

УДК 544.723.213:543.544-414.6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛОХРОМА С-120 С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2014 г.

Синтезированы сорбенты на основе силикагеля Силохром С-120 с привитыми слоями ацетилацетонатов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} . 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. Определены параметры хроматографического удерживания тестовых соединений, проведена оценка полярности и селективности исследуемых сорбентов. Показано, что при модифицировании Силохрома С-120 внутрикомплексными соединениями ацетилацетона происходит увеличение кислотности поверхности, что приводит к изменению в проявлении различных видов межмолекулярных взаимодействий.

DOI: 10.7868/S0002337X15050127

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из новых направлений исследований в области хелатсодержащих хроматографических материалов является изучение сорбентов с химически привитыми поверхностными слоями. Вследствие возможности варьирования состава привитых комплексов, а также регулирования природы взаимодействий сорбат–сорбент такие слои хелатов пригодны для концентрирования и аналитического разделения широкого круга веществ, в том числе обладающих избирательностью не только к конкретному классу соединений, но и к отдельному веществу [1, 2]. В связи с этим проблема синтеза и исследования хелатсодержащих материалов является актуальной.

Для прогнозирования физико-химических и аналитических свойств сорбентов необходимо установление количественных корреляций на основе данных, характеризующих свойства исследуемых материалов [3]. Одним из важных этапов изучения физико-химических закономерностей является определение кислотно-основных свойств, которые имеют первостепенное значение для характеристики любого привитого поверхностного соединения, а также связанных с ними ионообменных и комплексообразующих процессов [4].

Согласно современным исследованиям, поверхность адсорбентов представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа [5]. Их сила и концентрация зависят от модифицирующих добавок, условий синтеза, содержания примесей, других факторов и определяют реакционную и сорбци-

онную способность поверхности, механизм хроматографического удерживания и разделения.

Цель работы — синтезировать хелатсодержащие сорбенты; методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета изучить изменение распределения донорно-акцепторных центров на поверхности Силохрома С-120 в процессе модифицирования хелатами переходных металлов: ацетилацетонатами меди, никеля, кобальта; установить взаимосвязь между кислотно-основным состоянием поверхности и характеристиками хроматографического удерживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатсодержащие газохроматографические материалы получали на основе силикагеля марки Силохром С-120, характеризующегося механической, термической и химической стабильностью. Сорбенты готовили методом последовательной сборки через стадию хлорирования силикагеля с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена при комнатной температуре. В качестве лиганда-модификатора использовали ацетилацетон (асас), при этом для проведения химической реакции на поверхности сорбента синтезировали его натриевую соль. На стадии введения лиганда полученную соль растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя. На заключительном этапе модифицированный силикагель обрабатывали этанольным раствором

хлоридов меди, никеля, кобальта [6]. Для подтверждения строения хелатов и исследования морфологии поверхности использовали методы ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии [7].

Оценку параметров площади удельной поверхности и пористости сорбентов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II с применением объемного варианта сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200°C в течение 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности, и методом адсорбции индикаторов Гаммета, использующимся для регистрации и дифференциации кислотно-основных центров поверхности. Изменение рН суспензии адсорбента в бидистиллированной воде с момента образования до достижения электрохимического равновесия регистрировали по показаниям рН-метра “Мультигест ИПЛ-11” со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601. 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 льюисовских основных или кислотных центров на поверхности. Изменение содержания донорно-акцепторных центров до и после модифицирования Силохрома С-120 определяли индикаторным методом с использованием кислотно-основных индикаторов Гаммета спектрофотометрически в видимой области спектра. Перечень используемых индикаторов и их характеристики 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 определяли оптические плотности D_1 после установления адсорбционного равновесия и отделения раствора от осадка декантированием. 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). Количество центров данной кислотной силы (q , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора q_{pK_a} , рассчитывали по формуле:

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

Таблица 1. Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_a	λ_{max} , нм
О-Нитроанилин	−0.29	410
Кристаллический фиолетовый	+0.80	580
Бриллиантовый зеленый	+1.30	610
м-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
п-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 О	+12.0	440
Индигокармин	+12.8	610
м-Динитробензол	+16.8	315

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 [8].

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 $\Delta q_{pK_a} = \pm 0.40\%$ [9].

Хроматографические исследования полученных сорбентов проводили на газовом хроматографе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали стеклянные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) — 30 см³/мин.

