

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИУРЕТАНОВ С ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

М. А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, Е. Ю. Бобкова<sup>1\*</sup>, М. Б. Шундалов<sup>1,2</sup>,  
Л. Е. Островская<sup>1</sup>, В. С. Васильева<sup>1</sup>

УДК 539.194:678.623

<sup>1</sup> Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
Белорусского государственного университета,  
220045, Минск, ул. Курчатова, 7, Беларусь; e-mail: lab\_doзатор@mail.ru

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: shundalov@bsu.by

(Поступила 2 декабря 2016)

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии, электронной, колебательной ИК спектроскопии и квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности исследованы процессы взаимодействия функциональных групп пенополиуретанового сорбента Пенопурм<sup>®</sup> с катионами некоторых 3d-металлов при их сорбции из водных растворов. Экспериментально установлено, что в интервале рН 5—7 Пенопурм<sup>®</sup> поглощает из водных растворов катионы 3d-металлов. Выявлены некоторые спектральные критерии, позволяющие сделать вывод о преимущественном взаимодействии ионов Ni<sup>2+</sup> с различными фрагментами пенополиуретановой структуры.

**Ключевые слова:** пенополиуретаны, сорбция солей 3d-металлов из водных растворов, инфракрасный спектр, теория функционала плотности.

The interaction of the functional groups of the polyurethane foam sorbent Penopurm<sup>®</sup> with the cations of some 3d-metals in the process of their extraction from aqueous solutions have been studied by atomic emission spectrometry, UV/Vis and vibrational IR spectroscopy and quantum chemical simulations within density functional theory. It was established experimentally that in the range of pH 5–7 Penopurm<sup>®</sup> absorbs the cations of the 3d-metals from aqueous solutions. Some spectral criteria have been revealed that allow one to draw a conclusion about the predominant interaction of Ni<sup>2+</sup> ions with different fragments of the polyurethane foam structure.

**Keywords:** polyurethane foams, sorption of 3d-metals salts from aqueous solutions, IR spectrum, density functional theory.

**Введение.** Известно, что газонаполненные сетчатые полимеры, в том числе пенополиуретаны (ППУ), содержат два вида ячеек — макроячейки размером от нескольких десятков до сотен микрометров и микроячейки размером 0.01—1.0 мкм. Количество последних на два-три порядка выше, а их размер практически не зависит от плотности пенопласта [1].

В НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ разработан ППУ-сорбент Пенопурм<sup>®</sup> [2], в состав макромолекул которого входят чередующиеся фрагменты олигоэфира  $-O-(CH_2CH_2O)_{n-1}CH_2CH_2-O-$  и метиленидифенилдиизоцианата, соединенные между собой уретановыми ( $-NH-C(O)O-$ ), аллофонатными ( $-NH-C(O)-NR-C(O)O-$ ), мочевиными ( $-NH-C(O)-NH-$ ) и биуретовыми ( $-NH-C(O)-NR-C(O)-NH-$ ) фрагментами, а также концевые изоцианатные ( $-N=C=O$ ) и гидроксильные ( $-OH$ ) группы.

---

## QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF THE INTERACTION OF FUNCTIONAL GROUPS OF POLYURETHANES WITH THE IONS OF THE 3d-METALS DURING THEIR EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

М. А. Ksenofontov<sup>1</sup>, Е. Yu. Bobkova<sup>1\*</sup>, М. B. Shundalau<sup>1,2</sup>, Л. Е. Ostrovskaya<sup>1</sup>, V. S. Vasil'eva<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems at Belarusian State University, 7 Kurchatov Str.,  
Minsk, 220045, Belarus; e-mail: lab\_doзатор@mail.ru; <sup>2</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus;  
e-mail: shundalov@bsu.by)

Наличие в сорбенте Пенопурм<sup>®</sup> открытых микро- и макропор, а также химическое строение макромолекул с гибкими неполярными алифатическими звеньями  $-O-(CH_2CH_2O)_{n-1}CH_2CH_2-O-$  обуславливают его способность сорбировать разлитые жидкие нефтепродукты и другие не смешивающиеся с водой углеводороды в количествах, превышающих массу сорбента в 20—90 раз. Сравнительные характеристики пористой структуры некоторых ППУ представлены в табл. 1.

