

На правах рукописи



ГРОМОВ Олег Игоревич

Строение и реакционная способность
хлороорганокупратов(II)

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2013

Работа выполнена на кафедре химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Голубева Елена Николаевна

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Жидомиров Георгий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Боженко Константин Викторович
Институт проблем химической физики РАН

доктор химических наук, профессор
Фельдман Владимир Исаевич
МГУ имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: **Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН**

Защита состоится 5 апреля 2013 года в 15.00 в аудитории 446 Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru

Автореферат разослан « 1 » марта 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90
кандидат химических наук



Бобылева М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Соединения меди(II) с σ -связью Cu-C(sp³), или органокупраты(II) – недавно открытый класс металлоорганических соединений. Известно только пять таких комплексов, устойчивых при нормальных условиях и включающих азотсодержащие хелатные лиганды, общей формулы [Cu^{II}L(tptm)]ⁿ⁺, где L = F, Cl, I, Br, CH₃CN, tptm = -C(S-C₅H₄N)₃, n = 0;1. Предполагают, что круг таких соединений может быть гораздо шире. К ним относят продукты взаимодействия комплексов меди(I) и органических радикалов (CH₃, радикалы CR¹R²OH и CH₂CR¹R²OH и др.), которые могут быть получены в результате фотохимических и радиационно-химических реакций, в том числе с участием комплексов Cu(II). Кроме того, они могут быть интермедиатами радикальных реакций, катализируемых комплексами меди. К таким реакциям относятся присоединение полигалогенуглеводородов к алкенам, живая радикальная полимеризация, циклизация, метатезис связи C-Cl и т.д. В нормальных условиях время жизни комплексов, предположительно являющихся органокупратами, не превышает 10⁻² - 10⁻⁶ с, но в матрицах замороженных растворителей при 77 К они стабильны, что позволило для некоторых из них получить спектральные и кинетические характеристики, но состав, геометрическое и электронное строение, а также природа высокой реакционной способности этих комплексов не были установлены. Органокупраты, с одной стороны, рассматривали как слабые комплексы меди(I) и органических радикалов, распадающиеся по мономолекулярному механизму с образованием комплексов меди(I) и органических радикалов. С другой стороны, считали, что они являются медь(II)органическими соединениями, включающими σ -связь Cu(II)-C и гибнущими в различных бимолекулярных реакциях.

Предполагают, что лабильные парамагнитные комплексы меди, образующиеся при фотолизе тетрахлокупратов четвертичного аммония (R₄N⁺)₂[CuCl₄²⁻], также являются органокупратами. Предложенный ранее механизм фотолиза (R₄N⁺)₂[CuCl₄²⁻] включает образование хлорорганокупратов, содержащих три атома хлора, однако этот механизм не был доказан.

Представляется актуальным установить состав и строение продуктов фотолиза тетрахлокупратов четвертичного аммония, а также механизм их превращений, так как эти данные могут расширить представление о природе такого малоисследованного класса соединений, как органокупраты(II), и их возможной роли в качестве интермедиатов каталитических и фотохимических процессов.

Цель работы:

Определение состава, геометрического и электронного строения парамагнитных комплексов меди, образующихся при фотолизе тетрахлокупратов четвертичного аммония в матрицах замороженных

растворителей и на поверхности аэросила, а также установление механизма их превращений.

В рамках этой проблемы предполагалось решить следующие задачи:

- Определить состав и строение продуктов фотолиза тетрахлоорокупратов четвертичного аммония на основе анализа экспериментальных и теоретических УФ-вид спектров и ЭПР спектров в матрицах замороженных растворителей при 77-120 К.
- Установить природу связи Cu-C, оценить распределение зарядов и спиновой плотности в хлороорганокупратах с использованием квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности и метода натуральных связевых орбиталей.
- Объяснить природу высокой реакционной способности хлороорганокупратов и установить механизм их превращений на основе построения сечений поверхности потенциальной энергии.
- Стабилизировать хлороорганокупраты на поверхности неорганических носителей с целью увеличения температурного интервала их существования.

Научная новизна

Впервые показано, что хлороорганокупраты(II) могут быть получены в результате фотолиза тетрахлоорокупратов четвертичного аммония $(NR_4)_2CuCl_4$. Они содержат алкильные фрагменты, образованные катионом четвертичного аммония, и два или три атома хлора в координационной сфере иона меди ($CuCl_2R^+$ и $CuCl_3R^{2+}$ соответственно). С использованием метода натуральных связевых орбиталей показано, что $CuCl_2R^+$ и $CuCl_3R^{2+}$ имеют полярную σ -связь Cu(II)-C(sp^3). Спиновая плотность на атоме меди составляет 0.3-0.5e, заряды варьируются в интервале +0.8 - +0.9e. На основе квантово-химических расчетов показано, что мономолекулярные процессы разрыва связи Cu-C в $CuCl_2R^+$ характеризуются энергетическим барьером до 20 кДж/моль, причем стабильность связи Cu-C растет по мере удаления положения связи Cu-C от атома азота катиона четвертичного аммония. Бимолекулярные реакции хлороорганокупратов(II) с участием алкильных радикалов и аналогичных комплексов протекают без активационного барьера и, по-видимому, доминируют при низких температурах. Температурный интервал существования хлороорганокупратов расширен на 50 К путем их иммобилизации на поверхности аэросила и, следовательно, замедления диффузионно-контролируемых процессов с их участием.

Практическая значимость

Органокупраты(II) могут формироваться в условиях радикальных процессов, катализируемых комплексами меди, выступать в качестве интермедиатов этих процессов и влиять на их селективность. К таким процессам относится, например, реакция метатезиса связи C-Cl, являющаяся

перспективным способом утилизации CCl_4 , одного из главных отходов хлорорганического производства. В присутствии комплексов меди селективность этой реакции достигает 95% и выше. Предполагают, что высокая селективность обусловлена в том числе и участием хлороорганокупратов как интермедиатов каталитического процесса. Установление строения органокупратов(II), определение механизмов реакций их образования и превращений открывает возможности для управления селективностью катализа радикальных процессов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на Международной конференции AIS «Atmosphere, Ionosphere, Safety» (Калининград, 2010, 2012), 15-й Международной молодежной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» (Казань, 2012), Всероссийской молодежной школе с международным участием «Магнитный резонанс в химической и биологической физике» (Новосибирск, 2010), 6-й и 7-й Всероссийской конференции-школе «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» ChemInt (Московская область, 2011, 2012), 27-й и 30-й Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2009, 2012), 23-м симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2011), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов» (Москва, 2010, 2011).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано две статьи и одиннадцать тезисов докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методики эксперимента, методики квантово-химических расчетов, основных результатов и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 118 страницах, содержит 36 рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 158 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность установления состава, строения и реакционной способности хлороорганокупратов(II). Обоснован выбор объектов исследования, сформулированы основные задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Обзор литературы состоит из трех частей.

Первая часть посвящена строению и свойствам хлоридных комплексов меди(II). Рассмотрены строение, электронная спектроскопия в УФ и видимой областях и спектроскопия ЭПР хлорокупратов.

Во второй части обсуждаются способы получения, состав, строение, свойства, электронная и ЭПР спектроскопия, а также предполагаемые механизмы гибели стабильных медь(II)органических соединений и их предполагаемых лабильных аналогов. С использованием метода ЭПР было показано, что фотолиз тетрахлокоупратов четвертичного аммония светом с длиной волны, близкой к максимуму полосы переноса заряда $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, приводит к образованию радикалов алкильного типа и лабильных парамагнитных комплексов меди, обозначенных авторами как **1-Cu** и **2-Cu**. **1-Cu** является более термически стабильным комплексом, что позволило получить его индивидуальный спектр ЭПР в условиях, когда гибнут алкильные радикалы и **2-Cu**, а также определить экспериментальные значения g-тензора. Предложенная ранее схема фотолиза $(\text{NR}_4)_2\text{CuCl}_4$ включает образование хлороводорода, алкильных радикалов $\text{R}^\cdot = (\text{C}_6\text{H}_{12})\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ и Cu(I)Cl_3^{2-} , который в дальнейшем может взаимодействовать с R^\cdot с образованием $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}^\cdot$. Однако авторы предложенной схемы надежно установили только природу органических радикалов, но не определили состав парамагнитных комплексов меди, а также пути их образования и гибели.

В третьей части рассмотрено применение методов теории функционала плотности для расчета строения и спектральных параметров комплексов меди(II), в частности, строения, энергий электронных переходов и параметров спин-гамильтониана тетрахлокоупрат-аниона. Наилучшие результаты дает расчет с использованием функционала B(38HF)P86 , специально калиброванного по спиновой плотности для расчета геометрических и электронных свойств комплексов меди(II) с открытой электронной оболочкой.

Методика эксперимента

При подготовке исходных веществ (безводный хлорид меди (II), хлорид тетрагексиламмония, хлорид триоктилбензиламмония), растворителей (2-хлорбутан, хлороформ) и носителя (аэросил) особое внимание уделяли осушке. Тетрахлокоупраты четвертичного аммония получали путем совместного растворения хлорида меди(II) и хлоридов четвертичного аммония в 2-хлорбутане или хлороформе. Тетрахлокоупрат триоктилбензиламмония на аэросиле-175 получали путем пропитки носителя раствором $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{CuCl}_4$ в хлороформе с последующим отделением твердого вещества от раствора и сушкой в вакууме 10^{-3} Торр.

