

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2014 г. Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слизов

Томский государственный университет
E-mail: kirichenkozhenya160189@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.08.2013 г.

Методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета исследованы кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми слоями ацетилацетоната никеля, никель-малонового и ацетоуксусного эфиров. Показано влияние природы лиганда модифицирующей добавки, структуры комплекса и структурно-сорбционных свойств используемых силикагелей на изменение кислотно-основного состояния поверхности.

Ключевые слова: ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры, адсорбция, сорбенты, поверхность, кислотность, основность.

DOI: 10.7868/S0044453714080226

Одним из важнейших направлений исследования в области модифицированных комплексами металлов материалов является изучение физико-химических свойств химически привитых поверхностных слоев [1]. Интерес к модифицированным хроматографическим сорбентам с привитыми слоями объясняется, прежде всего, возможностью целенаправленного регулирования природы взаимодействий сорбат – сорбент в процессе разделения и концентрирования.

Способность поверхностных слоев хелатов к удерживанию различных классов органических соединений обусловлена физической адсорбцией и формированием центров, склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Поэтому синтез новых хроматографических материалов невозможен без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности [2].

Одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры и функциональные свойства твердого вещества [3]. Согласно современным представлениям [4], поверхность адсорбентов бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность центров Бренстеда и Льюиса, как основного, так и кислотного типа. В связи с этим, определение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную и сорбционную способность поверхности, механизм хроматографического удерживания и раз-

деления в зависимости от условий синтеза, модифицирующих добавок, содержания примесей и других факторов.

Цель данной работы – исследование кислотно-основного состояния поверхности хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля, никель-малонового и ацетоуксусного эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы использовали силикагели марок Силохром С-120 и Силипор 200, к основным преимуществам которых относятся устойчивость к механическому и термическому воздействию [5].

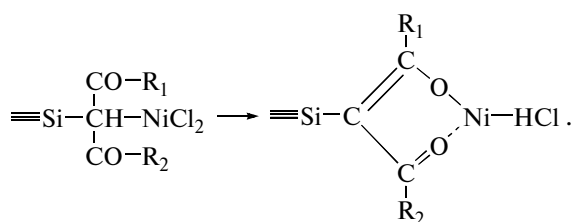
Активацию поверхности сорбентов проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 ч с последующей сушкой при 200°C в течение 6 ч. После такой подготовки на поверхности силикагеля содержится максимальное число гидроксильных групп [6]. Далее поверхность силикагелей подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена, предварительно осушенного хлористым кальцием с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении [7].

Степень хлорирования поверхности определяли титрованием силикагеля, суспензированного в дистиллированной воде, раствором щелочи в присутствии метиленового оранжевого.

Таблица 1. Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_a	$\lambda_{\max}$, нм
<i>o</i> -Нитроанилин	−0.29	410
Кристаллический фиолетовый	+0.80	580
Бриллиантовый зеленый	+1.30	610
<i>m</i> -Нитроанилин	+2.50	340
Метилловый оранжевый	+3.46	460
Бромфеноловый синий	+4.10	590
Метилловый красный	+5.00	430
Хризоидин	+5.50	448
Бромкрезоловый пурпурный	+6.40	540
<i>n</i> -Нитрофенол	+7.15	360
Бромтимоловый синий	+7.30	430
Феноловый красный	+8.00	430
Тимоловый синий	+8.80	430
Пирокатехин	+9.45	274
Нильский голубой	+10.5	640
Тропеолин 0	+12.0	440
Индигокармин	+12.8	610
<i>m</i> -Динитробензол	+16.8	315

В качестве лигандов — модификаторов использовали ацетилацетон (Насас), ацетоуксусный (АУЭ) и малоновый (МЭ) эфиры, при этом для проведения химической реакции на поверхности сорбента, синтезировали их натриевые соли. На стадии введения лиганда полученные натриевые соли растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя. На заключительном этапе модифицированные силикагели обрабатывали этанольным раствором хлорида никеля. Схему протекающей при этом реакции можно представить следующим образом:



Структуру синтезированных сорбентов подтверждали методом ИК-спектроскопии [8].

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности. Измерение рН среды проводили на рН-метре МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 20 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного комбинированного

электрода ЭСК-10601 (pH_0) добавляли 0.2 г образца. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН суспензии после 5, 10, 15 с контакта образца с водой, по величине которых судили о силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности [4]. Для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам применяли метод Гаммета с использованием 18 индикаторов со значениями pK_a в интервале −0.29...+16.8, перечень и характеристики которых представлены в табл. 1.