**Т а б л и ц а 1. Пористые характеристики некоторых пенополиуретанов**

Показатель	Жесткий ППУ для теплоизоляции	Полужесткие ППУ	
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0.040	0.015	0.010
Истинная плотность (пикнометрическая), г/см <sup>3</sup>	1.29	1.18	1.19
Пористость, %	96.7	99.2	98.7
Пористость эффективная (открытая), %	0	98.8	98.3
Размер пор, мкм (max/min)	500/200	5000/50	5000/50
Коэффициент воздухопроницаемости, 10 <sup>13</sup> м <sup>2</sup>	непроницаем	165	143

Макропоры служат транспортными каналами, по которым молекулы нефтепродуктов проникают в глубь сорбента, где благодаря сродству к неполярным звеньям макромолекул (за счет гидрофобных взаимодействий) удерживаются неограниченное время. Кроме того, сорбент Пенопурм<sup>®</sup> эффективен при использовании в качестве сорбционно-фильтрующего материала для очистки до норм ПДК промышленных сточных вод от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов [3]. Однако в сточных водах содержится, как правило, множество загрязняющих веществ различной природы (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, поверхностно-активные вещества и др.). Учитывая вышесказанное, нами проведены исследования способности сорбента Пенопурм<sup>®</sup> к адсорбции не только неполярных веществ, но и ионов металлов из водных растворов (без введения в раствор дополнительных реагентов) [4].

Отметим, что к настоящему времени накоплен достаточно большой опыт использования сорбентов на основе ППУ в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа. В обзоре [5] и монографии [6] отмечается, что немодифицированные и модифицированные ППУ сорбируют ионы металлов в виде их ацидокомплексов — крупных гидрофобных однозарядных комплексных катионов, образующихся в водных растворах минеральных кислот. При описании методик сорбции ацидокомплексов металлов авторы [5, 6] подчеркивают многосторонний характер рассматриваемого процесса, среди наиболее вероятных механизмов которого выделяют экстакционный, анионно-обменный, катион-хелатный, лигандный обмен или присоединение [5]. При этом отмечается возможность реализации хемосорбционных процессов с участием немодифицированных ППУ и комплексообразования сорбированных ионов металлов с функциональными группами органических реагентов в модифицированных ППУ [5]. Возможность комплексообразования хлоридов лития, кальция, меди и иттрия с полиуретанами (ПУ) продемонстрирована авторами [7], которые на основе исследования колебательных ИК спектров обнаружили характерные для комплексов сдвиги полос поглощения.

Цель данной работы — исследование теоретическими и экспериментальными методами взаимодействия катионов 3d-металлов с функциональными группами сорбента Пенопурм<sup>®</sup> в процессе сорбции из водных растворов. Одним из возможных механизмов данного взаимодействия, которое может быть выявлено методами колебательной ИК спектроскопии и квантово-химического моделирования, является образование комплексов. Ранее [8—10] на основе квантово-химических расчетов и спектроскопических измерений нами интерпретированы колебательные спектры фрагментов ПУ-структуры [8], построены структурные модели и интерпретированы колебательные спектры комплексов урана с полярными органическими лигандами [9, 10]. Выполненные с использованием методов теории функционала плотности (ТФП) расчеты продемонстрировали адекватность моделей строения фрагментов ПУ и комплексов, а также их соответствие имеющимся экспериментальным структурным и спектральным данным.

**Эксперимент и методика расчета.** Закономерности сорбции ионов из водных растворов исследованы при комнатной температуре и pH 5—7. Изменение концентрации солей  $Co(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$  и  $NiSO_4$  в ходе сорбции (в динамических условиях) определено спектрофотометрически измерением оптической плотности интенсивных полос  $Co^{2+}$  при 300 нм,  $Ni^{2+}$  при 395 нм и  $Cu^{2+}$  при 800 нм. Сорб-

ция в статических условиях солей  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CuSO}_4$  исследована методом атомно-эмиссионного анализа при начальной концентрации водных растворов солей 100 мг/л.

ИК спектры образцов сорбента, насыщенных в растворе  $\text{NiSO}_4$  и высушенных на воздухе, в виде нарезанных тонких пластинок, раздавленных под прессом, зарегистрированы на фурье-спектрофотометре Bruker Vertex 70 в области  $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$  (метод НПВО, кристалл  $\text{ZnSe}$ , разрешающая способность  $2\text{ см}^{-1}$ ).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью прикладной программы GAMESS-US [11] в рамках формализма ТФП. Во всех расчетах использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [12—14]. Для описания иона никеля использовано приближение эффективного остоного потенциала (Effective Core Potential, ECP) Stuttgart ECP10MDF [15]. В таком приближении некоторое количество (в данном случае 10) внутренних (остовных) электронов атома замещаются эмпирически подобранным эффективным потенциалом. Для оставшихся 16 электронов иона никеля применен DZ-базисный набор ECP10MDF (8s7p6d2f1g)→[6s5p3d2f1g]. Остальные атомы описаны на основе стандартного полноэлектронного DZ-базиса Дюннинга cc-pVDZ [16]. ECP и соответствующие базисные наборы сгенерированы с помощью Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database [17—19]. Для визуализации полученных результатов использована программа ORTEP [20].

