

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УДК 541.183

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu(II) С АМИНОГРУППАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

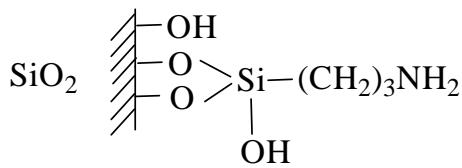
© 2003 Ю. В. Холин, И. В. Христенко

Охарактеризованы состав и термодинамическая устойчивость комплексов Cu(II) с алифатическими аминами, привитыми на поверхность кремнезема. Рассмотрено образование комплексов различного стехиометрического состава с учетом прочного связывания и свободной миграции противоионов. Выявлено, что при повышении температуры растет степень образования комплексов с эквимолярным содержанием металла и привитых аминов.

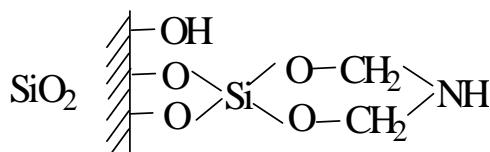
Среди гибридных органо-минеральных материалов особая роль принадлежит аморфным кремнеземам, химически модифицированным алифатическими аминами. Их выпуск наложен в промышленном масштабе, эти материалы не только сами широко применяются, но и зачастую являются исходными для создания новых сорбентов, катализаторов, неподвижных фаз для хроматографии. Наконец, аминокремнеземы стали излюбленным объектом для исследования общих особенностей строения поверхности и реакционной способности функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезема. Ограниченные возможности физических методов в исследовании свойств модифицированных поверхностей (по сравнению с изучением кристаллических веществ и реагентов в растворах) обусловили повышенную роль количественного физико-химического анализа, позволяющего по зависимостям «состав – свойство» определять стехиометрический состав и термодинамические характеристики продуктов реакций с участием привитых реагентов. К последним достижениям в этой области относятся детальное описание биографической энергетической неоднородности аминокремнеземов и определение термодинамических характеристик протолитических равновесий с участием закрепленных аминогрупп. Гораздо меньше сведений о процессах комплексообразования на поверхности, изучавшихся лишь при одной температуре и без варьирования ионной силы растворов. Между тем, ионы металлов, способные образовывать прочные комплексные соединения с поверхностными группами, перспективны как зонды, способные прояснить детали строения поверхности модифицированных кремнеземов, состояние противоионов у поверхностных центров и влияние температуры на состояние приповерхностного слоя. В настоящей работе предпринята попытка по данным КФХА охарактеризовать состав и термодинамическую устойчивость комплексов Cu(II) с алифатическими аминами, привитыми на поверхность кремнезема, построить модель равновесий в приповерхностном слое и выявить влияние температуры на их состояние.

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты. Аминокремнезем I получен химической модификацией н-пропиламином силикагеля Chemapol L 5/40 (Lachema, Chezh Republic, удельная поверхность $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, диаметр частиц 40 – 100 мкм, средний диаметр пор 5 – 10 нм).



Аминокремнезем I



Аминокремнезем II

Аминокремнезем II получен химической модификацией диэтиламином макропористого силохрома (Завод люминофоров, Ставрополь, Россия, удельная поверхность $120 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, размер частиц 0.1 мм, средний диаметр пор около 200 нм):

Синтез сорбентов по методике [1] и их характеристика выполнены проф. В. Н. Зайцевым (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко). Удельные концентрации привитых аминогрупп, найденные по данным элементного анализа (C, N) и pH-метрического титрования, составили $0.68 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.46 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ для аминокремнеземов I и II соответственно. Результаты полтермического исследования протолитических свойств аминокремнеземов описаны в работе [2]. Равновесия протонизации привитых функциональных групп (Q)



где A^- – противоионы, прочно связываемые заряженными центрами поверхности, охарактеризованы термодинамическими константами равновесия σ_{H}^T . Оценки $\lg \sigma_{\text{H}}^T$ составляли при 298 К, в зависимости от использованного фонового электролита, 7.2-7.4 для аминокремнезема I и 7.7-8.2 для аминокремнезема II и увеличивались с ростом температуры. Протонизация аминогрупп дополняется реакцией их гомосопряжения, учитывающей взаимное влияние привитых реагентов.

Использовали реактивы NaNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HCl квалификации «чда» и дважды перегнанную воду.