Фотолиз $(\text{NR}_4)_2\text{CuCl}_4$ в 2-хлорбутане при 77 К осуществляли светом ртутной лампы высокого давления, снабженной светофильтрами для выделения линии с $\lambda = 405$ нм. Нагрев образцов от 77 до 120 К проводили в Дьюаровской трубке путем пропускания паров азота соответствующей температуры или в сосуде Дьюара при самопроизвольном нагревании после удаления жидкого азота.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре НР 8453. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона "Varian-E3" при температуре 77 К.

Математическую обработку спектров ЭПР проводили с использованием программных пакетов, предоставленных проф. А.Х. Воробьевым (Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова). Анализ спектров в УФ-видимой области проводили путем разложения на компоненты гауссовой формы.

Методика квантово-химических расчетов.

Схема установления состава и строения медьорганических комплексов основана на сравнении экспериментальных спектральных характеристик продуктов фотохимической реакции и модельных соединений, для которых были квантово-химически рассчитаны спектральные параметры (частоты и силы осцилляторов электронных переходов и параметры спин-гамильтониана).

Расчет геометрических параметров аниона CuCl_4^{2-} и серии хлороорганокупратов для дальнейшего вычисления параметров спин-гамильтониана был выполнен с использованием программного пакета Gaussian 03 на основе теории функционала плотности (DFT) в рамках метода PBE/6-311G++(3df,3pd) для комплексов, содержащих метильный или изопропильный фрагменты, и PBE /6-31G++(d,p) для комплексов, включающих алкильный фрагмент катиона четвертичного аммония. Достижение минимума на потенциальной поверхности проверяли по отсутствию мнимых частот нормальных колебаний. Параметры спин-гамильтониана вычисляли с использованием программного пакета ORCA в рамках метода DFT/B(38HF)P86 с базисным набором CP(PPP) на атомах меди, базисным набором IGLO-III на атомах хлора и базисным набором IGLO-II на остальных атомах. Параметры спин-гамильтониана алкильных радикалов были рассчитаны с использованием гибридного функционала PBE0 и базисного набора def2-SVP.

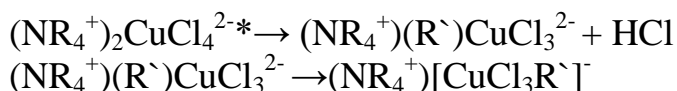
Расчет геометрических параметров аниона CuCl_4^{2-} с двумя противоионами $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и модельных хлороорганокупратов для дальнейшего расчета энергий электронных переходов и сил осцилляторов проводили с использованием программного пакета ORCA в рамках метода DFT/B(38HF)P86/def2-TZVPP с использованием приближения RIJCOSX. Энергии электронных переходов и силы осцилляторов рассчитывали в рамках метода TD-DFT/B(38HF)P86 с базисным набором aug-def2-TZVPP на атомах меди, хлора и атоме углерода, связанном с атомом меди и базисным набором def2-TZVP на остальных атомах. Влияние растворителя учитывали в рамках континуальной модели COSMO с 2-хлорбутаном в качестве растворителя. Для энергий электронных переходов был введен масштабирующий коэффициент 0.91.

Сечения поверхности потенциальной энергии при растяжении связей Cu-C в модельных соединениях рассчитывали, фиксируя длину связи и проводя частичную оптимизацию геометрических параметров. Расчет проводили в рамках метода DFT/B(38HF)P86 с базисным набором aug-def2-TZVPP на атоме меди, базисным набором aug-def2-TZVP на атоме углерода, связанном с атомом меди, базисным набором def2-TZVP на атомах хлора и базисным набором def2-SVP на остальных атомах с использованием программного пакета ORCA.

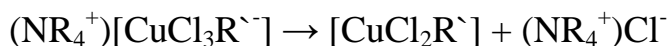
Анализ электронного строения, распределения зарядов на атомах проводили в приближении теории натуральных связевых орбиталей (NBO) в рамках метода DFT/PBE/6-31G++(d,p).

Результаты и обсуждение

На основании анализа литературных данных мы предположили, что предложенный ранее механизм фотохимических превращений тетрахлокоупрата четвертичного аммония:



можно дополнить стадией отщепления аниона хлора от хлорорганокупрата $(\text{NR}_4^+)[\text{CuCl}_3\text{R}^-]$:



причем, по нашему мнению, комплексу, обозначенному в литературе **1-Cu**, соответствует состав $[\text{CuCl}_2\text{R}^-]$, а **2-Cu** - $[\text{CuCl}_3\text{R}^-]$. В дальнейшем проводили интерпретацию данных электронной и ЭПР спектроскопии в рамках этой гипотезы.

УФ-вид спектроскопия продуктов фотолиза тетрахлокоупрата тетрагексиламмония

Электронный спектр $(\text{NR}_4)_2\text{CuCl}_4$ в 2-хлорбутане при 77 К может быть представлен в виде суперпозиции пяти полос гауссовой формы с максимумами при 22515 см^{-1} , 24380 см^{-1} , 29145 см^{-1} , 33810 см^{-1} и 41260 см^{-1} (Рис. 1), что согласуется с литературными данными.

В ходе фотолиза тетрахлокоупрата тетрагексиламмония в 2-хлорбутане при 77 К светом с длиной волны 405 нм интенсивность полос поглощения аниона CuCl_4^{2-} снижалась (Рис. 2). Одновременно с этим в видимой области спектра возникала новая полоса с максимумом в области 22000 см^{-1} , росло поглощение в ультрафиолетовой области, и проявлялась полоса с максимумом в области 37700 см^{-1} . Все полученные спектры в интервале $15000\text{-}26000 \text{ см}^{-1}$ удалось представить в виде суперпозиции пяти гауссовых полос: две полосы поглощения CuCl_4^{2-} с максимумами при 22515 см^{-1} и 24380 см^{-1} , полученные из независимого эксперимента, и три новые полосы с максимумами при 18860 см^{-1} , 23695 см^{-1} и 22065 см^{-1} .

При повышении температуры до 108 К интенсивность полосы с максимумом в области 22000 см^{-1} увеличивалась, а ее максимум сдвигался примерно на 1000 см^{-1} (Рис. 3). Форма спектра в интервале $15000\text{-}20000 \text{ см}^{-1}$ изменялась, появлялось новое плечо в районе 19000 см^{-1} .

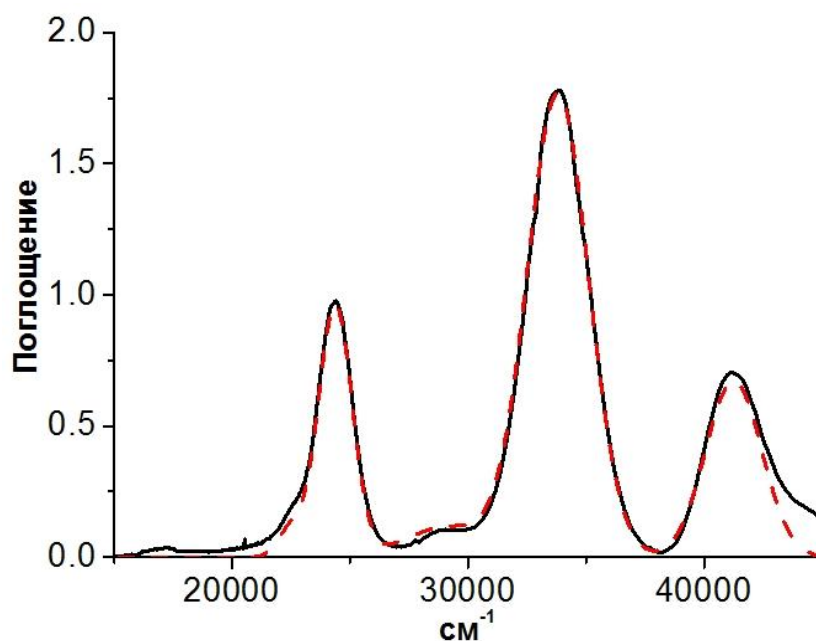


Рис. 1. УФ-вид спектр поглощения тетрахлокоупрата тетрагексиламмония ((N(C₆H₁₃)₄)₂[CuCl₄]) в 2-хлорбутане при 77 К (чёрный) и модельный спектр (суперпозиция полос гауссовой формы).

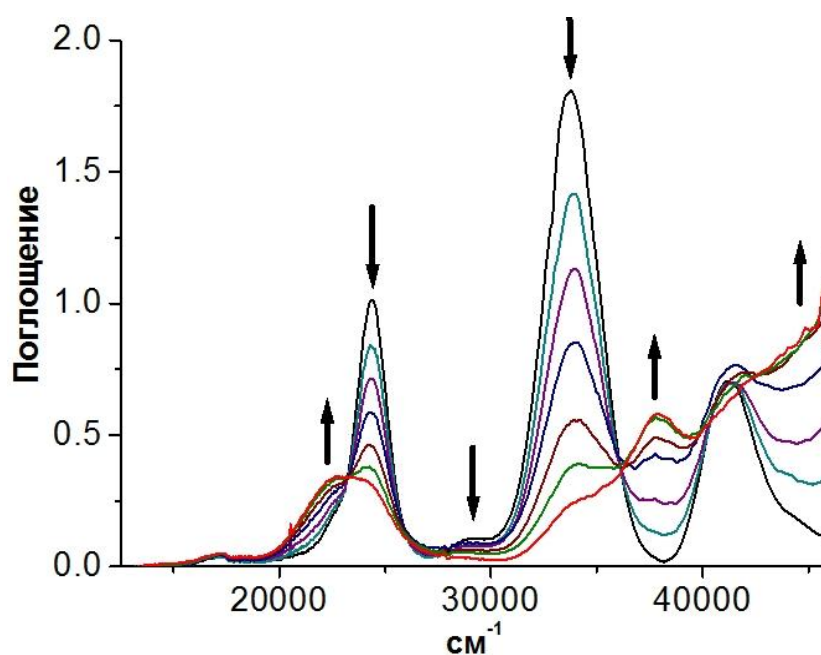


Рис. 2. УФ-вид спектры продуктов фотолиза ((N(C₆H₁₃)₄)₂[CuCl₄]) в 2-хлорбутане при 77 К. Время фотолиза, мин.: 0 (чёрный), 6 (зеленый), 12 (коричневый), 22 (синий), 38 (фиолетовый), 60 (голубой) и 90 (красный).