На первом этапе расчетов для каждого из фрагментов ПУ-структуры и их комплексов с катионом никеля  $\text{Ni}^{2+}$  проведен поиск устойчивой конфигурации на основе градиентной оптимизации всех геометрических параметров молекулярной системы без ограничений по симметрии. После завершения процедуры оптимизации выполнены расчеты собственных частот колебаний в гармоническом приближении и интенсивностей в колебательных ИК спектрах. Отсутствие мнимых частот в рассчитанных спектрах подтвердило нахождение полученных структур в минимуме поверхности потенциальной энергии. Отнесение колебательных полос проведено с помощью расчетов распределения потенциальной энергии по внутренним координатам.

**Результаты и их обсуждение.** При оценке эффективности сорбентов определяющее значение имеют время сорбции, величина сорбционной емкости и степень извлечения сорбата. В результате исследований найдено, что сорбент Пенопурм® поглощает из водных растворов катионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Сорбция в динамических условиях заканчивается через 15 мин; сорбционная емкость сорбента изменяется в пределах 30—460 мг/г; степень поглощения 23—70 % (в зависимости от начальной концентрации катионов). Сорбционное равновесие в статических условиях (при исходных концентрациях катионов 100 мг/л) устанавливается через 30 мин, степень поглощения 99—100 %. Параметры сорбции солей 3d-металлов из водных растворов приведены на рис. 1.

Экспериментальные изотермы сорбции исследованных солей (рис. 1, б) по классификации [21] соответствуют классу “С”. Данный класс характерен для сорбентов, у которых число адсорбционных центров сохраняется в широком диапазоне концентраций вплоть до максимально возможной адсорбции из раствора. Изотермы сорбции класса “С” проявляются при наличии в пористых сорбентах “гибких” слоев или областей с различной степенью кристалличности, высокого сродства адсорбирующегося вещества к сорбенту, большой проникающей способности [21].

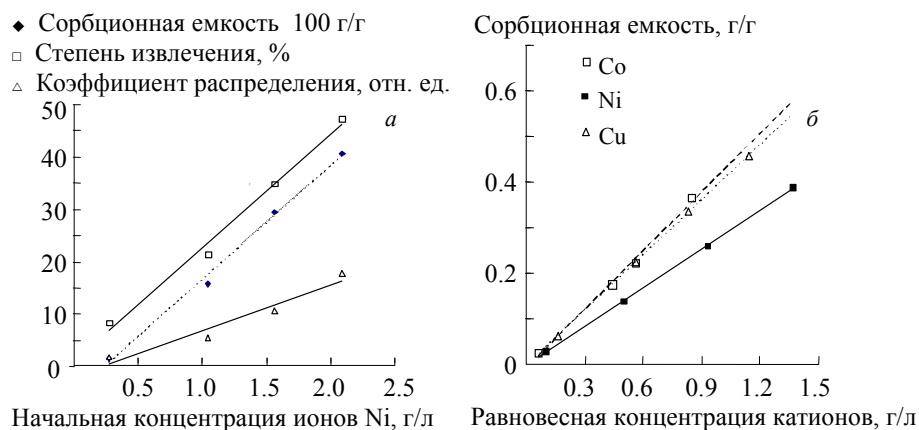


Рис. 1. Параметры сорбции солей 3d-металлов из водных растворов

На рис. 2 приведены спектры ИК поглощения соли  $\text{NiSO}_4$  (образец 1), исходного ППУ (образец 2), а также ППУ, выдержанного в водном растворе  $\text{NiSO}_4$  (образец 3). В спектре образца 3 наблюдаются следующие изменения: в области  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  появляется широкая интенсивная полоса с максимумом при  $1075\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к поглощению соли  $\text{NiSO}_4$ ; в области  $1550\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  изменяется контур сложной полосы Амид I, обусловленной поглощением карбонильных групп, входящих в состав различных функциональных групп полимера (уретановых, мочевиновых, аллофонатных, биуретовых); у полосы  $1595\text{ см}^{-1}$  появляются слабые плечи при  $1580$  и  $1615\text{ см}^{-1}$ . Структура полосы Амид I в спектрах образцов 2 и 3 свидетельствует о разнообразии и сложном характере ассоциации карбонильных групп в полимере, а также о возможном взаимодействии ионов никеля с атомами кислорода карбонильных групп. Отметим, что полосы поглощения, которые авторы [7] связывают с комплексообразованием, лежат в области  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$  и имеют низкую интенсивность.