На спектрофотометре ПЭ-5400 ВИ/УФ измеряли оптическую плотность исходных растворов индикаторов (D_0). Затем готовили суспензии сорбентов в этих растворах и после установления адсорбционного равновесия и последующего декантирования определяли оптическую плотность D_1 . Для учета влияния изменения рН среды и растворения образца на оптическую плотность при контакте образца с раствором, получали суспензию сорбента в дистиллированной воде, через 120 мин в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Все определения проводили в кюветах при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора. Количество центров данной кислотной силы (q , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора q_{pK_a} , рассчитывали по формуле:

$$q_{pK_a} = \frac{c_{\text{ind}} V_{\text{ind}}}{D_0} \left[\frac{|D_0 - D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{\alpha_2} \right],$$

где c_{ind} и V_{ind} — концентрация и объем индикатора, α_1 и α_2 — навеска образца при измерении D_1 и D_2 . Знак “−” соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Знак “+” — разнонаправленному [9].

Кривые распределения центров адсорбции по кислотной силе на поверхности образцов (кислотно-основный спектр) строили в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$. Функцию кислотности поверхности сорбентов рассчитывали по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum pK_a q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}}.$$

Среднеквадратичная относительная ошибка параллельных измерений оптической плотности одного образца $\Delta q_{pK_a} = \pm 0.40\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод рН-метрии позволил оценить интегральную кислотность поверхности Силохрома С-120, Силипора 200 и модифицированных на их

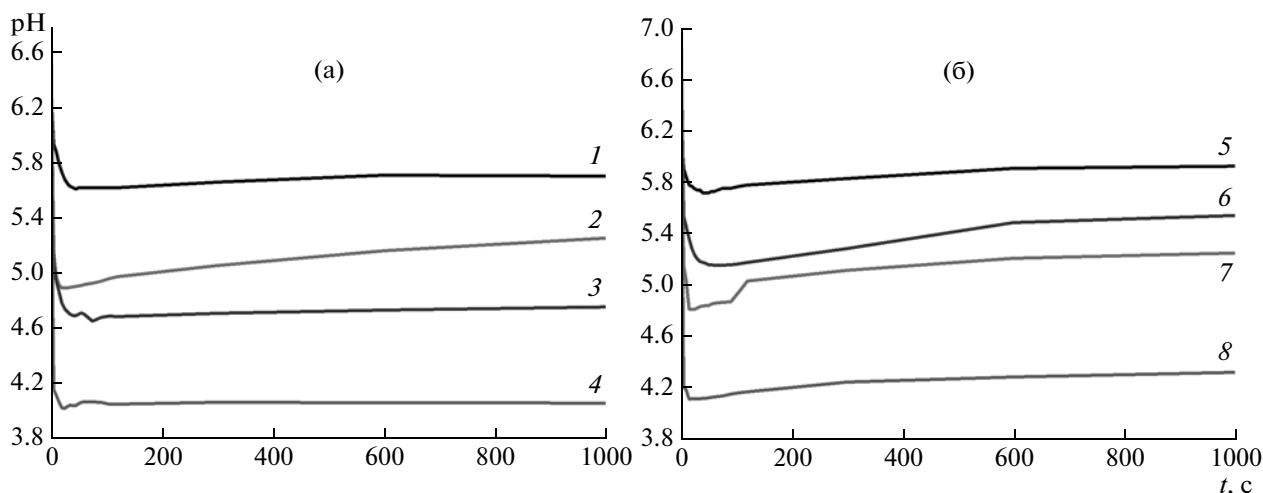


Рис. 1. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий во времени для а: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(асас), 3 – Силохром С-120 + Ni(АУЭ), 4 – Силохром С-120 + Ni(МЭ); б: 5 – Силипор 200, 6 – Силипор 200 + Ni(АУЭ), 7 – Силипор 200 + Ni(асас), 8 – Силипор 200 + Ni(МЭ).

основе сорбентов со слоями ацетилацетоната никеля, никель-малонового и ацетоуксусного эфиров при анализе кривых изменения значений pH водной суспензии исследуемых образцов во времени (рис. 1).

Определяющим фактором при изменении pH среды в первоначальный момент времени является процесс взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и ее диссоциация по основному или кислотному типу в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает на поверхности. Уменьшение значений pH суспензий в первые секунды свидетельствует о присутствии на поверхности исходных и модифицированных сорбентов кислотных центров Льюиса, на которых вода сорбируется по кислотному механизму. При суспензировании протоны переходят в раствор, понижая значения pH. Дальнейшее увеличение pH среды до установления адсорбционно-электрохимического равновесия связано с

преобладанием протонодонорных и протоноакцепторных центров на рассматриваемых поверхностях.

Для Силохрома С-120 и Силипора 200, основным компонентом которых является SiO_2 , адсорбционно-десорбционное равновесие достигается за 500 с и установившееся значение pH указывает на слабокислое состояние поверхности (рис. 1 а, б) рассматриваемых образцов.