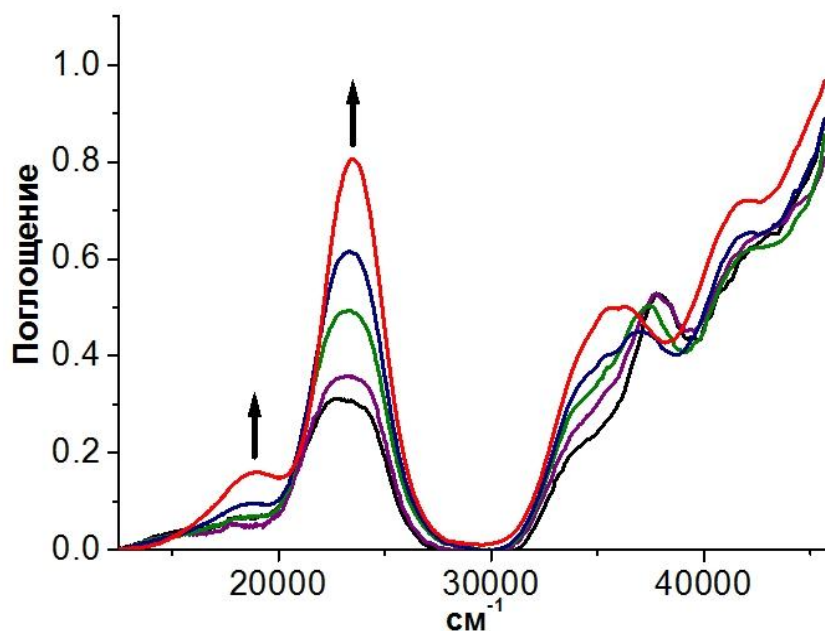


Рис. 3. УФ-вид спектры продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ в 2-хлорбутане при $T = 77$ К (черный), 95 К (фиолетовый), 100 К (зеленый), 103 К (синий), 105 К (красный).

При нагревании интенсивности полос с максимумами при 18860 см^{-1} и 23695 см^{-1} симбатно выросли более, чем в три раза (Рис. 4), при этом интенсивность полосы с максимумом при 22065 см^{-1} снижалась до нуля.

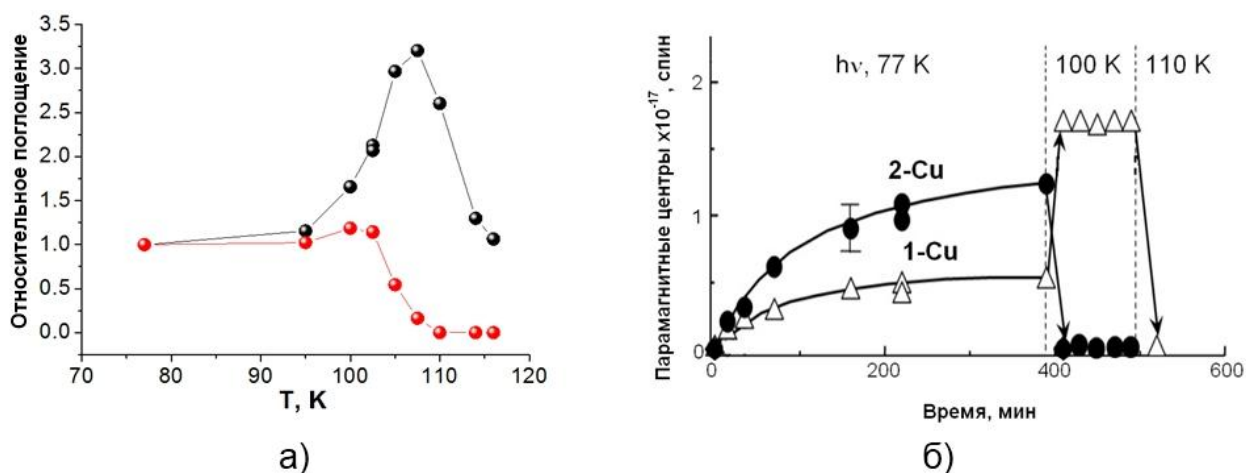


Рис. 4. а) Зависимость интенсивностей полос поглощения продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ с максимумами при 18860 см^{-1} и 23695 см^{-1} (черный) и 22065 см^{-1} (красный) от температуры; б) зависимость интенсивностей спектров ЭПР **1-Cu** и **2-Cu** от температуры (Lobanov et al.).

Аналогичную температурную зависимость наблюдали и в случае ЭПР спектроскопии продуктов фотолиза $(NR_4)_2CuCl_4$: интенсивность спектра одного из медьсодержащих продуктов фотолиза, относящегося по нашей гипотезе к $CuCl_2R^-$ (**1-Cu**), растет до достижения температурного интервала 100-110 К, после чего быстро падает, тогда как интенсивность спектра $CuCl_3R^-$ (**2-Cu**) спадает до нуля уже при 100 К (Рис. 4). Из сопоставления электронных и ЭПР спектров в рамках нашей гипотезы можно предположить, что комплекс,

имеющий полосы поглощения с максимумами при 18860 см^{-1} и 23695 см^{-1} , можно отнести к CuCl_2R^- , а полосу с максимумом при 22065 см^{-1} следует отнести к CuCl_3R^- , однако надежные выводы можно сделать только после квантово-химических расчетов частот электронных переходов для таких комплексов.

Разложение в ультрафиолетовой области менее однозначно, спектр в этой области имеет только один разрешенный максимум при 37700 см^{-1} . Известно, что хлоридные комплексы меди (I) - Cu(I)Cl_3^{2-} (согласно предложенной ранее схеме продукт отрыва хлороводорода от $(\text{NR}_4)_2(\text{CuCl}_4)$) и Cu(I)Cl_2^- (вероятный продукт разложения Cu(I)Cl_3^{2-}), имеют интенсивные спектры поглощения в ультрафиолетовой области, отвечающие переносу заряда на растворитель, и изменение окружения в процессе размораживания подвижности при повышении температуры может влиять на положение линий в их спектрах. Полоса с максимумом при 37700 см^{-1} принадлежит, по-видимому, Cu(I)Cl_3^{2-} . $(\text{NR}_4)_2(\text{CuCl}_4)$ также имеет полосы поглощения с максимумами при 29145 см^{-1} , 33810 см^{-1} и 41260 см^{-1} в рассматриваемой области. Следует ожидать, что медьсодержащие продукты фотолиза также поглощают в этой области, и для получения их спектральных характеристик необходимы квантово-химические расчеты.

Выбор метода квантово-химического расчета строения и свойств хлороорганокупратов

Выбор и тестирование метода расчета свойств хлороорганокупратов проводили на системах изолированный анион CuCl_4^{2-} и нейтральная частица $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$ (Рис. 5), как наиболее близких по строению к хлороорганокупратам(II) частицах известного строения с известными спектральными параметрами.

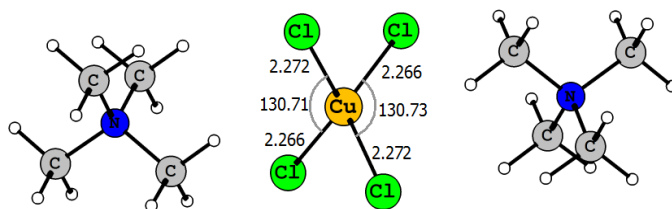


Рис. 5. Строение $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$, рассчитанное в рамках метода DFT B(38HF)P86/def2-TZVPP/COSMO.

В Табл. 1 приведены рассчитанные геометрические параметры аниона CuCl_4^{2-} . Расчет с использованием гибридного функционала B(38HF)P86 с трехкратно расщепленным базисным набором и учетом влияния растворителя дает хорошее согласие с экспериментом.

Расчет в рамках метода B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP/COSMO дает энергии электронных переходов CuCl_4^{2-} в качественном согласии с экспериментом. Введение масштабирующего коэффициента 0.91 позволяет добиться ошибки менее 1000 см^{-1} (Табл. 2).