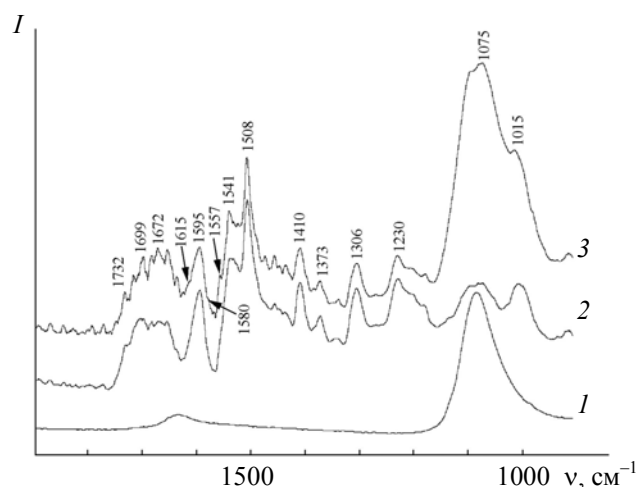


Рис. 2. ИК спектры поглощения соли  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1), исходного ППУ (2), ППУ, выдержанного в растворе  $\text{NiSO}_4$  (3) в области  $1900\text{--}900\text{ см}^{-1}$

Для выяснения возможности формирования комплексов ПУ с ионами тяжелых металлов предварительно в приближении ВЗLYP/сс-pVDZ нами выполнены квантово-химические расчеты равновесных структур и колебательных спектров для трех фрагментов ПУ с типичными функциональными группами (рис. 3). Фрагмент I содержит фенильную, уретановую, две метиленовые и гидроксильную группы; фрагмент II — две фенильных, мочевиновую и уретановую группы; фрагмент III — две фенильные, уретановую и метиленовую группы. Фрагмент I служит моделью комплексообразования с участием атомов кислорода карбонильной, эфирной и гидроксильной групп. Фрагмент II рассматривается в качестве модели формирования комплекса с участием двух карбонильных групп, принадлежащих одной цепи ПУ. Фрагмент III используется при построении наиболее простой модели комплекса с четырьмя уретановыми лигандами. Каждый из фрагментов включает в свой состав полярную функциональную группу (гидроксил  $-\text{OH}$ , карбонил  $-\text{C}=\text{O}$ ) или гетероатом (атом азота мочевиновой группы, атом кислорода эфирной группы), которые обладают потенциальной возможностью взаимодействия с ионом металла.

Рассчитанные в гармоническом приближении спектры ИК поглощения фрагментов I, II и III в области  $1900\text{--}900\text{ см}^{-1}$  показаны на рис. 4. Частоты наиболее характеристических колебаний, локализованных на уретановой или мочевиновой группах, приведены в табл. 2. Поскольку колебания

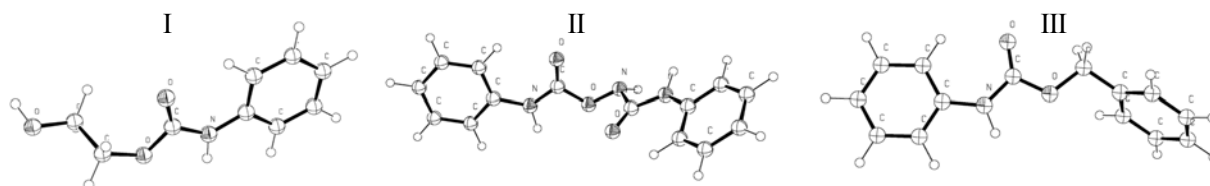


Рис. 3. Рассчитанные структуры фрагментов I, II и III

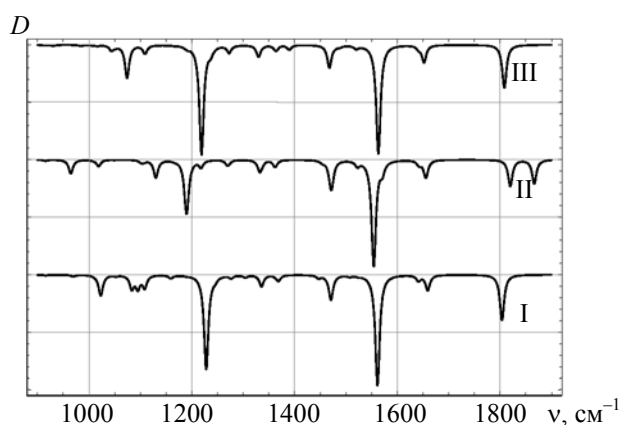


Рис. 4. Рассчитанные в приближении B3LYP/cc-pVDZ колебательные спектры фрагментов ППУ в области 1900—900  $\text{cm}^{-1}$

Т а б л и ц а 2. Рассчитанные в приближении B3LYP/cc-pVDZ частоты ( $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний функциональных групп фрагментов ППУ