Методика эксперимента. Точные навески сорбентов (~0.1 г) суспендировали в 25 мл водных растворов NaNO_3 , подкисляли 3-5 мл раствора соляной кислоты (0.005 моль/ л), измеряли pH супензий ($\text{pH} \approx 5$) и добавляли точные объемы 0.001 моль/ л раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В растворах поддерживалась постоянная ионная сила 0.1–1 моль/ л. Супензии непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки и при заданных температурах в интервале 20–50 °C (поддерживались с погрешностью $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) регистрировали pH и pCu растворов, для чего использовали цепи с переносом, включавшие стеклянный электрод с водородной функцией ЭСЛ 43-07 или Cu(II)-селективные электроды Сгурт 29-17 или производства НПО "Исари" (г. Тбилиси), хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1 МЗ и солевой мостик, заполненный насыщенным раствором хлорида калия в агар-агаре. Градуировку pH-метрических цепей проводили по стандартным буферным растворам, внося при необходимости поправки на отклонение температуры от 298 K; pCu-метрические цепи градуировали по растворам $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентраций ($4.9 \cdot 10^{-4}$ - $1.63 \cdot 10^{-5}$) моль/ л и ионной силе такой же, как в исследуемых растворах (тем самым обеспечивалось измерение концентраций Cu(II)). Время достижения системами стационарного состояния составляло, в зависимости от количества вещества реагентов и температуры, 5-40 мин. По измеренным pH с использованием коэффициентов активностей ионов H^+ , заимствованных из работы [3], находили равновесные концентрации ионов H^+ . Случайная погрешность измерения pH в состоянии равновесия не превышала ± 0.015 , а pCu – ± 0.04 .

В отдельных случаях, чтобы проверить правильность ионометрического определения $[\text{Cu}^{2+}]$ и расчета адсорбции Cu(II) по разности начального и равновесного количеств вещества ионов металла в растворе, вымывали сорбированную Cu(II), обрабатывая сорбенты раствором 0.1 моль·л⁻¹ HCl, и определяли Cu(II) спектрофотометрически с 4-(2-пиридил)азорезорцином [4]. Различие между величинами адсорбции, найденными независимыми методами, не превышало 10%, что подтверждает применимость описанной выше методики.

Моделирование равновесий комплексообразования

Для обработки первичных экспериментальных данных использовали модель химических реакций [5], в которой подбирали наборы реакций, учет которых обеспечивает адекватное описание кривых титрования. Для каждой из испытуемых моделей константы равновесия находили по программе CLINP 2.1 [6] как оценки, минимизирующие критериальную функцию

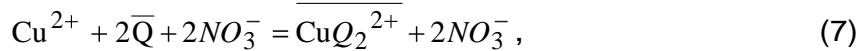
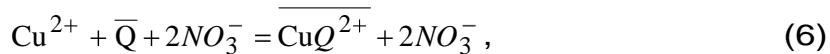
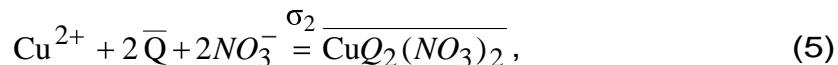
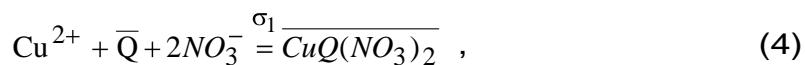
$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2 , \quad (2)$$

где k – номер экспериментальной точки, N – их число, $\Delta_k = p\text{Cu}^{\text{выч}} - p\text{Cu}^{\text{эксп}}$ – невязка между вычисленной и измеренной характеристиками равновесной системы; w_k – статистический вес k -того измерения, $w_k = 1/\sigma_{p\text{Cu}}^2$, где $\sigma_{p\text{Cu}}$ – среднее квадратическое отклонение изменение $p\text{Cu}$ (в настоящей работе принимали $\sigma = 0.10$). Модель считали адекватной эксперименту, если выполнялось неравенство

$$\chi_{\text{эксп}}^2 < \chi_f^2(0.05) , \quad (3)$$

где $\chi_f^2(0.05)$ – 5%-ная точка распределения χ^2 для f степеней свободы ($f = N - z$, z – число подгоночных параметров модели).

Строя модель комплексообразования, предполагали возможность протекания на поверхности сорбентов, помимо реакций протонизации и гомосопряжения привитых аминов, реакций



учитывающих образование комплексов различного стехиометрического состава, прочное связывание или свободную миграцию противоионов.

Адекватное описание данных $p\text{Cu}$ -метрического титрования достигнуто в моделях, учитывающих прочную фиксацию противоионов у заряженных центров поверхности и образование закрепленных комплексов с соотношением $\text{Cu} : Q = 1 : 2$; комплексы эквимолярного состава оказались либо минорными, либо вовсе избыточными химическими формами. Модели, допускающие свободную миграцию противоионов в приповерхностном слое, приводили к таким же выводам о составе закрепленных комплексов при статистически неизначимом отличии качества описания эксперимента. Поскольку для описания протолитических равновесий на поверхности аминокремнезема эти модели были признаны неудовлетворительными [2], в качестве результата моделирования приняты модели с прочной фиксацией противоионов. Рассчитанные значения параметров равновесий приведены в табл. 1.