Таблица 2. Структурные характеристики исследуемых сорбентов (относительная погрешность $\Delta \pm 10\%$)

Сорбент	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Силохром С-120	112	1	37
Силохром С-120 + Ni(асас)	93	1	33
Силохром С-120 + Co(асас)	84	0.96	32
Силохром С-120 + Cu(асас)	83	0.86	34

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные показали, что модифицирование поверхности Силохрома С-120 хелатами металлов приводит к уменьшению площади удельной поверхности и пористости, что связано с удерживанием комплексов краями крупных пор и закрытием мелких вследствие заполнения хелатом (табл. 2).

На рис. 1 представлены кривые изменения рН водных суспензий во времени исходного и модифицированного ацетилацетонатами никеля, кобальта и меди Силохрома С-120. Расположение кривых свидетельствует о разном кислотно-основном состоянии поверхности изучаемых образцов. Поверхность Силохрома С-120, основным компонентом которого является SiO₂, представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Льюисовский кислотный центр — это вакантный уровень атома Si, способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и спо-

собны вступать в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы. Кислоты и основания Бренстеда на поверхности Силохрома С-120 представлены гидроксильными группами, а также депротонированными молекулами воды, связанными с основными или кислотными центрами Льюиса соответственно по кислотному $=Si^{\delta-}...H-OH$ или основному $=Si^{\delta+}...OH_2$ механизмам [10].

В первоначальный момент времени определяющим фактором при изменении рН среды является процесс взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и ее диссоциации по основному или кислотному типу. Уменьшение значений рН суспензий в первые секунды свидетельствует о присутствии на поверхности исходных и модифицированных сорбентов кислотных центров Льюиса, на которых вода сорбируется по кислотному механизму. Дальнейшее увеличение рН среды до установления адсорбционно-электрохимического равновесия связано с преобладанием протонодонорных и протоноакцепторных центров на рассматриваемых поверхностях. Для Силохрома С-120 адсорбционно-десорбционное равновесие достигается за 500 с, и установившееся значение рН указывает на слабокислое состояние поверхности. Химическое модифицирование поверхности ацетилацетонатами металлов приводит к существенному уменьшению кислотности. Представленные в табл. 3 значения рН через 10, 60, 120 с после контакта образцов с водой говорят об усилении льюисовской кислотности в ряду Силохром С-120 < Силохром С-120 + Ni(асас) < Силохром С-120 + Co(асас) < Силохром С-120 + Cu(асас). Наиболее выраженными кислотными свойствами обладает силикагель с привитыми слоями ацетилацетоната меди: разница с исходным сорбентом составляет 1.4 ед. рН.

По результатам рН-метрии судили об интегральной кислотности поверхности, о преобладании на поверхности исследуемых в работе образцов кислотных центров. Для определения их природы, силы и концентрации применяли метод адсорбции индикаторов Гаммета со значениями pK_a в интервале $-0.29...+16.8$.

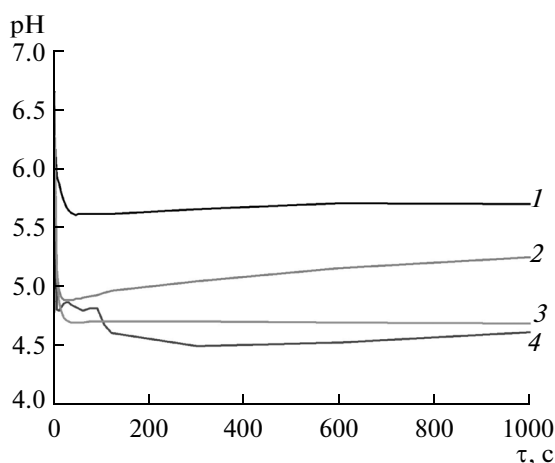


Рис. 1. Кинетические кривые изменения рН водных суспензий: 1 — Силохром С-120, 2 — Силохром С-120 + ацетилацетонат никеля, 3 — Силохром С-120 + ацетилацетонат кобальта, 4 — Силохром С-120 + ацетилацетонат меди.

Таблица 3. 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(асac)	6.7	5.0	4.9	4.9	5.3	9.3
Силохром С-120 + Co(асac)	6.4	4.8	4.7	4.7	4.7	8.9
Силохром С-120 + Cu(асac)	6.2	4.5	4.8	4.6	4.8	10.6

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

На рис. 2 представлены кривые распределения центров адсорбции на поверхности изучаемых сорбентов в водной среде. Видно, что распределение кислотно-основных центров носит неоднородный характер и проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK_a. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды в соответствии с его значением pK_a.

Значению pK_a, равному 7, соответствуют центры нейтрального характера. Увеличение значений pK_a отвечает повышению донорных свойств атомов на поверхности сорбента (адсорбция индикаторов-кислот), уменьшение — акцепторных (адсорбция индикаторов-оснований) [11].

