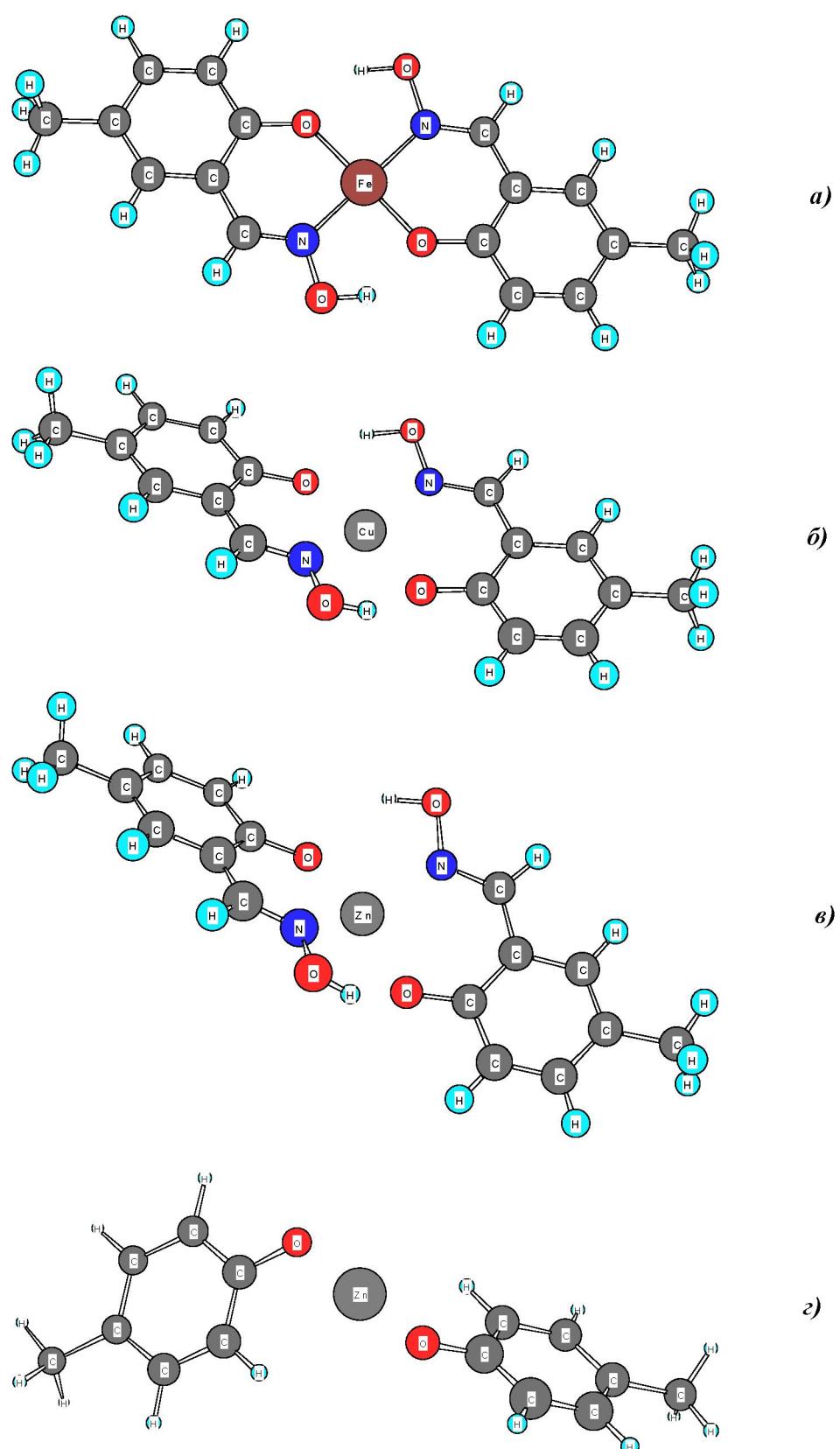
$\angle N_{10}, M, N_{37}$). Такое направление связей сопровождается необходимым поворотом одного из бензольных колец относительно другого (таблица 1, угол ц; рисунок 3, б).

В комплексе альдоксима 2 с катионом Zn^{2+} , у которого d -орбитали полностью заполнены, при его взаимодействии с фенолятными атомами кислорода происходит заселение sp -гибридных орбиталей, и тетраэдрическая направленность связей оказывается более выраженной (таблица 1). В модельном комплексе цинка с анионами молекулы 3 (таблица 2) угол $\angle O_9, M, O_{17}$ имеет большую величину, возможно, из-за более прочной связи $Zn-O$ и слабого взаимодействия с p -системами обоих бензольных колец. Однако в этом комплексе из-за близкого расположения этих колец и усиления сил отталкивания их разворот относительно друг друга несомненно больше, чем в комплексах с альдоксимом 2 (рисунок 3, г).

