

УДК 543.544:681.3

СРАВНЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ АМИНОГРУППАМИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ pH

А. Б. Тессман, А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко

(кафедра аналитической химии; e-mail: PavelN@analyt.chem.msu.ru)

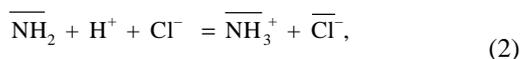
Проведено кислотно-основное потенциометрическое титрование кремнеземов с привитыми по эпокси группам этилендиамином, диэтилентриамином, тетраэтиленпентамином. Предложен полином, описывающий зависимость константы протонирования аминогрупп от ионной силы и степени оттитрованности. Разработано Excel-приложение «Альфа» для расчета констант протонирования.

Формирование внутренних градиентов pH с помощью техники хроматофокусирования является актуальной задачей, особенно для биохимического анализа. Однако, если на практике получить непрерывный градиент pH внутри колонки, заполненной слабоосновным анионообменником или слабокислотным катионообменником, относительно просто, то предсказать профиль градиента, его характерные участки и время формирования довольно трудно, главным образом из-за того, что теория формирования внутренних градиентов еще находится в стадии развития. Ранее нами была предложена модель формирования внутренних градиентов pH, учитывающая гомогенные и гетерогенные равновесия в динамической ионообменной системе, содержащей анионообменник RNH₂ на основе кремнезема с привитыми олигоэтиленаминами, и элюент, состоящий из набора слабых кислот H_nA и оснований [1, 2]. Такая система наиболее типична при формировании градиента pH с использованием неамфолитных элюентов. В системе могут устанавливаться следующие кислотно-основные равновесия при протонировании аминогрупп сорбента с одновременным связыванием противоиона Cl⁻:



$$K_p = \frac{[\overline{\text{RNH}}_3^+][\overline{\text{Cl}}^-]}{[\overline{\text{RNH}}_2][\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \quad (1a)$$

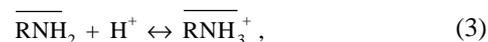
или, в упрощенном виде:



$$K_p = \frac{[\overline{\text{NH}}_3^+][\overline{\text{Cl}}^-]}{[\overline{\text{NH}}_2][\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \quad (2a)$$

Предложенная модель является феноменологической, т.е. использует параметры, оцененные из экспериментальных данных для подобных систем [1, 2]. Так, ранее нами были экспериментально определены и использованы в модели при расчетах градиентов pH коэффициенты анионного и вторичного катионного обмена на аминогруппах

модифицированных кремнеземов [3, 4]. В настоящее время интерес, с точки зрения дальнейшего развития модели, представляет сравнение протолитических свойств кремнеземов с привитыми олигоэтиленаминами. Для описания кислотно-основных свойств химически модифицированных кремнеземов существует несколько моделей (например, электростатическая и модель химических равновесий [5, 6]), учитывающих изменение энергетического состояния аминогрупп по мере их протонирования. В электростатической модели константа протонирования для равновесия



$$K_p = \frac{[\overline{\text{RNH}}_3^+]}{[\overline{\text{RNH}}_2][\text{H}^+]} \quad (3a)$$

может быть рассчитана по уравнению Гендерсона–Гассельбаха [5–7].

К сожалению, здесь не учитываются одновременное связывание противоиона и влияние ионной силы раствора. В модели химических равновесий считается, что K_p не зависит от степени протонирования.

В литературе приведены кажущиеся константы протонирования кремнеземов с привитыми пропиламином и этилендиамином при разной степени оттитрованности, определенные по результатам кислотно-основного потенциометрического титрования [7–9], но для адекватного модельного описания системы этих данных недостаточно. Следует отметить, что литературные данные приведены для этилендиамина, привитого к поверхности модифицированного кремнезема по хлорсодержащим группам, тогда как в хроматофокусировании мы использовали кремнеземы с олигоэтиленаминами, привитыми по эпокси группам [10], что может сказаться на их кислотно-основных свойствах.

Таким образом, данная статья посвящена сравнению протолитических свойств кремнеземов с привитыми этилендиамином, диэтилентриамином и тетраэтиленпентамином при различной ионной силе, а также их модельному описанию.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Использовали цифровой рН-метр НМ20S (ТОВА-Electronics, Япония); комбинированный электрод GS-5211C со встроенным температурным компенсатором.

Реагенты. Титровали следующие сорбенты: немодифицированный силикагель «Силохром С-120» (удельная поверхность 120 м²/г, размер частиц 100–160 мкм, размер пор 50–200 нм) (Ставропольский завод химреактивов и люминофоров); сорбенты En-SiO₂, Dien-SiO₂, Tetren-SiO₂ на основе силикагеля «Силохром С-120» с привитыми группами этилендиамина, диэтилентриамина и тетраэтиленпентамина, соответственно, синтезированные П.Н. Нестеренко по методикам [9, 10]; сорбент Tetren-SiO₂ на основе силикагеля «Силасорб Si-600» (удельная поверхность 527 м²/г, размер частиц 7,5 мкм, размер пор 7 нм) (Lachema, Чехия).