Отнесение	Расчет B3LYP/cc-pVDZ			Эксперимент [22]
	Фрагмент I	Фрагмент II	Фрагмент III	
$\nu(\text{OH})$	3788	—	—	3670—3580 (С) 3400—3200 (А)
$\nu(\text{NH})$ (Амид А)	3582 (У)	3631 (У) 3571, 3501 (М)	3624 (У)	3500—3400 (С) 3330—3060 (А)
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (Амид I)	1804 (У)	1866 (У) 1820 (М)	1808 (У)	1710—1690 (С) ~ 1650 (А)
$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{NH})$ (Амид II)	1561 (У)	1571, 1554 (У + М) 1473 (М)	1563 (У)	1550—1510 (С) 1570—1515 (А)
$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{NH}) + \nu(\text{CC})$ (Ф)	1471 (У)	1470 (У) 1455 (М)	1468 (У)	~ 1400
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ (Амид III)	1228 (У)	1218 (М) 1191 (У)	1219 (У)	1260—1240
$\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$	1095 (У)	—	1074 (У)	1150—1085
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{CO})$	970 (У)	965 (У)	984 (У)	~ 900

Пр и м е ч а н и е. У, М, Ф, Г — уретановая, мочевиная, фенильная и гидроксильная группы соответственно; С — свободная форма (или разбавленный раствор), А — ассоциированная форма (или твердое состояние).

концевых групп (ОН, С=О, NH и др.) обладают существенным ангармонизмом, в гармоническом приближении на используемом уровне теории рассчитанные частоты колебаний этих групп завышены на ~4—5 % относительно экспериментальных значений для свободных форм [8—10]. Отметим, что в отличие от локализованных колебаний концевых групп валентные колебания  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$  фрагмента уретановой группы и  $-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$  фрагмента мочевиной группы носят делокализованный характер. В связи с этим отнесение определенных полос в спектре к валентным модам упомянутых фрагментов в некоторой степени условно.

В отличие от фрагментов I и III, в структурах которых уретановая группа “изолирована” фенильной и метиленовой группами, во фрагменте II осуществляется взаимодействие между уретановой группой и связанной с ней мочевиной. Результатом этого является перераспределение электронной плотности, локализованной на  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$  фрагменте уретановой группы, вследствие чего частоты валентных колебаний фрагмента существенно изменяются (см. табл. 2). Наиболее интенсивное поглощение во всех рассчитанных спектрах соответствует полосам Амид I, II и III (рис. 4). С учетом используемого приближения рассчитанные частоты и интенсивности полос поглощения, а также их отнесение находятся в согласии с экспериментальными значениями [22].

Далее в приближении B3LYP/Stuttgart ECP10MDF+cc-pVDZ выполнены квантово-химические расчеты равновесных структур и колебательных спектров комплексов иона никеля  $\text{Ni}^{2+}$  с указанными фрагментами ППУ. Полученные равновесные структуры комплексов приведены на рис. 5.

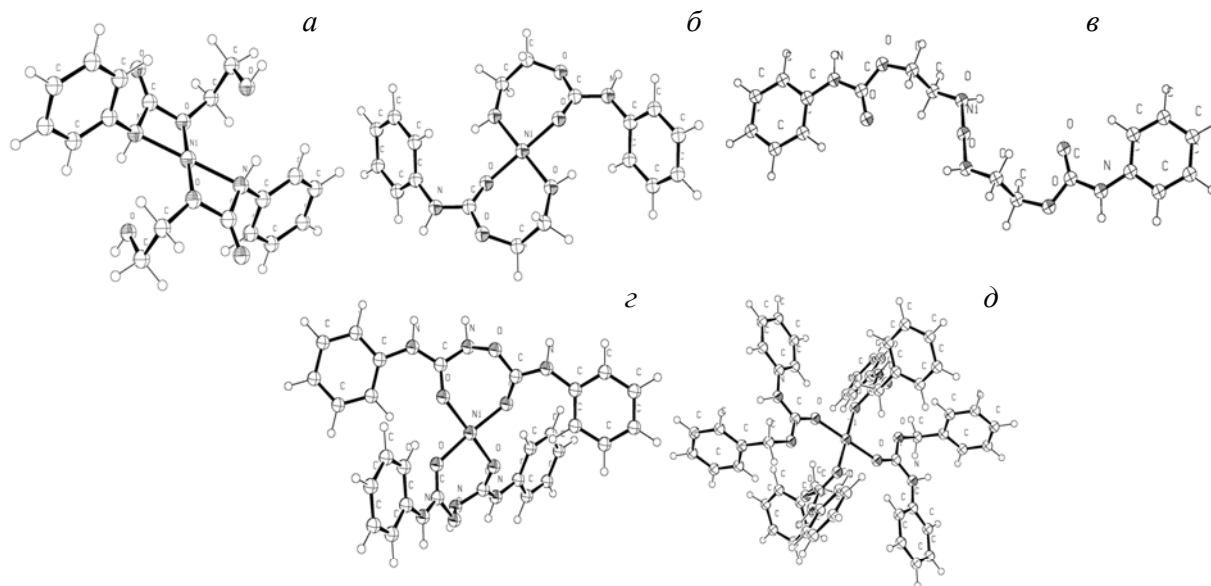


Рис. 5. Рассчитанные структуры комплексов *A* (*a*), *B* (*б*), *C* (*в*), *D* (*г*) и *E* (*д*)