Табл. 1. Геометрические параметры аниона CuCl_4^{2-} , рассчитанные в рамках метода DFT

	R Cu-Cl, Å	Θ
PBE/6-311G++ (3df,3dp) *	2.322-2.327	133.9-134.2
B(38HF)P86/def2-TZVPP/COSMO**	2.266-2.272	130.7
Эксперимент (EXAFS, Golubeva et. al.)	2.25	-
Эксперимент (XRD, Clay et. al.)	2.230	129.9

* CuCl_4^{2-} .** $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$, Рис. 5.**Табл. 2.** Экспериментальные и расчетные энергии электронных переходов и силы осцилляторов $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$ (см. рис. 5)

$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP/COSMO	
	$E_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$ *	Сила осциллятора
22515	23934	0.0002
24380	25030	0.0168
	25143	0.0166
29145	29105	0.0042
33810	33183	0.0078
	33356	0.0378
	33952	0.0417
	33863	0.0133
41260	40994	0.0618

* С учетом масштабирующего коэффициента

Модельный спектр поглощения $(\text{N}(\text{CH}_3)_4^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$ в УФ-видимой области, построенный с использованием энергий электронных переходов и сил осцилляторов, рассчитанных в рамках метода B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP/COSMO, близок к экспериментальному (Рис. 6).

Использование функционала B(38HF)P86 при расчете главных значений g -тензора CuCl_4^{2-} дает наилучшие среди большинства современных функционалов плотности результаты (Рис. 7), причем влияние противоионов и растворителя на эти значения в отличие от энергий электронных переходов незначительно.

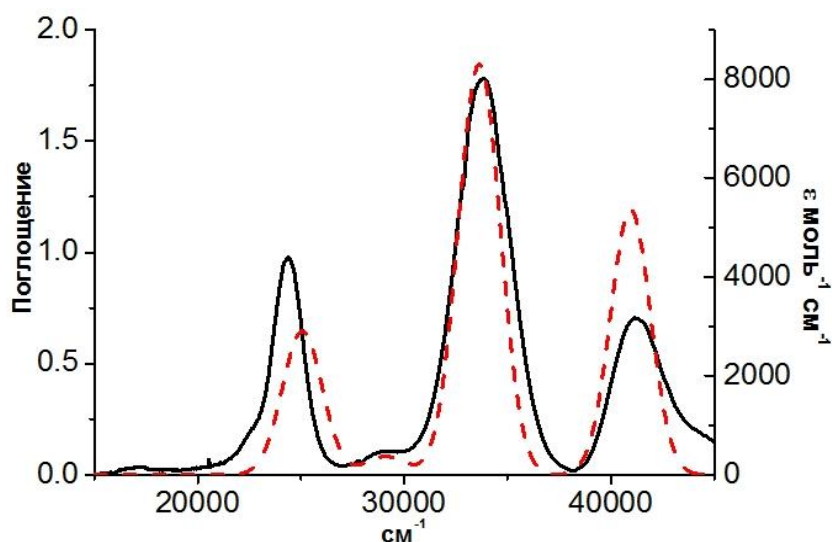


Рис. 6. УФ-вид спектр поглощения тетрахлокоупрата тетрагексиламмония в 2-хлорбутане при 77 К (сплошная линия) и рассчитанный спектр $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4^{2-}$ (B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP/COSMO) (пунктирная линия).

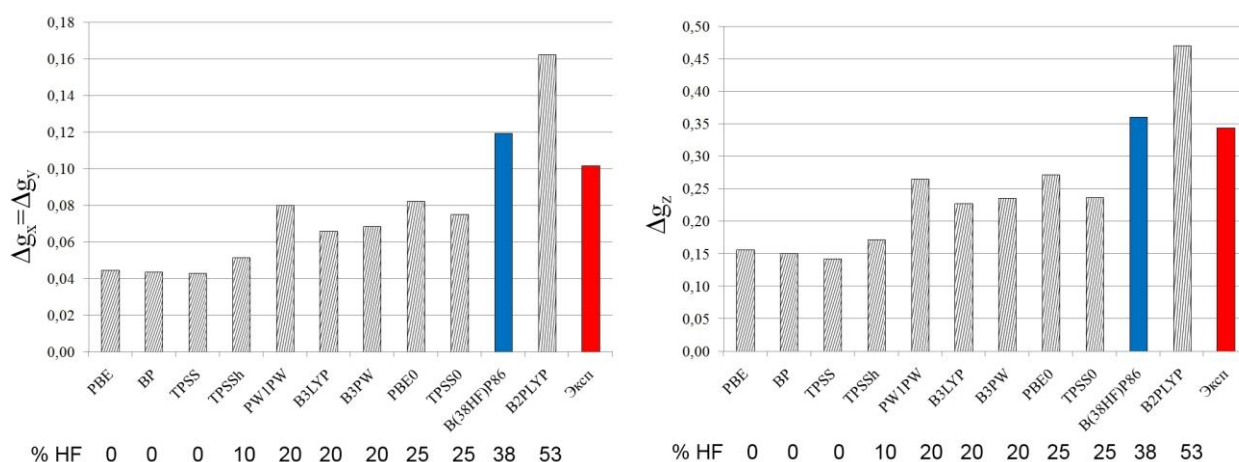


Рис. 7. Главные значения g -тензора аниона $CuCl_4^{2-}$, рассчитанные в рамках теории функционала плотности.

Расчет геометрических и спектральных параметров модельных хлороорганocupратов

В качестве простейших моделей, описывающих строение хлороорганocupратов, были выбраны представленные на Рис. 8 соединения, содержащие один, два или три атома хлора и метильный или изопропильный радикалы, а также более близкие по строению к полученным в эксперименте хлороорганocupратам соединения, включающие фрагмент, образованный из алкильной цепи катиона четвертичного аммония (Рис. 9). Всем этим соединениям соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии, причем расчетная энергия связи Cu-C составляет от 17 до 240 кДж/моль. Комплекс, включающий три атома хлора и алкильный фрагмент катиона четвертичного аммония, стабилизируется только в системе, содержащей второй противоион (Рис. 10).

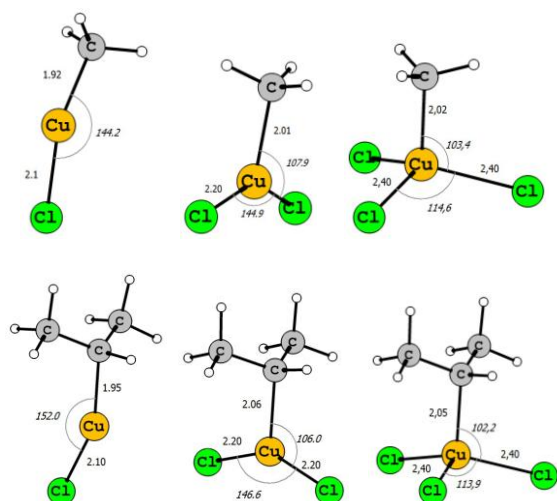


Рис. 8. Равновесные геометрические конфигурации алкильных хлорокомплексов Cu(II) состава $\text{CuCl}_n\text{C}_m\text{H}_{2m+1}^{1-n}$, где $n = 1, 2$ или 3 , и $m = 1$ или 3 .

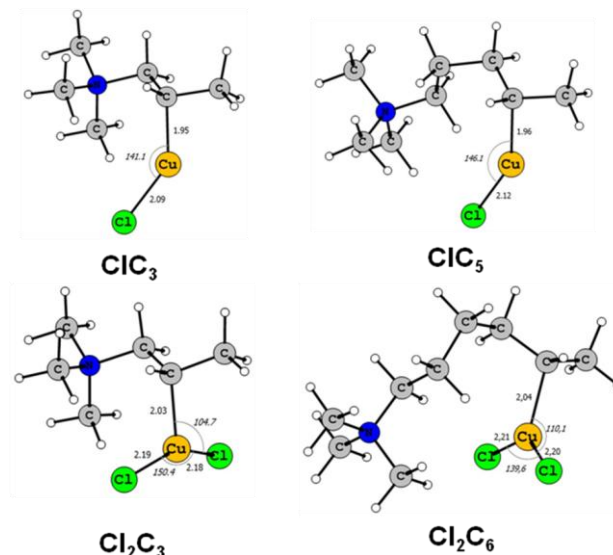


Рис. 9. Равновесные геометрические конфигурации $[\text{CuClCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ (ClC_3), $[\text{CuCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ (Cl_2C_3), $[\text{CuClCH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ (ClC_5) и $[\text{CuCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ (Cl_2C_5).

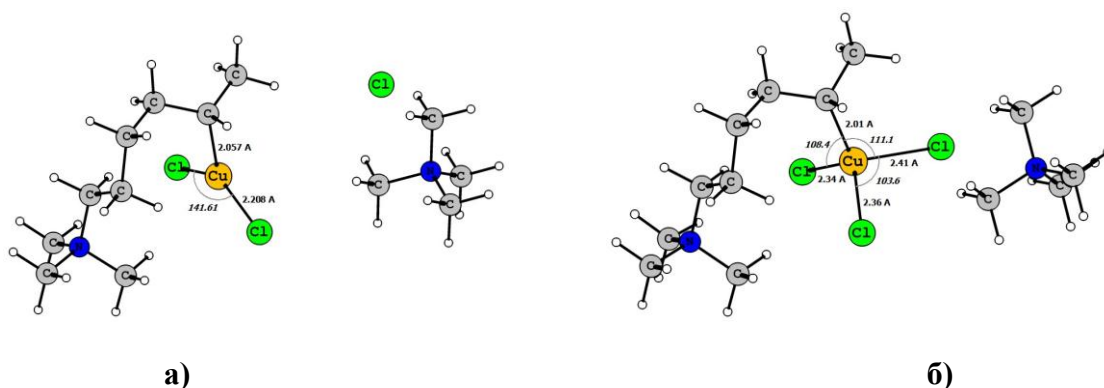


Рис. 10. Равновесные геометрические конфигурации а) $[\text{CuCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^- \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, ($\text{Cl}_2\text{C}_6 + \text{Cl}^- + \text{NMe}_4^+$) и б) $[\text{CuCl}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]^- \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, ($\text{Cl}_3\text{C}_6 + \text{NMe}_4^+$).