С использованием метода Питцера [7, 8] аппроксимацией концентрационных констант равновесия к $I = 0$ определены термодинамические константы равновесия гетерогенных реакций комплексообразования (табл. 1). Судя по температурной зависимости $\lg \sigma_2$, для аминокремнезема I значение $\Delta_r H^0$ процесса образования закрепленных комплексов состава $\text{CuQ}_2(\text{NO}_3)_2$ близко к нулю, да и для аминокремнезема II, при всей бедности данных, этот вывод представляется также наиболее вероятным. Влияние температуры на процесс комплексообразования проявляется в изменении соотношения продуктов реакции $\text{Cu}(\text{II})$ с привитыми аминами: с повышением температуры растет степень образования комплексов с эквимолярным содержанием металла и лиганда, т.е. реакция образования комплексов состава $\text{CuQ}(\text{NO}_3)_2$ является эндотермической. Интересно, что для образования в водных растворах комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, согласно калориметрическим данным [9], $\Delta_r H_{308}^0$ равны -20.9 и -43.6 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. Различие $\Delta_r H^0$ реакций в растворе и на поверхности мы склонны приписывать действию тех же факторов, которые обусловливают сильно эндотермический характер протонизации закрепленных аминов: замещение молекул воды аминогруппами в координационной сфере иона Cu^{2+} – процесс экзотермический, тогда как частичная дегидратация противоионов, происходящая при их переходе из объема раствора в приповерхностный слой, требует затрат энергии.

Выход об образовании на поверхности при повышении температуры от 20-30 до 40-50 °С комплексов Cu(II) с аминами эквимолярного состава согласуется с данными электронной спектроскопии: наблюдается смещение максимума полосы поглощения за-крепленных комплексов от 660-670 нм к 680-700 нм [6].

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости аминокомплексов Cu(II) на поверхности аминокремнеземов^{*}

I, моль/ л	293 K		303 K		313 K	
	lg σ ₂	lg σ ₁	lg σ ₂	lg σ ₁	lg σ ₂	
0.10	11.22	~6 (1)	11.12	5.71	10.98	
0.25		~5.5 (0.7)	9.97	5.12	9.90	
0.50	9.17	~5 (1)	9.18	4.50	8.80	
0.67	8.98					
0.75		~4 (1)	8.70	4.27	8.39	
0.83	8.42					
1.00		~4 (1)	8.45	4.25	8.25	
I→0**	12.7 (0.4)		12.72	6.93	12.76	

I, моль/ л	293 K		303 K		313 K		323 K	
	lg σ ₂	lg σ ₁	lg σ ₂	lg σ ₁	lg σ ₂	lg σ ₁	lg σ ₂	
0.10	10.28	-	10.98	7.04	12.28	-	12.16	
0.50	10.31	5.6 (0.3)	11.12	-	13.62	-	9.05	
0.75	10.17	-	12.79	6.40	-	6.46	-	
1.00	13.11	-	13.57	7.17	-	-	12.63	
I→0**	~12 (1)		~12 (0.8)					

* Средние квадратические отклонения параметров указаны (в скобках) лишь в тех случаях, когда они превышали 0.15.

** Оценка термодинамической константы равновесия по методу Питцера.

Литература

- Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Том 1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. Харьков: Фолио, 1997. 240 с.
- Kholin Yu., Myerniy S., Shabaeva Yu., Khristenko I., Samoteikin A., Sumskaya N. Ads. Sci. Technol. 2003. V.21. №.1 P.53-66.
- Комарь Н.П. Химическая метрология. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. Харьков: Вища школа, 1983. 208 с.
- Иванов В.М. Аналитические реагенты. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. Москва: Наука, 1982. 229 с.
- Холин Ю.В. Функционализированные материалы. Том 2. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразования кремнеземов. Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. Харьков: Око, 1997. 138 с.
- Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио. 2000. 288с.
- Pitzer K.S. J. Phys. Chem. 1973. V.77. №. 2. P. 268-277.
- Pitzer K.S. Mayorga G.J. J.Phys.Chem. 1973. V.77. №. 19. P. 2300-2308.
- Васильев В.П., Бородин В.А. Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. №1. С. 259-264.

Поступила в редакцию 17 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). Yu. V. Kholin, I.V.Khristenko. Complexation of Cu(II) with amino groupes on the surface of modified silicas

The composition and thermodynamic stability of complexes Cu(II) with aliphatic amines grafted on silica surface have been characterized. It was found that complexes of different stoichiometric compositions are formed on the surface. Increasing temperature gives rise to increasing the formation degree of complexes with equimolar ratio of metal ions to grafted amines.