Прочность связей $M-O$ и $M\leftarrow N$ в рассматриваемых комплексах с альдоксимом, согласно значениям порядков связей в таблице 1, уменьшается в ряду металлов $Fe > Cu > Zn$. В этом же ряду понижается стабильность этих комплексов ($E_{\text{стаб.}}$ в таблице 1), вычисленная по полным энер-

гиям комплекса и составляющих его структурных фрагментов (рассчитанные энергии стабилизации комплексов относятся к 0 К). Следует отметить, что по прочности обе связи – донорно-акцепторная $M\leftarrow N$ и ионно-ковалентная $M-O$ – очень близки, особенно в комплексе с медью. Очевидно, во взаимодействие между катионом металла и атомом азота $=N-$ вносит вклад и электростатическая составляющая. Однако энергии связей $M-O$ и $M\leftarrow N$ отличаются в значительной степени. Чтобы оценить энергетический вклад в $E_{\text{стаб.}}$ от формирования связей $M-O$, были рассчитаны структуры модельных комплексов $[2(n-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}) + M^{2+}]$, энергия стабилизации которых определяется взаимодействием катиона металла и кислородов фенолят-анионов (таблица 2).

Учитывая приближенность такого сравнения и полученные значения $E_{\text{стаб.}}$ для модельных комплексов, можно отметить, что энергии стабилизации комплексов анионов альдоксима с M^{2+} в большей степени определяются взаимодействием катиона металла с атомами кислорода фенолят-анионов. И именно при формировании связей $M-O$ проявляются различия в электронном



. 3. Пространственные структуры комплексов анионов альдоксима **2** с катионами Fe^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} (*a*, *b* и *c*) и аниона молекулы **3** с Zn^{2+} (*d*)

Таблица 2. Энергетические характеристики, заряды на атомах и длины связей в анионе молекулы 3 и в комплексах $[2(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}) + \text{M}^{2+}]$

Параметры	Анион молекулы 3	Комплексы		
		Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$E_{\text{полн.}}$, а.е.	-345,9979	-1955,4301	-2332,1738	-2471,0261
$E_{\text{стаб.}}$, ккал/моль	-	677,452	-673,706	-649,742
m, D	5,421	0,008	0,502	0,755
$R(\text{M(H)}-\text{O}_{9(17)})$, Е	-	1,691	1,746	1,760
$R(\text{C}_3-\text{O}_{9(17)})$, Е	1,266	1,346	1,338	1,361
$\angle O_9\text{--M(O}_{17}\text{)}$, град.	-	180,0	170,2	175,9
$q(C_3)$	0,388	0,399	0,398	0,400
$q(O_{9(17)})$	-0,702	-0,713	-0,690	-0,757
$q(M)$	-	0,693	0,699	0,985
$P(O_{9(17)}\text{--M})$	-	0,967	0,758	0,789

строении атомов М, что показывают расчеты модельных комплексов. Энергии стабилизации модельных комплексов (таблица 2) уменьшаются в ряду $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn}$ с минимальной разницей в их значениях для комплексов с Fe и Cu. Для комплексов анионов альдоксимида с Fe и Cu энергии стабилизации отличаются заметнее (таблица 1). Это отличие можно также отнести к двум другим вкладам в $E_{\text{стаб.}}$, обусловленным донорно-акцепторным взаимодействием $\text{M} \leftarrow \text{N}$ и образованием водородных связей $\text{O}_{13(21)}\cdots\text{H}_{39(12)}\cdots\text{O}_{11(38)}$.

Порядок связи $\text{Fe} \leftarrow \text{N}$, а, следовательно, и её прочность, действительно, выше, чем связи $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ (таблица 1). Очевидно и водородная связь в комплексе с Fe, имеющим планарное строение, должна быть более сильной, чем в комплексе с Cu, и существенно более прочной, чем в комплексе с Zn, на что указывают значения расстояний $R(\text{O}_{13(21)}\cdots\text{H}_{39(12)})$, приведенных в таблице 1. По-видимому, в комплексе с Zn водородные связи ослабляются из-за большего искажения структуры этого комплекса.