Для всех модельных соединений были рассчитаны параметры спин-гамильтониана, часть которых приведена в Табл. 3.

Ранее мы предположили, что комплексу $\text{CuCl}_2\text{R}'$ соответствует экспериментальный спектр ЭПР, главные значения g -тензора которого приведены в Табл. 3. Обнаружено, что согласие с экспериментальными главными значениями g -тензора действительно достигается только в том случае, если комплекс содержит два атома хлора в координационной сфере атома меди. Комплексы, включающие один или три атома хлора, характеризуются главными значениями g -тензора, существенно отличными от экспериментальных, причем анизотропия g -тензора для первых ниже, а для вторых выше, чем наблюдается в эксперименте. С ростом углеводородной цепи

в CuCl_2R^- согласие расчетных и экспериментальных главных значений g -тензора улучшается и практически не зависит от длины цепи уже в случае амильного и гексильного заместителей в R_4N^+ .

Табл. 3. Главные значения g -тензора модельных хлороорганокупратов, рассчитанные с использованием функционала B(38HF)P86

	g_1	g_2	g_3
$[\text{CuCl}_2\text{C}_3\text{H}_7]^-$	2.023	2.032	2.098
Cl_2C_3	2.029	2.037	2.122
Cl_2C_4	2.027	2.035	2.113
ClC_5	2.004	2.027	2.044
Cl_2C_5	2.021	2.029	2.088
Cl_2C_6	2.018	2.027	2.080
$\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$	2.005	2.084	2.112
Эксперимент	2.024	2.033	2.082

Спектр ЭПР второго комплекса, для которого предполагается строение CuCl_3R^- , ранее не был проинтерпретирован, так как этот комплекс гибнет синхронно с алкильными радикалами, а их спектры накладываются друг на друга. В связи с этим был проведен анализ спектров ЭПР фотолизированных растворов тетрахлокоупрата четвертичного аммония в 2-хлорбутане (Рис.11) путем разложения на компоненты, отвечающие поглощению CuCl_2R^- , второго парамагнитного комплекса меди и алкильных радикалов.

В качестве начального приближения параметров спин-гамильтониана для CuCl_3R^- были взяты главные значения g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атоме меди, рассчитанные квантово-химически для модельного комплекса $\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$ ($g_1 = 2.005$, $g_2 = 2.084$, $g_3 = 2.112$, $A(\text{Cu})_1 = 22.1 \text{ мТл}$, $A(\text{Cu})_2 = 6.9 \text{ мТл}$, $A(\text{Cu})_3 = 3.9 \text{ мТл}$). На рис.12 представлен спектр ЭПР этого комплекса, построенный с учетом указанных параметров. Его низкопольная, наиболее интенсивная, компонента по положению близка к компоненте экспериментального спектра продуктов фотолиза, которую мы ранее отнесли к поглощению CuCl_3R^- . Вторая компонента расчетного спектра также проявляется в экспериментальном спектре в виде наложения на линию, относящуюся к комплексу CuCl_2R^- . Остальные компоненты в несколько раз менее интенсивны и, либо перекрываются с линиями алкильных радикалов, либо, в случае высокопольной линии, могут не проявляться в силу ограничений чувствительности ЭПР-спектрометра.

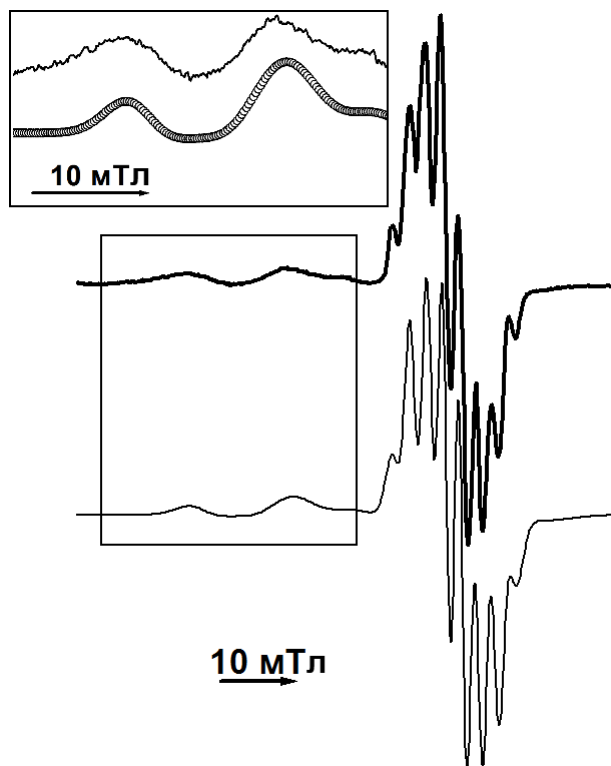


Рис. 11. Спектр ЭПР продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ в 2-хлорбутане при 77 К (сплошная линия) и модельный спектр (точечная линия).

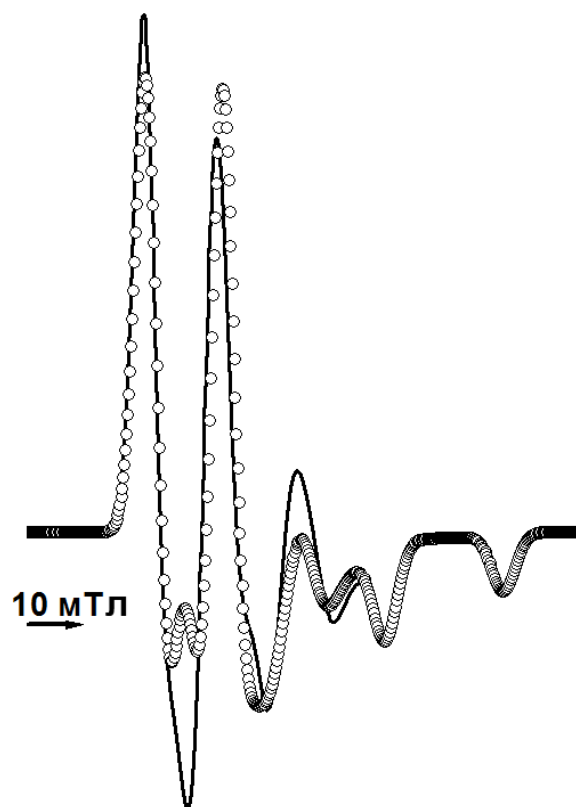


Рис. 12. Спектр ЭПР $CuCl_3R^{\cdot-}$, полученный в результате моделирования спектра продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ в 2-хлорбутане при 77 К (сплошная линия) и спектр ЭПР модельного соединения $Cl_3C_6+NMe_4^+$ (точечная линия).

Описание спектра ЭПР радикалов алкильного типа проводили с использованием взятых из литературы экспериментальных констант СТВ алкильных радикалов или аналогичных квантово-химически рассчитанных значений для радикалов $CH_3CH(\cdot)(CH_2)_3CH_3$ и $CH_3CH_2CH(\cdot)(CH_2)_2CH_3$. Квантово-химически рассчитанные параметры близки к литературным. Экспериментальные параметры спектра ЭПР $CuCl_2R^{\cdot-}$ были взяты для моделирования из литературы без изменений.

Пример сравнения расчетного и экспериментального спектров ЭПР смеси продуктов фотолиза $(NR_4)_2CuCl_4$ представлен на Рис. 11. Видно, что спектры близки. Параметры спин-гамильтониана $CuCl_3R^{\cdot-}$, найденные в результате решения обратной задачи моделирования экспериментального спектра ЭПР, находятся в хорошем согласии с рассчитанными квантово-химически ($g_1 = 2.005$, $g_2 = 2.084$, $g_3 = 2.112$, $A(Cu)_1 = 22$ мТл, $A(Cu)_2 = 8$ мТл, $A(Cu)_3 = 7$ мТл, Рис. 12).

Таким образом, анализ данных спектроскопии ЭПР с учетом рассчитанных в приближении теории функционала плотности параметров спин-гамильтониана свидетельствует о том, что при фотолизе $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ образуются хлороорганохлорокупраты с общими формулами $CuCl_2R^-$ и $CuCl_3R^-$, где R^- - $(-C_6H_{12})N(C_6H_{13})_3^+$, и строением близким к модельным структурам (Рис. 10). Тем не менее, установление структур продуктов фотолиза на основании сравнения рассчитанных и экспериментальных характеристик, полученных в рамках одного метода, не является достаточно надежным. В большей степени это относится к интерпретации спектра ЭПР $CuCl_3R^-$, которая не может быть однозначной, так как часть компонент спектра маскируется спектром алкильных радикалов.

В связи с этим для комплексов, моделирующих $CuCl_2R^-$ и $CuCl_3R^-$, были рассчитаны спектры поглощения в видимой области на основе времязависимой теории функционала плотности. Согласие экспериментальных и расчетных спектров поглощения в видимой области (Рис. 13) позволяет утверждать, что полученные при фотолизе хлороорганокупраты действительно близки по строению к предложенным модельным соединениям.