Анализ полученных спектров распределения центров адсорбции свидетельствует о том, что на поверхности Силохрома С-120 преобладают кислотные (pK_a 1.3 и 6.4) и основные (pK_a = 12) центры Бренстеда. При модифицировании исходного сорбента ацетилацетонатами металлов наблюдается непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров на поверхности (q_{pK_a}). Атомы металла ацетилацетонатных комплексов выступают в качестве кислотных центров Льюиса, о чем свидетельствует появление в спектре распределения центров адсорбции соответствующих полос при pK_a = 16.8, интенсивность которых возрастает в ряду Ni²⁺ — Co²⁺ — Cu²⁺.

Координация молекул воды апротонными центрами Льюиса приводит к образованию вторичных центров Бренстеда основного и кислотного характера. Нанесение на поверхность Силохрома С-120 ацетилацетоната никеля способствует уменьшению числа льюисовских основных центров адсорбции и заметному увеличению количества нейтральных и основных (pK_a = 12) центров Бренстеда, что согласуется с кривыми изменения pH. Для сорбента со слоями ацетилацето-

ната кобальта характер поверхности определяется наличием протоноакцепторных (pK_a = 5.5–6.4) и протонодонорных (pK_a = 9.45–12) центров Бренстеда. Силикагель, модифицированный ацетилацетонатом меди, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, обусловленные наличием центров адсорбции Льюиса в области pK_a = 16.8.

Для всех сорбентов в области нейтральности проявляется полоса с pK_a ~ 7. Центры адсорбции в этой области характеризуются тем, что не будут оказывать влияния на полярность сорбентов в отношении сорбатов нейтрального характера [12]. Под действием молекул адсорбата, обладающих поляризующей способностью, при повышении температуры возможно смещение установившегося равновесия в сторону проявления центрами адсорбции протонодонорных или протоноакцепторных свойств.

Сопоставление данных по кислотно-основным свойствам и распределению центров адсорбции с данными хроматографии по удерживанию тестовых соединений, характеризующих различ-

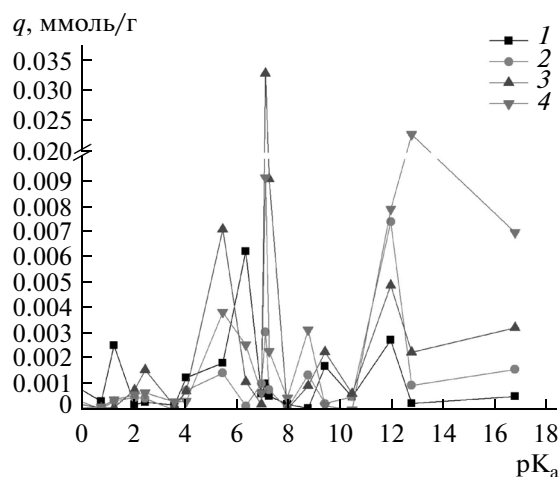
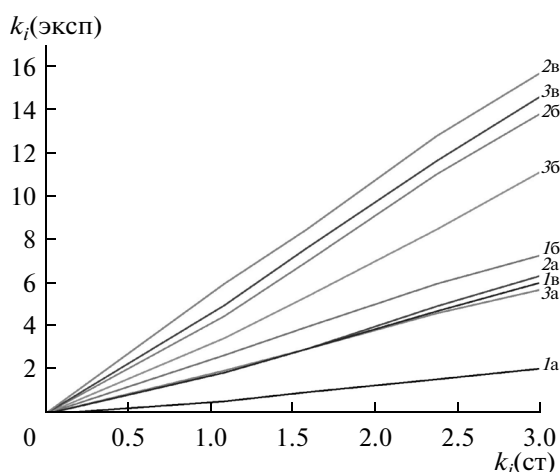


Рис. 2. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 — Силохром С-120, 2 — Силохром С-120 + ацетилацетонат никеля, 3 — Силохром С-120 + ацетилацетонат кобальта, 4 — Силохром С-120 + ацетилацетонат меди.