Как следует из данных таблицы 1, во всех рассмотренных комплексах анионов альдоксимида 2 на атомах металлов имеются почти единичные частичные положительные заряды, т.е. электронная плотность существенно сдвинута с атомов металлов на альдоксимные фрагменты. Это хорошо видно по возросшим (по сравнению с молекулой 2) частичным отрицательным зарядам на атомах азота и кислорода O_{13} , O_{21} . Можно предположить, что положительно заряженные атомы металлов в образованных комплексах с гидроксиоксимиами могут вступать в дополнительное координационное взаимодействие как с анионами этих же гидроксиоксимиев, так и с другими анионами, присутствующими в системе при экстракции. Очевидно, такая возможность определяется электронным строением атомов металлов и структурными пространственными ограничениями сформированных комплексов.

Таким образом, выполненные расчеты комплексов анионов альдоксимида 2 с катионами металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) дают представление о структурных особенностях этих комплексов и их относительных энергиях стабилизации, определяемых, главным образом, взаимодействием противоионов, а также вкладами от донорно-акцепторных взаимодействий $\text{M} \leftarrow \text{N}$ и межмолекулярных водородных связей. Согласно полученным результатам, рассмотренные комплексы с Cu^{2+} должны быть стабильнее комплексов с Zn^{2+} , что находится в согласии с литературными данными по константам стабильности этих комплексов [11], значения которых для комплексов с анионами двухвалентного железа отсутствуют.

Выражаю искреннюю благодарность д.х.н., профессору Ивановой Н.М. за консультации при написании статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kordosky G. The Chemistry of Metals Recovery Using LIX Reagents // Edited by Henkel Corporation, 1997. - 32 p.
2. Радушиев А., Гусев В. Органические экстрагенты для меди // (Обзор) «Цветные металлы», №3, С18-26, 2002.
3. Dudley K., Reagett D., Crane P. Mackenzie M. Copper Hydrometallurgy Process evolution // Intern. Solvent Extraction Conference. – Cape Town, March 18-21, 2002.

4. Menoyo B., Ocio A., Elizalde M-P. Identification of components of commercial alkylsalicylaldoxime based reagents by GC-MS // Chromatographia V.65, N1/2. – P.35-44, 2007.

5. Иванова Н.М. Букетова А. Е., Табылганова А.Н.// Квантово-химическое изучение структуры кетоксима и альдоксима, входящих в состав экстрагента LIX 984N, Вестник КБТУ, №1(4), С42-46, 2008.

6. Franci M.M., Pietro W.J., Hehre W.J., Binkley J.S., Gordon M.S., DeFrees D.J., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital method XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // J. Chem. Phys. V77, № 8. P. 3654-3665, 1982.

7. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. V98. P.5648-5652, 1993.

8. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvettie correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. V37. P.785-789, 1988.

9. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. V 14. P. 1347-1363, 1993.

10. Stepniak-Biniakiewicz D. // Pol. J. Chem., 1986. V.60. – P.725.

11. Borowiak-Resterna A., Szymanowski J. Effect of Hydroxyoxime Structure Upon Metal-Complexing Properties/ / J. Radioanal. and Nuclear Chem. V150. N 2. – P.235-246, 1991.

Резюме

Альдоксим аниондарының металдар катиондарымен (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) кешендерінің параметрлері *ab initio* әдісі және 6-31G(d,p) базис жиынтығы мен B3LYP көлемдік-корреляциялық функционалы негізіндең тығыздық функционалдар әдістері арқылы есептелді. Кешендердің күрылымдық әрекшеліктері мен олардың орташа тұрақтану энергияларының шамасы қарсы иондардың әрекеттесулері және $\text{M} \leftarrow \text{N}$ донорлы-акцепторлы әрекеттесулер мен молекулааралық сутектік байланыстардың үлестері арқылы анықталатындығы анықталады.

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,

г. Алматы

Поступила 25.07.2008 г.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н на я кол л е г и я:

доктор химических наук **З. А. Мансуров** (зам. главного редактора),
доктор химических наук **Ж. А. Абилов**,
академик НАН РК **С. М. Адекенов**,
академик НАН РК **В. К. Биншимбаев**,
академик НАН РК **А. М. Газалиев**,
доктор технических наук **У. Ж. Джусипбеков**,
доктор химических наук **К. Д. Досумов**,
академик НАН РК **Е. Е. Ергожин**,
академик НАН РК **Б. А. Жубанов**,
академик НАН РК **З. М. Мулдахметов**,
академик НАН РК **Н. К. Надиров**,
доктор технических наук **М. К. Наурызбаев**,
академик НАН РК **К. Д. Пралиев**,
кандидат химических наук **Д. Х. Чурина** (ответственный секретарь),
академик НАН РК **Е. М. Шайхутдинов**

А д р е с р е д а к ц и и:

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 213, тел. 291-60-42, факс 291-57-22, E-mail:orgcat@nursat.kz