Модели комплексов *A*, *B* и *C* построены при рассмотрении координации атомов кислорода эфирной, карбонильной и гидроксильной групп (фрагмент I) к иону никеля  $\text{Ni}^{2+}$  соответственно. Каждый комплекс образован ионом никеля  $\text{Ni}^{2+}$  и двумя фрагментами I. В комплексе *A* (рис. 5, *a*) с ионом  $\text{Ni}^{2+}$  координируют атомы кислорода эфирных групп и атомы азота уретановых групп. При этом формируется комплекс в виде двухслойной структуры, в которой фенильные кольца располагаются в почти параллельных плоскостях. В комплексе *B* (рис. 5, *б*) ион  $\text{Ni}^{2+}$  связан с атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп. В этом случае комплекс имеет аналогичное строение. В комплексе *C* (рис. 5, *в*) ион  $\text{Ni}^{2+}$  координирует с атомами кислорода концевых гидроксильных групп. В этом случае формируется фрагмент в виде цепочки. Некоторые структурные и энергетические характеристики комплексов *A*, *B* и *C* (табл. 3) свидетельствуют о том, что из трех моделей (*A*, *B* и *C*) наименьшей энергией обладает комплекс *B*, в котором ион никеля координирует с атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп. Комплексы *A* (в котором ион никеля координирует с атомами кислорода и азота карбонильного и амидного фрагментов уретановой группы) и *C* (ион никеля координирует с атомами кислорода гидроксильных групп) имеют более высокую энергию. Эти результаты частично подтверждаются экспериментальными данными [7], где на основе спектральных исследований сделан вывод, что ионы тяжелых металлов координируются с атомами кислорода карбонильных групп. С точки зрения образования координационной связи комплексы *A*, *B* и *C* имеют схожие характеристики: длины координационных связей 1.86—1.98 Å, порядки связей, рассчитанные по Малликену, составляют 0.46—0.66. Комплекс *D* (рис. 5, *г*) образован катионом никеля и двумя фрагментами II ППУ. В этом случае катион никеля координируется с атомами кислорода уретановой и мочевиной групп, такая структура служит моделью комплексообразования с участием упомянутых групп, принадлежащих одной цепи ППУ. Структурные характеристики комплекса *D* аналогичны приведенным выше:  $r(\text{Ni}\dots\text{O}) = 1.896 \text{ \AA}$  (координация мочевиной группы),  $r(\text{Ni}\dots\text{O}) = 1.900 \text{ \AA}$  (координация уретановой группы), порядки связей 0.617 и 0.582. Наиболее сложную пространственную структуру имеет комплекс *E* (рис. 5, *д*), образованный ионом никеля и четырьмя одинаковыми фрагментами III, в состав которых входят уретановая и две фенильные группы. В этом случае длины координационных связей 1.884 и 1.904 Å, порядки связей — 0.586 и 0.592.

**Т а б л и ц а 3. Рассчитанные энергетические и структурные характеристики комплексов *A*, *B* и *C***

Параметр	Комплекс <i>A</i>	Комплекс <i>B</i>	Комплекс <i>C</i>
Относительная энергия, кДж/моль	235	0	297
Межъядерные расстояния $r(\text{Ni} \dots \text{O})$ или $r(\text{Ni} \dots \text{N})$ , Å	1.933 1.974	1.866 1.907	1.893
Порядок связей	0.462 0.441	0.661 0.569	0.541

Рассчитанные в гармоническом приближении колебательные ИК спектры комплексов приведены на рис. 6, некоторые рассчитанные частоты колебаний — в табл. 4. Наиболее характерная черта рассчитанного спектра комплекса *A* — весьма существенное ( $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ ) коротковолновое смещение полосы Амид I. Это обусловлено “усилением” карбонильной связи (порядок C=O-связи увеличивается от 1.986 до 2.306) в результате перетекания электронной плотности с  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-$  фрагмента в процессе комплексообразования с участием атомов азота и кислорода. Этот результат не подтверждается экспериментальными данными и выглядит артефактным. Так, в ИК спектре образца 3 (рис. 2), полученного в результате сорбции соли никеля из водного раствора, в данной области не наблюдается отличий от исходного образца 2. Таким образом, анализ рассчитанного спектра позволяет констатировать, что комплексообразование с участием атомов азота и эфирного кислорода представляется маловероятным.