На основании квантово-химического расчета также показано, что в УФ области $CuCl_2R^-$ имеет две полосы поглощения с максимумами при 35765 см^{-1} и 37070 см^{-1} , а $CuCl_3R^-$ имеет полосу с максимумом при 36050 см^{-1} . С использованием этих результатов в качестве начального приближения экспериментальные электронные спектры поглощения продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ в УФ-вид диапазоне могут быть описаны в виде разложения на пять полос $CuCl_4^{2-}$, три полосы $CuCl_2R^-$, две полосы $CuCl_3R^-$, и четыре полосы $CuCl_3^{2-}$ (Табл. 4, Рис. 14).

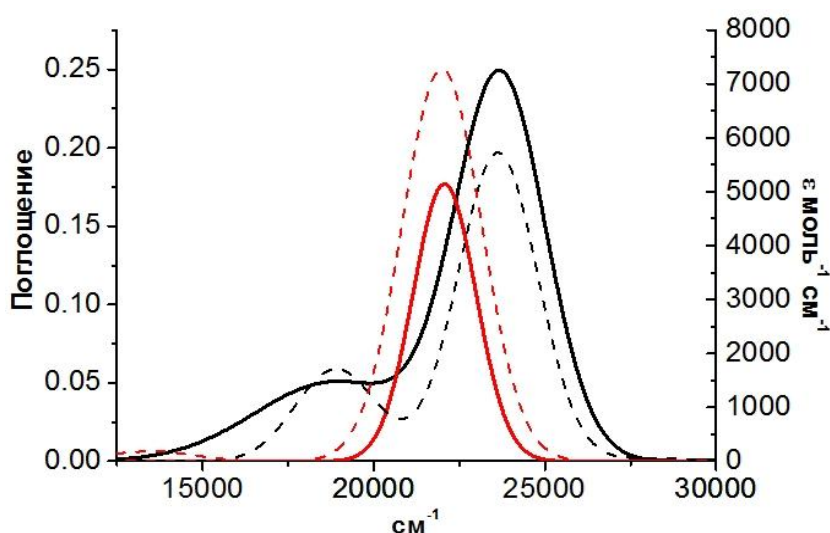


Рис. 13. Электронные спектры модельных соединений $Cl_3C_6+NMe_4^+$ (красный пунктир) и $Cl_2C_6+Cl+NMe_4^+$ (черный пунктир) в видимой области, рассчитанные в рамках метода B(38HF)P86/avg-def2-TZVPP/COSMO в сравнении с экспериментальными спектрами $CuCl_2R^-$ и (черный) и $CuCl_3R^-$ (красный).

Табл. 4. Отнесение полос спектра продуктов фотолиза $(N(C_6H_{13})_4)_2[CuCl_4]$ в 2-хлорбутане при 77 К

	$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$ (сила осциллятора)
$CuCl_2R^*$	18860	18865 (0.0220)
	23695	18985 (0.0010)
	35250	23645 (0.0791)
		35765 (0.0218)
		37070 (0.0179)
$CuCl_3R^{**}$	22065	22010 (0.1006)
	37720	36050 (0.0110)
$CuCl_4^{2-***}$	22515	22515
	24380	24380
	29145	29145
	33810	33810
	41260	41260
$CuCl_3^{2-***}$	37735	36230
	41470	39600
	44130	43480
	48990	

* В качестве начального приближения взяты данные квантово-химического расчета

** Не варьировали. Положение полос известно из индивидуального спектра

*** Начальное приближение взято из литературы (Stevenson et. al.)

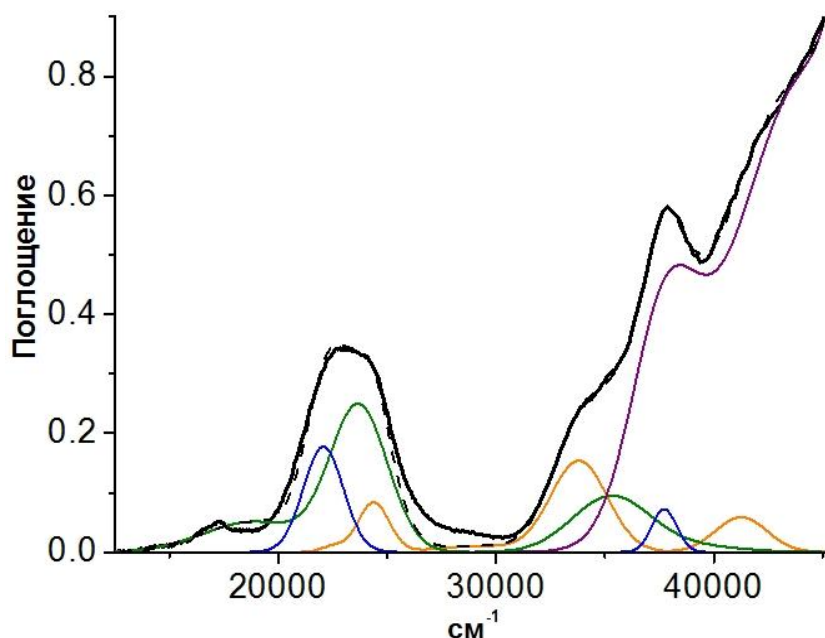


Рис. 14. УФ-вид спектр поглощения раствора тетрахлокоупрата тетрагексиламмония в 2-хлорбутане при 77 К после 90 минут фотолиза (черный), модельный спектр (пунктирная линия), спектр аниона $CuCl_4^{2-}$ (оранжевый), спектр $CuCl_2R$ (зеленый), спектр $CuCl_3R^-$ (синий), $CuCl_3^{2-}$ (фиолетовый).

Квантово-химические расчеты электронного строения хлороорганокупратов

Согласно расчетным данным, около 30% спиновой плотности в $\text{CuCl}_2\text{R}'$ локализовано на атоме меди (Рис. 15). В $\text{CuCl}_3\text{R}'$ около половины всей спиновой плотности локализовано на атоме Cu, что больше, чем в случае $\text{CuCl}_2\text{R}'$. Заряд на нем также заметно возрастает по сравнению с $\text{CuCl}_2\text{R}'$. Заряды на атоме Cu в $\text{CuCl}_2\text{R}'$ и $\text{CuCl}_3\text{R}'$ на 0.25-0.45 а.е. больше, чем в соответствующих хлоридных комплексах меди(I) (Табл. 5), т.е. алкильный радикал выступает в роли окислителя. Эти результаты позволяют отнести рассматриваемые хлороорганокупраты к соединениям меди(II). Это качественно согласуется с данными ЭПР спектроскопии: отличие g_{cp} от g_e , наблюдаемые значения констант СТВ характерны для комплексов меди.

Табл. 5. Распределение спиновой плотности и зарядов в $\text{Cl}_2\text{C}_6+\text{Cl}^-+\text{NMe}_4^+$ ($\text{CuCl}_2\text{R}'$) и $\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$ ($\text{CuCl}_3\text{R}'$)

Комплекс	Заряд (NPA)			Спиновая заселенность по Малликену		
	Cu	R	Cl	Cu	R	Cl
$\text{Cl}_2\text{C}_6+\text{Cl}^-+\text{NMe}_4^+$	0.81	0.67	-0.74	0.36	0.50	0.07
Cu(I)Cl_2^-	0.36	-	-0.68	-	-	-
$\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$	0.91	0.67	-0.79	0.44	0.45	0.05
Cu(I)Cl_3^{2-}	0.67	-	-0.89	-	-	-

По данным метода натуральных связевых орбиталей (NBO) комплексы

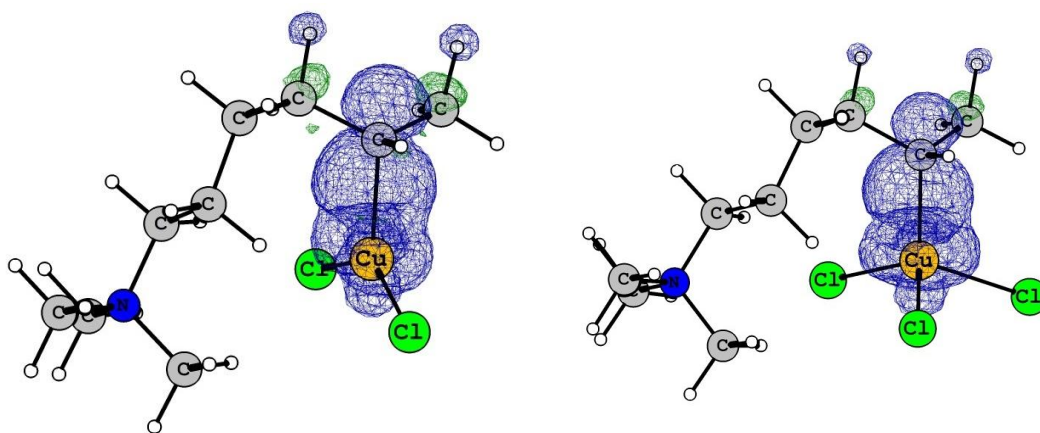


Рис. 15. Распределение спиновой плотности в $\text{Cl}_2\text{C}_6+\text{Cl}^-+\text{NMe}_4^+$ и $\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$ (противоионы опущены).

