

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.213:543.544-414.6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2012 г. Ю. Г. Слизов, Т. Н. Матвеева, Т. С. Минакова

Томский государственный университет

E-mail: m_tn@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2011 г.

Методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета исследованы кислотно-основные свойства ацетилацетонатов металлов и хроматографических сорбентов на основе Хроматона N с нанесенными комбинированными неподвижными фазами из полиэтиленгликоля (ПЭГ 20М) и ацетилацетонатов никеля (II) и железа (III). Показано изменение кислотно-основного состояния поверхности Хроматона N в зависимости от природы металла модифицирующей добавки, структуры комплекса и способа нанесения.

Ключевые слова: сорбенты, модифицирование, поверхность, кислотность, основность, адсорбция, индикаторы, хелаты, ацетилацетонаты.

Сорбционная способность хроматографических материалов в значительной мере определяется различного рода взаимодействиями сорбат – сорбент [1, 2]. Согласно современным представлениям [3] поверхность адсорбентов бифункциональна, представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда, как кислотного, так и основного типа. Их сила и концентрация зависят от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей, других факторов, и определяют сорбционную и реакционную способность поверхности, механизм хроматографического удерживания и разделения.

Цель данной работы – изучение кислотно-основного состояния поверхности синтезированных хроматографических сорбентов на основе Хроматона N. Использование этого диатомитового носителя, обладающего слабо развитой поверхностью ($\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$), позволяет свести к минимуму физическую адсорбцию, и с большей точностью оценить вклад модифицирующей добавки в процесс хроматографического удерживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатсодержащие материалы для газовой хроматографии получали на основе минерального носителя Хроматона N и неподвижной полиэтиленгликолевой жидкой фазы ПЭГ 20М, модифицированной ацетилацетонатами никеля (II) и железа (III). Ацетилацетонаты синтезировали по методике, представленной в работе [4]. Для подтверждения строения хелатов использовали метод ИК-спектроскопии [5].

Нанесение комбинированной неподвижной жидкой фазы, содержащей от 2.5 до 10% ацетилацетоната Ni(II), Fe(III) и 5% ПЭГ 20М, осуществляли из раствора в хлороформе. Полученные сорбенты подвергали кондиционированию в потоке инертного газа-носителя (He) не менее 4 ч, повышая температуру от 50 до 150°C.

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности, и методом адсорбции индикаторов Гаммета, используемым для регистрации и дифференциации кислотно-основных центров на поверхности. Изменение рН суспензии адсорбента в бидистиллированной воде с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировали по показаниям рН-метра 673 М со стеклянным электродом ЭСЛ 43-07. Исследование адсорбции индикаторов Гаммета на полученных сорбентах проводили спектрофотометрически в видимой области спектра. Растворы фотометрировали относительно растворителя (воды) на спектрофотометре СФ-26 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора (λ_{max}). Набор индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне pK_a от -0.29 до $+12.8$. Методика проведения эксперимента приведена в работах [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые изменения рН водных суспензий во времени Хроматона N и ацетилацетонатов никеля, цинка, алюминия, меди и железа. Расположение кривых свидетельствует о

разном кислотном-основном состоянии поверхности этих соединений. Для ацетилацетонатов металлов характер поверхности изменяется от слабокислотного до сильноосновного. При этом увеличение основности наблюдается в ряду $\text{Fe}(\text{AA})_3 < \text{Cu}(\text{AA})_2 < \text{Al}(\text{AA})_3 < \text{Zn}(\text{AA})_2 < \text{Ni}(\text{AA})_2$. Такая зависимость характерна для разных времен фиксации рН, хотя разница в значениях рН не постоянна: образцы $\text{Fe}(\text{AA})_3$ и $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в первые 45 с имеют практически одинаковые значения рН, а при 1250 с имеют разницу в 1.5 ед. рН.

Определяющим фактором при изменении рН среды в первоначальный момент времени является процесс взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и ее диссоциация по кислотному или основному типу в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает на поверхности. Резкое поднятие кривых на рис. 1, свидетельствующее о высокой скорости изменения рН суспензии в первые секунды, свидетельствует о присутствии на поверхности ацетилацетонатов никеля и цинка сильных основных центров Льюиса. Сохранение высоких значений рН до установления адсорбционно-электрохимического равновесия указывает на значительное преобладание основных центров Бренстеда на рассматриваемых поверхностях.