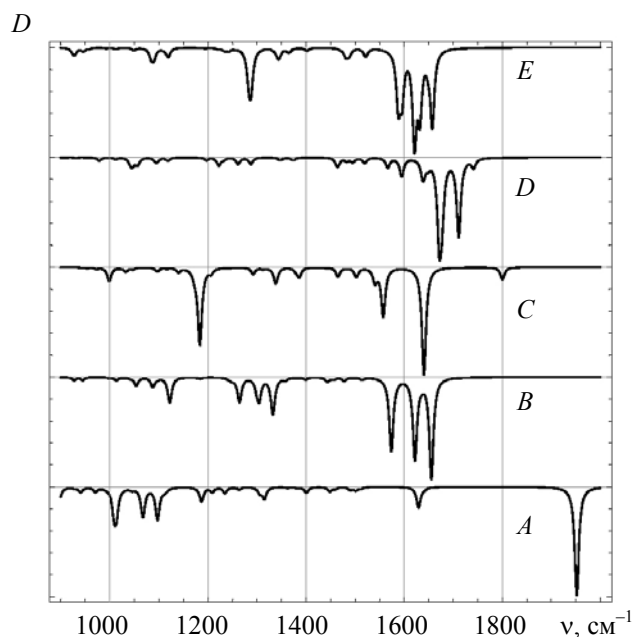


Рис. 6. Рассчитанные в приближении B3LYP/Stuttgart ECP10MDF+сс-pVDZ колебательные спектры комплексов *A*—*E* иона никеля  $\text{Ni}^{2+}$  с фрагментами ППУ в области  $2000\text{—}900 \text{ см}^{-1}$

В комплексе *B* за счет формирования циклов, включающих в себя ион никеля (рис. 5, б), происходит перераспределение электронной плотности между образующими цикл связями. В результате этого частоты полосы Амид I (валентного колебания C=O) и сложного колебания  $\nu(\text{CN}) + \rho(\text{NH}) + \nu(\text{CC})$  понижаются, а частоты полосы Амид III и валентного колебания связи O—C, включающей в себя эфирный кислород и атом углерода метиленовой группы, повышаются (см. табл. 4). Эти результаты представляются реалистичными.

В рассчитанном спектре комплекса *D* наблюдаются следующие изменения относительно спектра фрагмента II: полосы поглощения карбониллов уретановой и мочевиной групп испытывают длинноволновые сдвиги от  $1866$  и  $1820 \text{ см}^{-1}$  к  $1741$ ,  $1711$  и  $1677 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса поглощения

Амид II, находящаяся в спектре фрагмента при  $1554 \text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса расщепляется на две полосы:  $1598$  и  $1565 \text{ см}^{-1}$ . Сдвигам частот и изменениям интенсивностей подвержены и другие полосы поглощения. В экспериментальном ИК спектре образца 3 (рис. 2) основные изменения касаются именно данной области колебаний ( $1550\text{—}1750 \text{ см}^{-1}$ ).

**Т а б л и ц а 4.** Рассчитанные в приближении B3LYP/Stuttgart ECP10MDF+сс-pVDZ частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) колебаний функциональных групп комплексов иона никеля  $\text{Ni}^{2+}$  с фрагментами ППУ

Отнесение	Комплекс A	Комплекс B	Комплекс C	Комплекс D	Комплекс E
$\nu(\text{OH})$	3764	3683	3746	—	—
$\nu(\text{NH})$ (Амид A)	3398 (Y)	3560 (Y)	3547 (Y)	3558 (Y) 3553 (Y + M), 3516 (M)	3601, 3552 (Y)
$\nu(\text{C=O})$ (Амид I)	1951 (Y)	1677, 1665 (Y)	1800 (Y)	1741 (Y + M), 1711 (Y), 1677 (Y + M)	1704, 1657, 1632, 1621 (Y)
$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{NH})$ (Амид II)	1501 (Y)	1578, 1567 (Y)	1566, 1557 (Y)	1598 (Y + M), 1565 (Y + M)	1596, 1589 (Y)
$\nu(\text{CN}) + \rho(\text{NH}) + \nu(\text{CC})$ (Ф)	1398 (Y)	1404 (Y)	1503 (Y)	1496 (M), 1466 (Y)	1402, 1397 (Y)
$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ (Амид III)	1305 (Y)	1299 (Y)	1206, 1183 (Y)	1287 (M), 1261 (Y), 1232 (Y + M)	1271, 1255 (Y)
$\nu(\text{O-CH}_2)$	1013	1133	1097	—	1088, 1080
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C=O}) + \nu(\text{CO})$	983, 971 (Y)	990 (Y)	972 (Y)	981 (Y + M), 880 (Y), 848 (M)	946, 929, 881 (Y)
$\text{Ni}\dots\text{O}$ ( $\text{Ni}\dots\text{N}$ )	523 (N) 471 (O)	664 (Г), 548 (Y)	514 (Г)	516, 471, 450, 442 (Y + M)	533, 495, 483, 459 (Y)