CuCl_2R^- и CuCl_3R^- включают полярную σ -связь $\text{Cu-C}(\text{sp}^3)$ (Рис. 16). В α -подсистеме в образовании связи участвуют вакантные $4s$ и $4p$ -орбитали атома меди, в β -подсистеме наибольший вклад в связевую орбиталь вносят занятые $3d$ -орбитали атома меди.

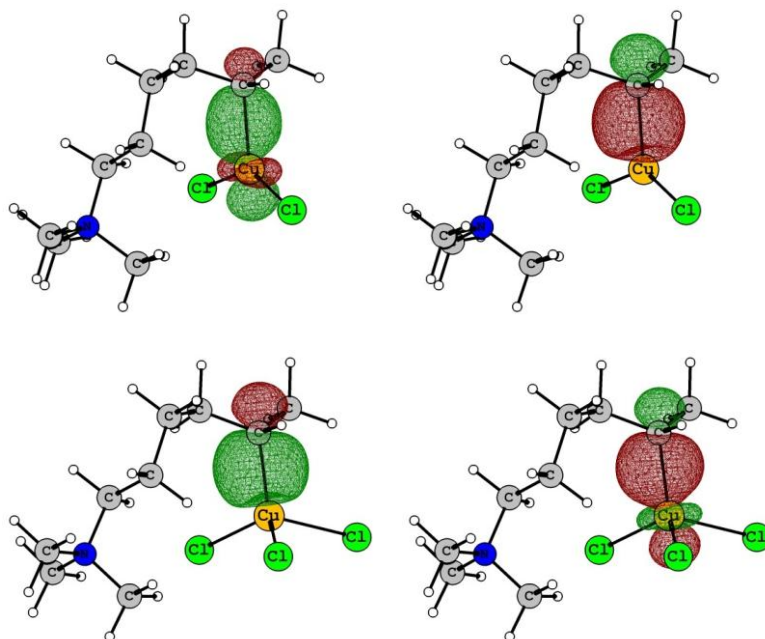


Рис. 16. Строение натуральных связевых орбиталей связи Cu-C в $\text{Cl}_2\text{C}_6+\text{Cl}+\text{NMe}_4^+$ и $\text{Cl}_3\text{C}_6+\text{NMe}_4^+$ в α и β электронных подсистемах (противоионы опущены).

Механизмы реакций с участием хлороорганocupратов

Время жизни органокупратов(II) при нормальных условиях составляет 10^{-2} - 10^{-6} с. Возможны по крайней мере два механизма их гибели: они могут распадаться мономолекулярно с разрывом связи Cu-C , или участвовать в бимолекулярных реакциях с органическим радикалом или второй частицей медьорганического соединения. Мономолекулярный механизм соответствует высказанному ранее предположению о том, что хлороорганocupраты представляют из себя слабые комплексы Cu(I) с органическими радикалами, которые должны быстро распадаться при небольшом повышении температуры. На рис. 17 приведены рассчитанные квантово-химически зависимости энергии CuCl_2R^- от расстояния Cu-C . Разрыв связи Cu-C требует преодоления энергетического барьера (10-20 кДж/моль), растущего по мере удаления положения связи от атома азота. Таким образом, в условиях проведения эксперимента (77-120 К) хлороорганocupраты(II) должны быть устойчивы. С другой стороны, квантово-химические расчеты показывают, что бимолекулярные реакции модельного комплекса CuCl_2CH_3 с алкильным радикалом (CH_3) или с аналогичной частицей хлороорганocupрата(II) протекают безактивационно (Рис.18). Это дает основания полагать, что при пониженных температурах основным путем гибели хлороорганocupратов(II) должны быть бимолекулярные реакции.

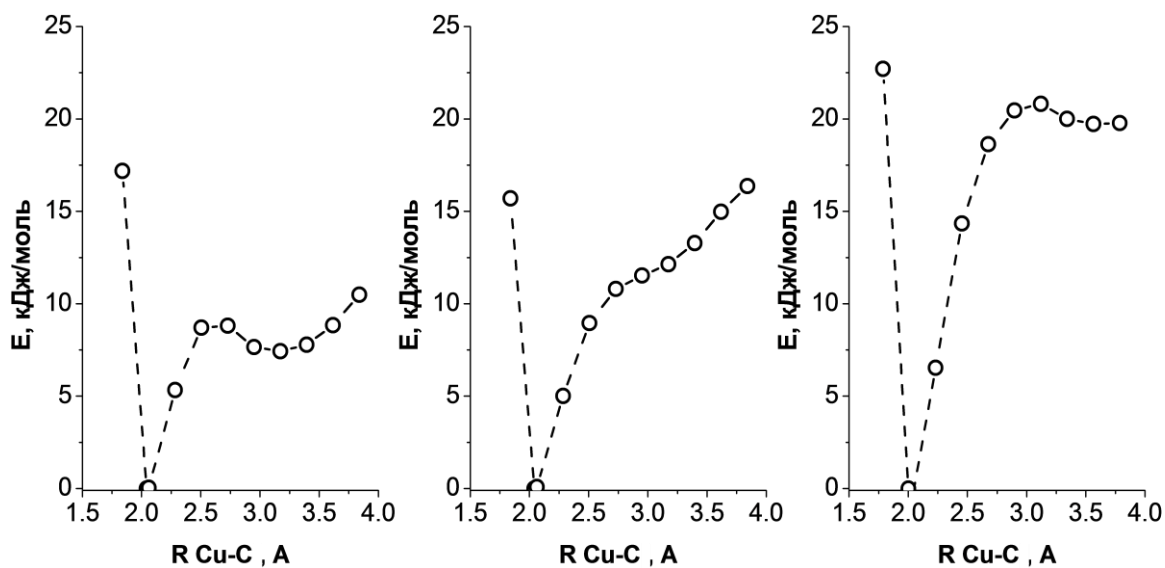


Рис. 17. Зависимости энергии от расстояния Cu-C в модельных соединениях $[\text{CuCl}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]$, $[\text{CuCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ и $[\text{CuCl}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_3]$, различающихся положением связи Cu-C в алкильной цепи.

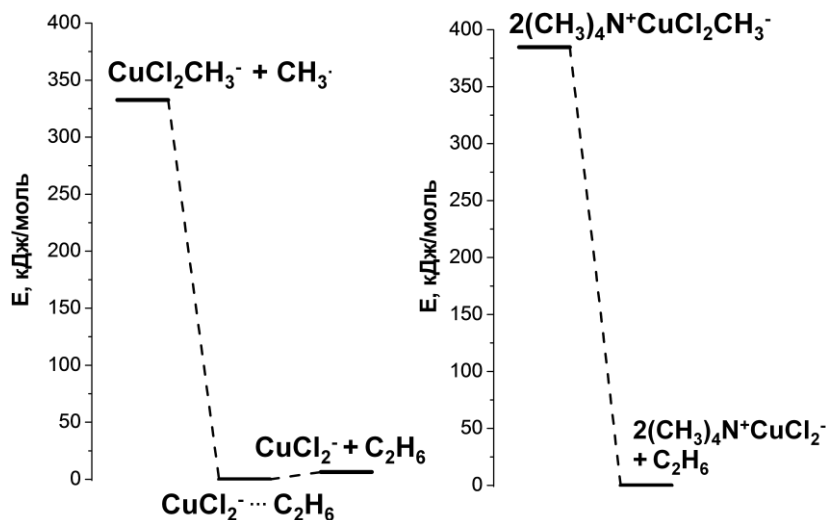
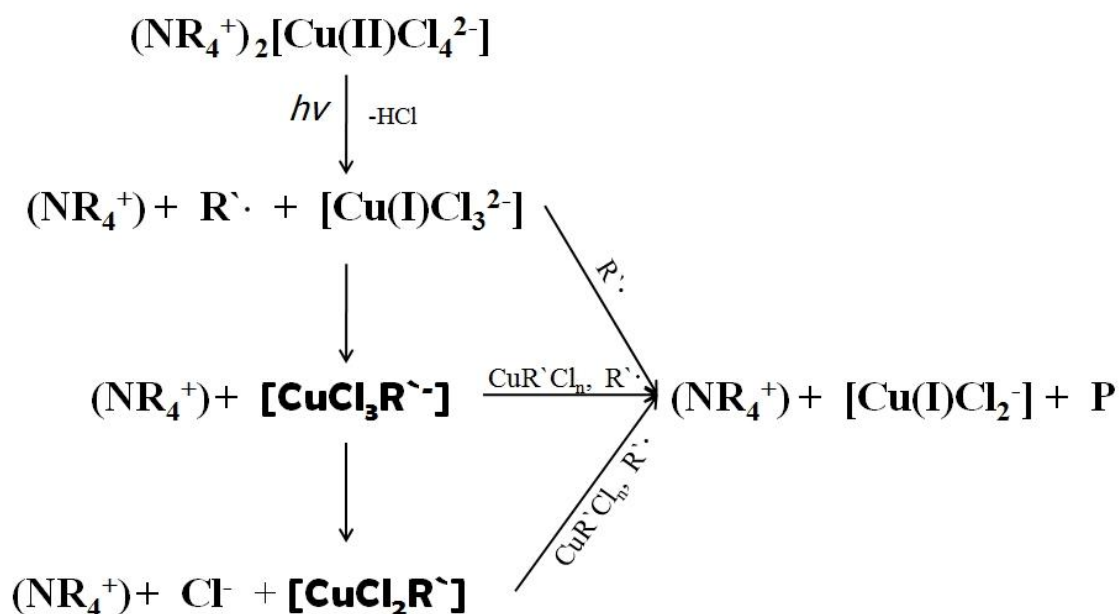


Рис. 18. Принципиальные точки на поверхностях потенциальной энергии бимолекулярных реакций CuCl_2CH_3 .