Для ацетилацетонатов меди и железа наблюдается иная картина: в первые минуты малая скорость изменения рН суспензий, очень небольшое преобладание кислотных центров над основными, сохраняющееся в случае $\text{Fe}(\text{AA})_3$ для всего временного интервала исследования. Для $\text{Cu}(\text{AA})_2$ со временем имеет место подщелачивание су-

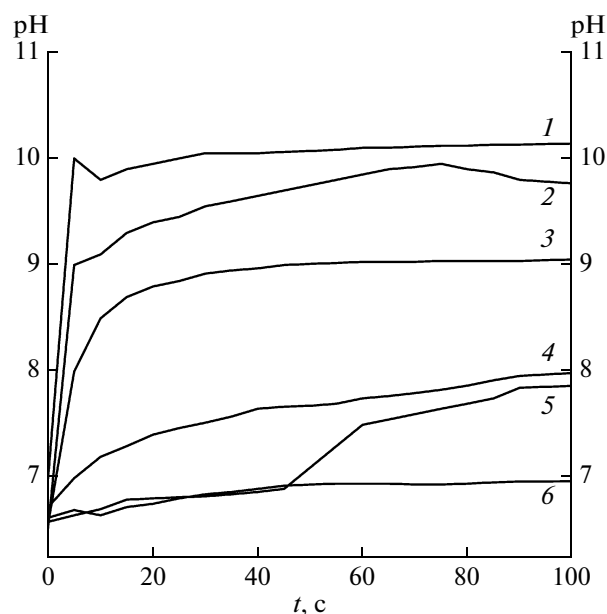


Рис. 1. Изменения рН водных суспензий во времени для: 1 — Хроматона N, 2 — $\text{Ni}(\text{AA})_2$, 3 — $\text{Zn}(\text{AA})_2$, 4 — $\text{Al}(\text{AA})_3$, 5 — $\text{Cu}(\text{AA})_2$, 6 — $\text{Fe}(\text{AA})_3$.

пензии. Ацетилацетонаты алюминия занимают промежуточное положение, между сильноосновными поверхностями $\text{Ni}(\text{AA})_2$ и $\text{Zn}(\text{AA})_2$ и слабокислыми, слабоосновными поверхностями $\text{Fe}(\text{AA})_3$ и $\text{Cu}(\text{AA})_2$ соответственно.

Для дальнейшего исследования кислотно-основных свойств хелатсодержащих сорбентов выбраны ацетилацетонаты, обладающие наиболее выраженным кислотным и основным характером —

Значение рН водных суспензий для разного времени контакта образца с водой

Образец	Вода	10 с	45 с	90 с	1250 с
$\text{Ni}(\text{AA})_2$	6.5	9.1	9.7	9.8	9.4
$\text{Zn}(\text{AA})_2$	6.6	8.5	9.0	9.0	9.0
$\text{Al}(\text{AA})_3$	6.7	7.2	7.7	8.0	8.0
$\text{Cu}(\text{AA})_2$	6.6	6.7	6.9	7.9	8.0
$\text{Fe}(\text{AA})_3$	6.6	6.7	6.9	7.0	6.4
Хроматон N	7.0	10.1	10.2	10.3	10.4
Хроматон N + ПЭГ	6.8	9.8	10.1	10.1	10.3
Хроматон N + ПЭГ + 2.5% $\text{Ni}(\text{AA})_2$	6.7	9.9	10.1	10.1	10.2
Хроматон N + ПЭГ + 5% $\text{Ni}(\text{AA})_2$	6.8	10.0	10.2	10.2	10.4
Хроматон N + ПЭГ + 10% $\text{Ni}(\text{AA})_2$	6.8	10.8	10.8	10.8	10.8
Хроматон N + ПЭГ + 2.5% $\text{Fe}(\text{AA})_3$	6.7	10.9	10.9	10.9	11.0
Хроматон N + ПЭГ + 5% $\text{Fe}(\text{AA})_3$	6.6	10.2	10.1	10.1	10.1
Хроматон N + ПЭГ + 10% $\text{Fe}(\text{AA})_3$	6.7	10.1	10.0	9.9	9.7