Из всех рассмотренных моделей для комплекса E наблюдаются наиболее существенные длинноволновые сдвиги полос поглощения Амид I: самые интенсивные из них ( $1632$  и  $1621 \text{ см}^{-1}$ ) смещаются в область валентных C–C колебаний фенильных колец и частично перекрываются последними. Полоса Амид II в спектре комплекса E смещается в коротковолновую область относительно ее положения в спектре фрагмента III в полном соответствии с экспериментальными данными [22] для свободных и ассоциированных форм амидов. В целом рассчитанные спектральные характеристики комплекса E наилучшим образом (среди других моделей строения комплексов) согласуются с экспериментальными данными для конденсированной фазы.

**Заключение.** Установлено, что пенополиуретановый сорбент Пенопурм® может быть отнесен к бифункциональным сорбентам, поскольку способен извлекать из водных сред не только неполярные вещества (нефтепродукты и другие гидрофобные углеводороды), но и катионы 3d-металлов. Анализ рассчитанных в приближении B3LYP/Stuttgart ECP10MDF + сс-pVDZ структурных моделей и колебательных ИК спектров позволяет предположить принципиальную возможность взаимодействия функциональных групп пенополиуретана с катионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  в процессе сорбции последних из водных растворов. При этом образование координационных связей осуществляется преимущественно с карбонилами уретановой и мочевиной групп, а также с атомами кислорода концевых гидроксильных групп. Выявлены некоторые спектральные критерии, позволяющие сделать вывод о преимущественном взаимодействии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с различными фрагментами пенополиуретановой структуры. Предложены структурные модели, которые наиболее адекватно согласуются с экспериментальными данными. Показано, что использование сравнительно простых моделей фрагментов полиуретана при проведении квантово-химических расчетов дает возможность выявить основные закономерности взаимодействия ионов 3d-металлов с пенополиуретановыми сорбентами.

- [1] **А. А. Берлин, Ф. А. Шутов.** Химия и технология газонаполненных высокополимеров, Москва, Наука (1980)
- [2] Свидетельство № 23965 от 20.11.2006 г. на товарный знак Пенопурм
- [3] **М. А. Ксенофонов, Л. Е. Островская, Л. Н. Василевская, В. С. Васильева, О. О. Гавриленко, А. С. Хатенко.** Материалы, технологии, инструменты, **12**, № 2 (2007) 77—80
- [4] **М. А. Ксенофонов, Л. Е. Островская, Е. Ю. Бобкова, Л. Н. Василевская, В. С. Васильева.** Вода: химия и экология, № 6 (2015) 76—80
- [5] **С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов.** Успехи химии, **72**, № 2 (2002) 180—196
- [6] **С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри.** Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе, Москва, Красанд (2009)
- [7] **X. Liu, Y. Zhao, Z. Liu, D. Wang, J. Wu, D. Xu.** J. Mol. Struct., **892** (2008) 200—204
- [8] **G. A. Pitsevich, M. B. Shundalau, M. A. Ksenofontov, D. S. Umreiko.** Global J. Analyt. Chem., **2** (2011) 114—124
- [9] **М. Б. Шундалов, А. И. Комяк, А. П. Зажогин, Д. С. Умрейко.** Журн. прикл. спектр., **79**, № 1 (2012) 27—36 [**M. B. Shundalau, A. I. Komiak, A. P. Zajogin, D. S. Umreiko.** J. Appl. Spectr., **79** (2012) 22—30]
- [10] **M. B. Shundalau, A. I. Komiak, A. P. Zajogin, D. S. Umreiko.** J. Spectrosc. Dyn., **3** (2013) 4
- [11] **M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr.** J. Comp. Chem., **14** (1993) 1347—1363
- [12] **A. D. Becke.** J. Chem. Phys., **98** (1993) 5648—5652
- [13] **C. Lee, W. Yang, R. G. Parr.** Phys. Rev. B, **37** (1988) 785—789
- [14] **P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch.** J. Phys. Chem., **98** (1994) 11623—11627
- [15] **M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss.** J. Chem. Phys., **86** (1987) 866—872
- [16] **T. H. Dunning, Jr.** J. Chem. Phys., **90** (1989) 1007—1023
- [17] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [18] **D. Feller.** J. Comp. Chem., **17** (1996) 1571—1586
- [19] **K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus.** J. Chem. Inf. Model., **47** (2007) 1045—1052
- [20] **L. J. Farrugia.** J. Appl. Cryst., **30** (1997) 565
- [21] **C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith.** J. Chem. Soc. (1960) 3973—3993
- [22] **R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle.** Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley & Sons Inc. (2005)