Химическое модифицирование этих сорбентов хелатами металлов обуславливает существенное изменение кислотно-основных свойств поверхности. Нанесение на поверхность исследуемых силикагелей ацетилацетоната никеля и никель-ацетоуксусного эфира приводит к общему уменьшению кислотности поверхности. Наиболее выраженными кислотными свойствами обладают сорбенты с привитыми слоями никель-малонового эфира: разница с исходными силикагелями составляет 1.4–1.6 вод. ед. pH (табл. 2).

Таблица 2. Кислотно-основные параметры исследуемых сорбентов

Сорбент	pH ₀	pH ₁₀	pH ₆₀	pH ₁₂₀	pH _{иис}	H ₀
Силохром С-120	6.3	5.9	5.6	5.6	5.7	6.5
Силохром С-120 + Ni(асас)	6.7	5.0	4.9	4.9	5.3	9.3
Силохром С-120 + Ni(АУЭ)	6.2	4.9	4.7	4.7	4.8	8.9
Силохром С-120 + Ni(МЭ)	6.2	4.1	4.0	4.0	4.1	7.2
Силипор 200	6.2	5.8	5.7	5.8	5.9	6.5
Силипор 200 + Ni(асас)	6.8	5.0	4.8	4.9	5.1	5.8
Силипор 200 + Ni(АУЭ)	6.8	5.5	5.2	5.2	5.6	7.8
Силипор 200 + Ni(МЭ)	6.8	4.2	4.1	4.2	4.3	8.8

Обозначения: pH₁₀, pH₆₀, pH₁₂₀ – значения pH после 10, 60 и 120 с контакта образца с водой; pH_{иис} – pH изоионного состояния; H₀ – функция кислотности Гаммета, определена из спектров распределения центров адсорбции.

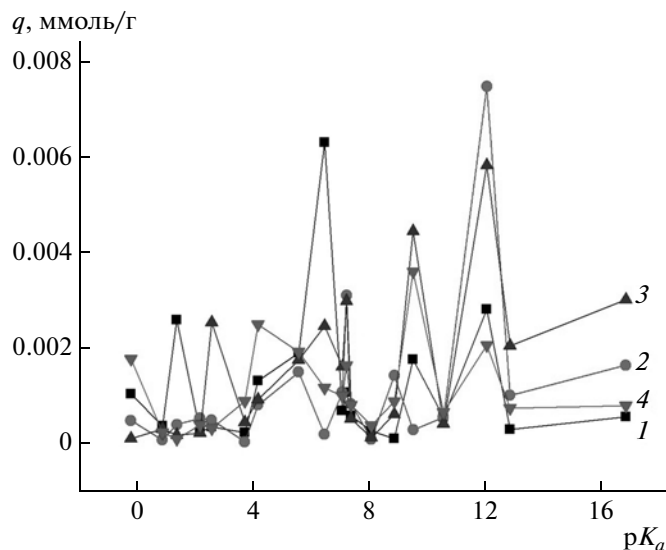


Рис. 2. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + Ni(асас), 3 – Силохром С-120 + Ni(АУЭ), 4 – Силохром С-120 + Ni(МЭ).

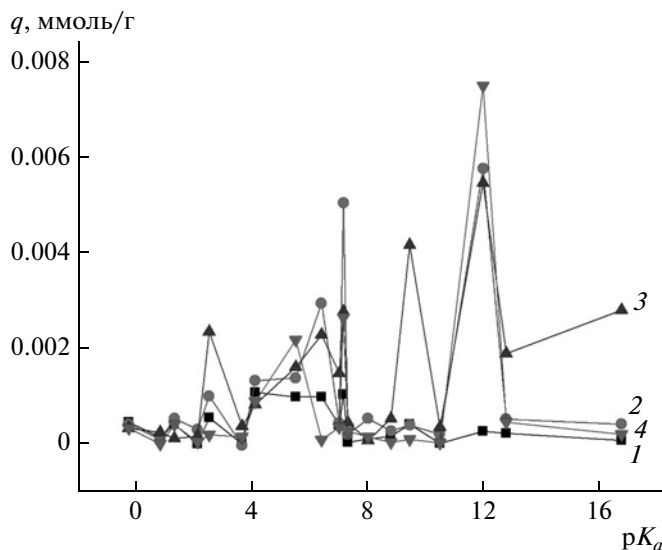


Рис. 3. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силипор 200, 2 – Силипор 200 + Ni(асас), 3 – Силипор 200 + Ni(АУЭ), 4 – Силипор 200 + Ni(МЭ).

Однако кинетический вариант метода рН-метрии, несмотря на его информативность, позволяет оценить изменение средней кислотности поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). Наиболее достоверную информацию о реальной ситуации на поверхности твердого тела дает распределение активных центров в широком энергетическом интервале с шагом 0.5–1.0 единицы контролируемого параметра, что позволяет констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции [10].