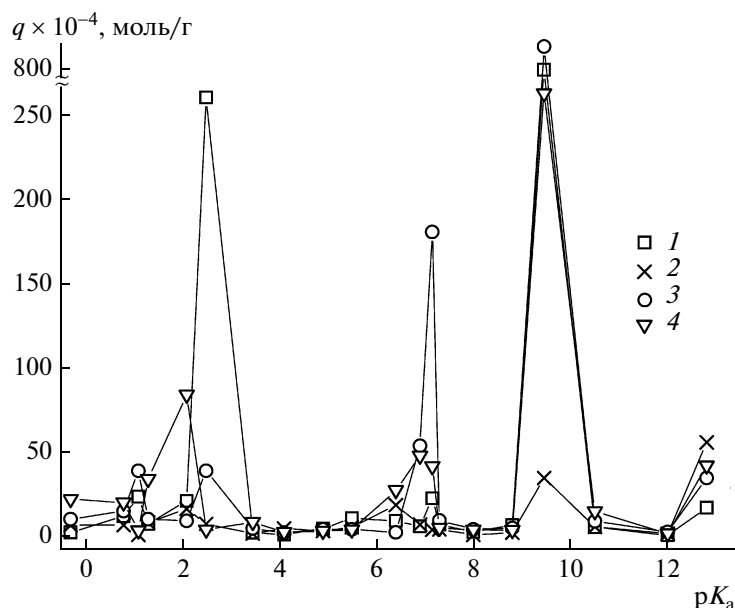


Рис. 2. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 — Хроматон N, 2 — Хроматон N + 5% ПЭГ, 3 — Хроматон N + 5% Ni(AA)₂, 4 — Хроматон N + 5% Fe(AA)₃.

Fe(AA)₃ и Ni(AA)₂. В таблице представлены экспериментальные данные изменения рН водной суспензии Хроматона N и образцов, модифицированных ацетилацетонатами и комбинированными фазами на основе полиэтиленгликоля. Поверхность исходного Хроматона N проявляет сильноосновные свойства, что обусловлено наличием в его составе примесей оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Нанесение на его поверхность ПЭГ несколько снижает его основность, а добавление в ПЭГ ацетилацетоната никеля с увеличением концентрации от 2.5 до 10% заметно повышает общую основность уже модифицированного Хроматона N. Для ацетилацетонатов железа наблюдается обратная зависимость — увеличение его содержания в ПЭГ от 2.5 до 10% ведет к ослаблению основных свойств поверхности полученных образцов (на 0.6 ед рН). Такие изменения кислотно-основных свойств сорбента с нанесенными фазами обусловлены более основным характером ацетилацетоната никеля, по сравнению со слабокислотным ацетилацетонатом железа.

По результатам метода рН-метрии можно судить об интегральной кислотности поверхности, о преобладании на поверхности изученных образцов кислотных либо основных центров. Для определения их природы, силы и концентрации был применен метод адсорбции индикаторов Гаммета. Использовались 19 индикаторов со значениями pK_a в интервале $-0.29 \dots +12.8$.

На рис. 2, 3 представлены кривые распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности исследуемых образцов в водной среде. Анализ полученных спектров свидетельствует о домини-

рующем характере основных центров на поверхности сорбентов, модифицированных Ni(AA)₂ и Fe(AA)₃. Интенсивные пики наблюдаются в кислотной области Бренстеда при $pK_a = 2.5$ и в области нейтральности для всех сорбентов. Нанесение комбинированной неподвижной фазы, состоящей из ПЭГ и Ni(AA)₂, Fe(AA)₃ вызывает появление в кислотно-основных спектрах соответствующих образцов полосы при $pK_a = -0.29$, что свидетельствует о наличии основных центров Льюиса.

Следуя теоретическим представлениям о структуре рассматриваемых комплексов [7, 8], можно предположить, что за появление указанной полосы ответственны атомы кислорода хелатного кольца. Дополнительно это подтверждается тем, что интенсивность полосы при $pK_a = -0.29$ для ацетилацетонатов никеля и железа резко возрастает с увеличением количества нанесенного хелата.

Атомы металла ацетилацетонатного комплекса выступают в качестве кислотных центров Льюиса. Так, например, ион Fe^{3+} способен оказывать сильное поляризующее действие на окружающую его воду. Известно, что вода, входящая в координационную сферу Fe^{3+} , представляет собой довольно сильную кислоту с $pK_{дисс} = 1.7$. Вследствие гидролиза водные растворы солей Fe(III) имеют сильноокислую реакцию, в зависимости от концентрации их рН составляет $\sim 2-3$. Слабокислая реакция ацетилацетоната железа в водной среде (рис. 1) может быть объяснена компенсирующим действием основных центров, образованных кислородом лиганда, а также невозможностью полной диссоциации комплекса.

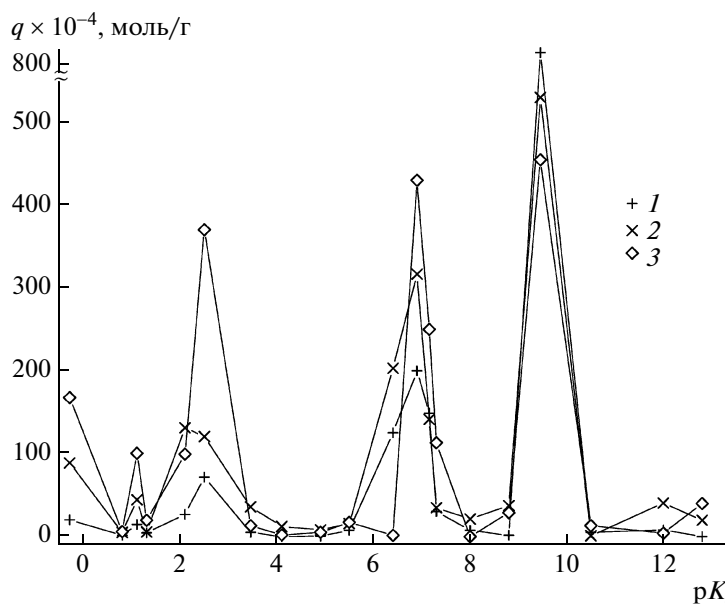
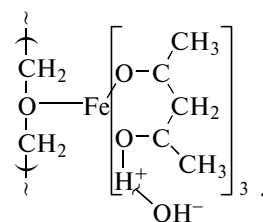