На основании полученных спектральных характеристик, данных по температурной устойчивости органокупратов и квантово-химических расчетов предложена следующая схема образования и превращений продуктов фотолиза тетрахлорокупратов четвертичного аммония при низких температурах:



P – органические продукты реакции

Иммобилизация хлороорганокупратов на поверхности аэросила

Иммобилизация лабильных комплексов на поверхности инертных носителей может приводить к замедлению бимолекулярных диффузионно-контролируемых реакций и, следовательно, увеличению термической

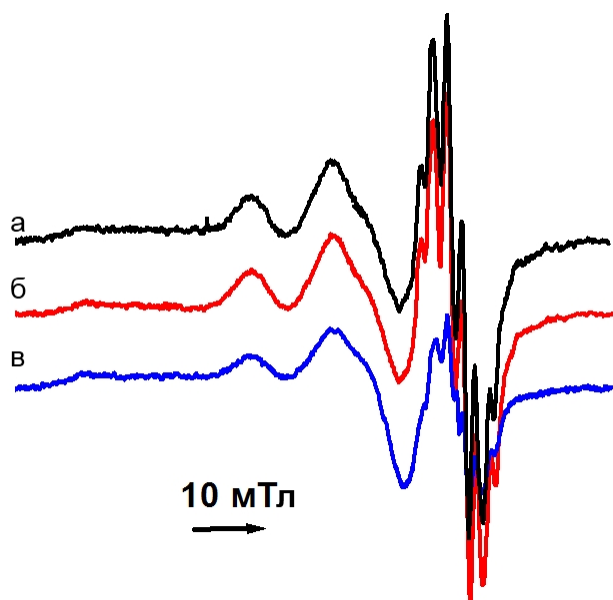


Рис. 19. Спектры ЭПР продуктов фотолиза $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{CuCl}_4$ на аэросиле при 77 К (а), 105 К (б) и 150 К (в).

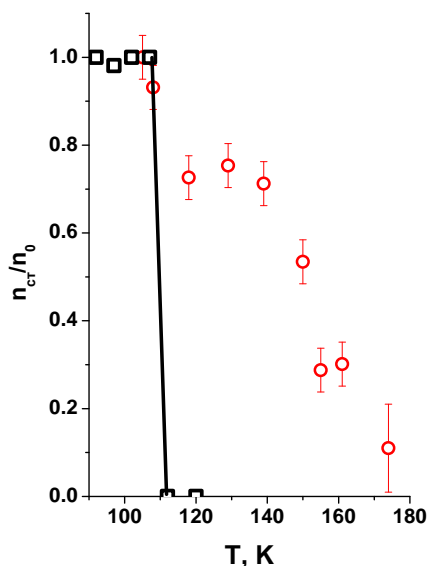


Рис. 20. Изменение интенсивностей спектров ЭПР продуктов фотолиза $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{CuCl}_4$ на аэросиле (круг) и в 2-хлорбутане (квадрат) при повышении температуры.

стабильности хлороорганокупратов(II) по сравнению с растворами. В связи с этим мы провели синтез хлороорганокупратов, закрепленных на поверхности аэросила, путем фотолиза тетрахлоорокупрата четвертичного аммония, нанесенного на аэросил путем пропитки соответствующим раствором в хлороформе. Известно, что состав и строение тетрахлоорокупратов на поверхности аэросила и в 2-хлорбутане при 77 К идентичны. Мы обнаружили, что состав продуктов фотолиза $(NR_4)_2(CuCl_4)$ на аэросиле при 77 К также качественно аналогичен составу продуктов его фотолиза в 2-хлорбутане. При увеличении температуры до 170 К наблюдали снижение интенсивности линий в ЭПР спектре, отвечающем продуктам фотолиза ($CuCl_2R^\cdot$, $CuCl_3R^{\cdot-}$, R^\cdot) (Рис. 19). Однако температурный интервал существования хлороорганокупратов оказался больше, чем в растворе, по крайней мере на 50 градусов (Рис. 20), что открывает возможности для более точного установления их структуры, а также для их использования в катализе низкотемпературных процессов.

Основные результаты и выводы

1. На основе анализа экспериментальных спектров ЭПР и впервые полученных спектров поглощения продуктов фотолиза $(NR_4)_2CuCl_4$ в 2-хлорбутане и результатов квантово-химических расчетов установлено, что в результате фотолиза образуются: а) хлорорганокупраты(II), содержащие алкильные фрагменты катиона четвертичного аммония и два или три атома хлора ($CuCl_2R^\cdot$ и $CuCl_3R^{\cdot-}$) и включающие полярную σ -связь $Cu(II)-C(sp^3)$, б) хлоридные комплексы меди (I) и в) радикалы, образованные из алкильных групп катионов четвертичного аммония. Дополнена и доказана предложенная ранее схема образования и превращения хлороорганокупратов.

2. На основе расчета сечений поверхности потенциальной энергии показано, что мономолекулярные процессы разрыва связи $Cu-C$ в $CuCl_2R^\cdot$ в отличие от бимолекулярных реакций с участием алкильных радикалов и аналогичных комплексов характеризуются энергетическим барьером до 20 кДж/моль, причем стабильность связи $Cu-C$ растет по мере удаления положения связи $Cu-C$ от атома азота катиона четвертичного аммония.

3. Экспериментально показано, что иммобилизация $CuCl_2R^\cdot$ и $CuCl_3R^{\cdot-}$ на поверхности аэросила, приводящая к замедлению бимолекулярных диффузионно-контролируемых реакций, увеличивает температурный интервал их существования на 50К.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

- 1. Golubeva E.N., Gromov O.I., Zhidomirov G.M. Cu(II)-Alkyl Chlorocomplexes: Stable Compounds or Transients? DFT Prediction of their Structure and EPR Parameters // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8147-8154.**
- 2. Gromov O.I., Zubanova E.M., Golubeva E.N., Plyusnin V.F., Zhidomirov G.M., Melnikov M.Ya. UV-Vis Identification and DFT-Assisted Prediction of Structures of Cu(II)-Alkyl Chlorocomplexes // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 11581-11585.**
3. Gromov O.I., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M. Structure of Cu(II) Alkyl Chlorocomplexes formed via tetrachlorocuprates photolysis: EPR, UV-Vis and DFT study// Book of Abstracts of AIS-2012 "Atmosphere, Ionosphere, Safety" Kaliningrad, June 24-30 2012. P. 119-120
4. Gromov O.I., Zubanova E.M., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M. Structure of Cu(II) Alkyl Chlorocomplexes formed via tetrachlorocuprates photolysis: EPR, UV-Vis and DFT study// Proceedings of XV International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application", Kazan, 22-26 October 2012. P. 173-176.
5. Громов О.И., Зубанова Е.М., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. Строение алкильных хлорокомплексов меди (II) – продуктов фотолиза тетрахлорокупратов четвертичного аммония// Тезисы докладов XXX Всероссийской школы-симпозиума молодых ученых по химической кинетике, пансионат "Березки", Московская область, 2012. С. 12.
6. Громов О.И., Зубанова Е.М., Голубева Е.Н., Плюснин В.Ф., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. UV-Vis спектры и строение Cu(II)-алкильных хлорокомплексов// Тезисы докладов VII Всероссийской конференции-школы "Высокорреакционные интермедиаты химических и биохимических реакций" ChemInt2012, Московская область, 15-17 октября 2012. С. 19.

7. Громов О.И. Оптическая спектроскопия продуктов фотолиза тетрахлокоупрата четвертичного аммония// Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011», Москва. 2011.
8. Громов О.И., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М. Электронное строение и магнитные параметры комплекса $\text{CuCl}_2 \dots \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ //Тезисы докладов VI Всероссийской конференции-школы "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций" ChemInt2011, Московская область, 10-13 октября 2011. С. 18.
9. Громов О.И., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М. Органические соединения меди- продукты фотохимических превращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония//Тезисы докладов XXIII симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе, 23 сентября – 4 октября 2011.
10. Громов О.И. Квантово-химическое моделирование спектров ЭПР алкильных комплексов меди со связью $\text{Cu(II)-C(sp}^3)$ // Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов-2010», Москва. 2010.
11. Gromov O.I., Golubeva E.N., Zhidomirov G.M. Complexes with Cu-C(sp³) Bond: the Quantum-Chemical Study// Book of Abstracts of AIS-2010 "Atmosphere, Ionosphere, Safety" Kaliningrad, June 21-27 2010. P. 199-201.
12. Громов О.И., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М. Спектры ЭПР и реакционная способность алкильных комплексов меди(II): квантово-химическое моделирование// Тезисы докладов Всероссийской молодежной школы с международным участием "Магнитный резонанс в химической и биологической физике", Новосибирск, 6-10 сентября 2010. С. 60.
13. Громов О.И., Голубева Е.Н., Жидомиров Г.М., Лобанов А.В. Фотопревращения тетрахлокоупрата триоктилбензиламмония, адсорбированного на поверхности аэросила, и природа промежуточных комплексов // Тезисы докладов XXVII Всероссийской школы-

симпозиума молодых ученых по химической кинетике. Московская область, 2009. С. 13.