Таблица 4. Индексы удерживания Ковача (RI) и коэффициенты полярности Роршайдера X , Y , U , Z тестовых веществ на исследуемых сорбентах при 150°C

Сорбент	Бензол		Бутанон-2		Нитропропан		Этанол		Σ
	RI	X	RI	Z	RI	U	RI	Y	
Силохром С-120	641	0.80	1013	5.37	1118	7.60	862	5.66	19.43
Силохром С-120 + Ni(аас)	611	0.50	950	4.74	1123	7.70	836	5.10	18.04
Силохром С-120 + Co(аас)	711	1.50	1027	5.51	1144	7.86	906	5.48	20.35
Силохром С-120 + Cu(аас)	757	1.96	1117	6.41	1194	8.36	946	5.88	22.61

ные виды межмолекулярных взаимодействий [13], свидетельствует о том, что для Силохрома С-120, модифицированного ацетилацетонатами, с увеличением кислотности возрастают параметры удерживания ароматических углеводородов в ряду Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} (табл. 4). Удерживание бутанона-2 и нитропропана обусловлено донорно-акцепторным комплексообразованием. В этом случае сорбенты выступают в качестве акцепторов электронов, а кетоны и нитросоединения — как доноры. Адсорбция бутанона-2 и нитропропана указывает на наличие и силу кислотных центров Льюиса. При этом для Силохрома С-120 со слоями ацетилацетоната меди прочность связи металл–нитропропан существенно больше по сравнению с другими сорбентами, что доказывается данными метода Гаммета и хроматографического анализа. Уменьшение значений рН и увеличение подвижности протона на модифицированном Силохроме С-120 приводит к значительному удерживанию этанола, характеризующего способность сорбента к образованию водородной связи.

**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов емкости алканов (а), аренов (б), спиртов (в) на Силохроме С-120, модифицированном ацетилацетонатами никеля (1), кобальта (2), меди (3).

Одним из основополагающих факторов при выборе сорбента является хроматографическая полярность, оценку которой проводили по индексам удерживания Ковача и коэффициентам полярности Роршайдера относительно Карбопака В по стандартным соединениям, каждое из которых характеризует тот или иной тип специфических межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент. Кроме того, использовали индекс суммарной полярности, определяемый как сумма коэффициентов X , Y , U , Z . Наличие ацетилацетонатных комплексов обуславливает изменение хроматографической полярности ко всем тестовым веществам, но химическая природа комплекса определяет индивидуальный характер поведения сорбента по отношению к тому или иному соединению. В частности, для сорбента с привитыми слоями ацетилацетоната никеля уменьшается вклад донорных взаимодействий (Y , Z) и π -комплексообразования (X), а также наблюдается существенное увеличение ориентационных взаимодействий с нитропропаном (U). Сорбент, модифицированный ацетилацетонатом кобальта, обладает повышенной способностью к донорно-акцепторному (U , Z), π - π -взаимодействию (X), образованию водородных связей с электроакцепторами (Y). Характерной особенностью для всех сорбентов является значительное удерживание спиртов за счет образования водородных связей между атомами кислорода лиганда и гидроксильными группами данных сорбатов. Следует отметить также наибольшую суммарную полярность Силохрома С-120, модифицированного ацетилацетонатом меди, при этом наибольшее значение коэффициента Роршайдера принадлежит нитропропану.

Для изучаемых хроматографических материалов проведена оценка селективности по отношению к гомологическим рядам n -алканов (C_5 – C_9), ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, m -ксилол, мезитилен), алифатических спиртов (C_1 – C_4) при температуре 150°C с использованием линейных зависимостей коэффициента емкости хелатсодержащих сорбентов $k_i(\text{эксп})$ от такой же характеристики с немодифи-

цированным Силохромом С-120, принятой в качестве стандартной $k_d(\text{ст})$ (рис. 3). Наибольшая селективность разделения между классами органических соединений достигается на колонках с максимальным расстоянием между корреляционными зависимостями коэффициентов емкости, что подтверждено выводами регрессионного анализа [14]. Сравнение угловых коэффициентов позволяет сделать вывод о том, что наилучшей разделительной способностью по отношению к спиртам и ароматическим углеводородам обладают сорбенты со слоями ацетилацетоната кобальта и меди. При этом все полученные сорбенты перспективны для разделения смесей углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Показано, что 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.

Определены характеристики удерживания тестовых соединений, проведена оценка полярности и селективности исследуемых сорбентов. При модифицировании Силохрома С-120 внутрикомплексными соединениями ацетилацетона и Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} происходит увеличение кислотности поверхности, что приводит к изменению в проявлении различных видов межмолекулярных взаимодействий.

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. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 589 с.
2. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Химия, 1986. 248 с.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 156 с.
5. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
6. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 567–572.
7. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
8. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. 284 с.
9. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. Исследование кислотно-основных свойств поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 8. С. 1–5.
10. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // ЮУрГУ. 2008. № 7. С. 65–67.
11. Нечипоренко А.П. Современные спектральные методы анализа, используемые в пищевой промышленности // Изв. СПбГУ НиПТ. 2007. С. 60–65.
12. Слижов Ю.Г., Минакова Т.С., Матвеева Т.Н. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 3. С. 534–538.
13. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. 440 с.
14. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.З. Хемометрика. Л.: Химия, 1989. 296 с.