На рис. 2, 3 представлены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) индикаторов Гаммета на поверхности исследуемых сорбентов в водной среде.

Слева от точки нейтральности ($pK_a = 7$) находятся кислотные центры, на которых адсорбируются индикаторы-основания с $pK_{a_{ind}} < 7$. Справа – центры-основания, на которых происходит адсорбция индикаторов-кислот ($pK_{a_{ind}} > 7$). В точке с $pK_{a_{ind}} = 7$ и центры и молекулы адсорбата в равной мере обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Анализ полученных спектров РЦА свидетельствует о том, что на поверхности Силохрома С-120 преобладают кислотные ($pK_a = 1.3$ и 6.4) и основные центры Бренстеда ($pK_a = 12$). Для Силипора 200 свойства поверхности определяются наличием интенсивных полос в кислотной ($pK_a =$

$= 4.1$) и нейтральной области Бренстеда при $pK_a = = 6.4–7.15$.

При нанесении на поверхность исследуемых сорбентов хелатов металлов наблюдается непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности (q_{pK_a}). Координация молекул воды апротонными центрами Льюиса приводит к образованию вторичных центров Бренстеда основного и кислотного 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. При модифицировании силикагелей ацетилацетонатом никеля уменьшается число Льюисовских основных центров адсорбции и заметно увеличивается количество нейтральных и основных ($pK_a = 12$) центров Бренстеда. Для сорбентов со слоями никель-ацетоуксусного эфира возрастает число активных центров поверхности. Особенно это изменение заметно для протоноакцепторных ($pK_a = 2.5$) и протонодонорных ($pK_a = 9.45–12$) центров, характеризующих кислоты и основания Бренстеда соответственно, а также для кислотных центров Льюиса ($pK_a = 16.8$). В связи с этим для этих сорбентов можно ожидать проявление хроматографических свойств по отношению к ароматическим и алифатическим углеводородам, азот- и кислородсодержащим органическим соединениям. Силипор 200 и Силохром С-120 с привитыми слоями малонового эфира обладают кислотными центрами средней силы и сильными основными центрами

Бренстеда, поэтому должны проявлять селективно сорбционные свойства в отношении спиртов, альдегидов, кетонов, аминов и нитросоединений.

Нанесение никель-малонового и ацетоуксусного эфиров на Силохром С-120 вызывает появление в спектре РЦА полосы при $pK_a = 16.8$, что свидетельствует о наличии кислотных центров Льюиса. Исходя из теоретических представлений о структуре исследуемых комплексов, можно предположить, что за появление указанной полосы ответственны атомы кислорода сложноэфирных группировок хелата. Дополнительно это подтверждается тем, что интенсивность полосы при $pK_a = 16.8$ изменяется при переходе от ацетилацетоната никеля к никель-малоновому эфиру. Изложенные выше предположения подтверждаются результатами наших исследований, приведенных в [11].

Данная методика позволяет оценить суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду и выразить ее через бренстедовскую кислотность. Увеличение в спектре основных центров свидетельствует об усилении электроноакцепторных, а уменьшение их содержания — о возрастании электронодонорных свойств.

Так, Силохром С-120 со слоями ацетилацетоната никеля характеризуется выраженными электроноакцепторными свойствами, а никель-малоновый эфир — электронодонорными.

Для всех сорбентов в области нейтральности проявляется полоса с $pK_a \sim 7$, при этом интенсивность ее примерно одинакова. Под действием молекул сорбата, обладающих поляризующей способностью, при повышении температуры, возможно смещение установившегося равновесия в сторону проявления центрами адсорбции протонно-донорных или протонно-акцепторных свойств.

Таким образом, с помощью рН-метрии и индикаторного метода Гаммета изучены кислотно-основные свойства и установлено изменение состава донорно-акцепторных центров поверхности силикагелей до и после модифицирования.

Характер влияния хелатов на данные характеристики определяется природой металла и лиганда в структуре комплекса, при этом на степень проявления сорбентом кислотных или основных свойств также оказывают влияние структурно-сорбционные свойства носителя. Полученные сведения о природе поверхности сорбентов позволяют расширить представления о механизме хроматографического удерживания и разделения, а также возможности целенаправленного выбора сорбентов для газовой хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
2. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 156 с.
4. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
6. Способ получения сорбента: пат. Рос. Федерация, 2384363 / Гавриленко М.А, Малышева Ж.В., Кузьмина А.Г.; заявитель и патентообладатель Томский госуниверситет, опубл. 20.03.2010, Бюл. № 8. 6 с.
7. Hitendra N. Karade, Manisha Sathe and M.P. Kaushik // Molecules. 2007. № 12. P. 1341.
8. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
9. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 56.
10. Нечипоренко А.П. // Изв. СПбГУНиПТ. 2007. С. 60.
11. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 4. P. 567.