Рис. 3. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 — Хроматон N + 5% ПЭГ + 2.5% Ni(AA)₂, 2 — Хроматон N + 5% ПЭГ + 5% Ni(AA)₂, 3 — Хроматон N + 5% ПЭГ + 10% Ni(AA)₂.

Координация молекул воды апротонными центрами приводит к образованию вторичных центров Бренстеда кислотного и основного характера. Молекулы воды, входящие в координационную сферу никеля, обладают основными свойствами, что проявляется преобладанием полос с соответствующими значениями pK_a в спектрах распределения центров адсорбции. С увеличением количества Ni(AA)₂ в составе неподвижной фазы, поверхность сорбентов приобретает все более основные свойства. На это же указывают и кинетические кривые изменения pH (рис. 1).

Для неподвижных фаз, содержащих Fe(AA)₃, наблюдается обратная зависимость. Увеличение количества этого хелата приводит к возрастанию кислотных свойств. Однако, в целом, сорбенты с ацетилацетонатом железа (III) проявляют основные свойства. Сорбент с 2.5% Fe(AA)₃ по основности превосходит даже сам носитель и образцы с Ni(AA)₂. Поскольку вода, адсорбированная атомом железа, проявляет свойства бренстендовской кислоты, сам комплекс является слабокислым, а для ПЭГ pH 7, присутствие столь сильных основных центров можно объяснить лишь с позиции взаимодействия полиэтиленгликоля и Fe(AA)₃. В силу того, что ацетилацетонат железа является координационно насыщенным, взаимодействие его с полиэтиленгликолем возможно лишь в случае разрыва одной из связей Fe—O в хелатном кольце. При этом атом кислорода может координировать воду с последующей ее диссоциацией по гетеролитическому механизму с образованием OH[−]-групп.

Структура, возникающая под действием молекул воды на комбинированную неподвижную фазу, содержащую Fe(AA)₃, вероятно, может быть отражена следующей схемой:



При увеличении количества комплекса в составе неподвижной фазы, по-видимому, увеличивается доля хелата, не связанного с полимером, что, собственно, и приводит к уменьшению основности сорбентов за счет проявления не координированным ацетилацетонатом кислотных свойств.

Для всех исследуемых образцов проявляется полоса в области нейтральности, при этом интенсивность ее, примерно, одинакова. Центры адсорбции с $pK_a \sim +7$ характеризуются тем, что не проявляют ни щелочных, ни кислотных свойств, благодаря равенству связей Э—O и O—H. Очевидно, что они не будут оказывать влияния на полярность сорбентов в отношении сорбатов нейтрального характера и в условиях близких к экспериментальным. Под действием молекул адсорбата, обладающих значительной поляризующей способностью, а также при повышении температуры, вероятно, возможно смещение установившегося равновесия в сторону проявления этими центрами

ми протонодонорных или протоноакцепторных свойств.

Таким образом, характер влияния ацетилацетонатов на кислотно-основные свойства поверхности сорбентов на основе Хроматона N не является однозначным, и определяется в первую очередь природой металла и структурой комплекса. На степень проявления сорбентом кислотных или основных свойств также существенное влияние оказывает взаимодействие между собой компонентов смешанной фазы. Изменение содержания хелата в составе смешанной фазы позволяет дополнительно варьировать количество кислотно-основных центров.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об изменении кислотно-основного состояния поверхности исследуемых хроматографических материалов при их модифицировании, способствуют развитию представлений о механизме удерживания молекул сорбатов в процессе хроматографирования и могут быть использованы при целенаправленном подборе сорбентов для решения поставленной задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
2. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 1.
3. Паукиштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
4. Слизов Ю.Г., Березкин В.Г., Архипова И.М. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 4. С. 736.
5. Матвеева Т.Н. Физико-химические свойства сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов, и их использование в газохроматографическом анализе: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2002. 153 с.
6. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
7. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
8. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. М.: Наука, 1986. 200 с.