При кислотно-основном титровании использовали 0,1000 М растворы NaOH и HCl, приготовленные из фиксаналов (Германия), ионную силу создавали добавлением раствора NaCl, приготовленного также из фиксанала. Все растворы готовили на бидистилляте.

Методика эксперимента. Потенциометрическое титрование сорбентов проводили следующим образом: навеску сорбента (0,3 г) сначала промывали на стеклянном фильтре (диаметр пор 0,45 мкм) 20 мл раствора NaOH, а затем таким же количеством бидистиллированной воды. Сорбент переносили количественно в стеклянный стаканчик (30 мл), для создания необходимой ионной силы заливали 20 мл раствора NaCl рассчитанной концентрации. Ионную силу варьировали в пределах 0,01–1. Сорбент титровали раствором HCl порциями по 50 мкл (порции отмеряли с помощью пипетки-дозатора с регулируемым объемом) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой; кислотность раствора контролировали на цифровом рН-метре. Кривые титрования обрабатывали математически.

Обсуждение результатов

Обоснование методики. Ранее было показано, что для сорбентов с привитыми олигоэтиленаминами сорбционная емкость по меди(II) практически в три раза меньше, чем емкость по одноосновной кислоте, и составляет 0,1 ммоль/г для En-SiO₂, 0,12 ммоль/г для Dien-SiO₂ и 0,35 ммоль/г для Tetren-SiO₂ [2, 10]. Исходя из этого, оценивали минимальное количество щелочи, необходимое для полного депротонирования аминогрупп сорбента, и обрабатывали навеску сорбента раствором NaOH. Для удаления избытка щелочи из пор кремнеземной матрицы навеску сорбента промывали бидистиллятом. Поскольку кремнеземы гидролитически нестабильны в щелочных средах, титрование сорбента проводили сразу после его подготовки.

Влияние природы привитых групп на протолитические свойства сорбентов. На первом этапе для учета влия-

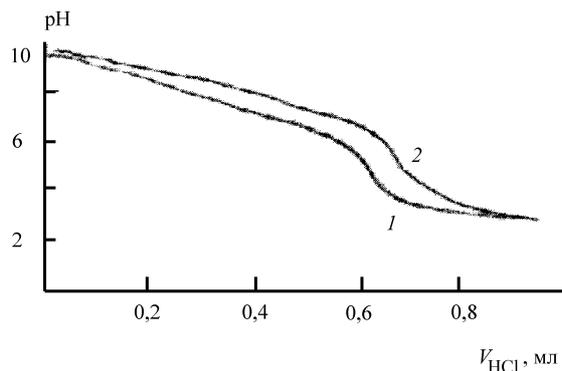


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования силикагеля «Силохром С-120» (0,3 г) 0,1000 М HCl при ионной силе: 0,01 (1), 1 (2)

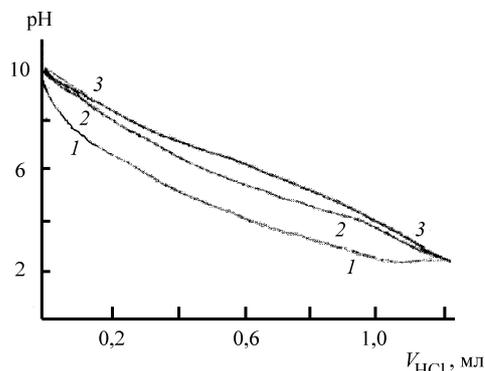


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сорбента En-SiO₂ (0,3 г) 0,1000 М HCl при ионной силе: 0,01 (1), 0,1 (2), 1 (3)

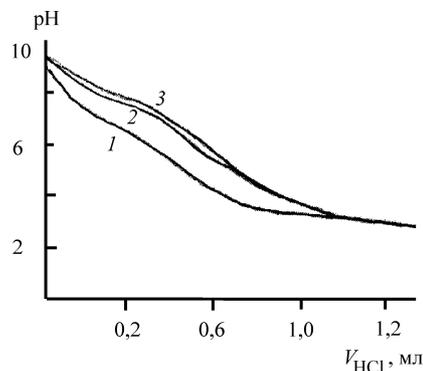


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования сорбента Dien-SiO₂ (0,3 г) 0,1000 М HCl при ионной силе: 0,01 (1), 0,1 (2), 1 (3)

ния кремнеземной матрицы титровали немодифицированный силикагель «Силохром С-120» при ионной силе 0,01–1 М. Кривые потенциометрического титрования практически совпадают, несмотря на различие в ионной силе, и имеют слабо выраженный скачок при рН 4–6, связанный, вероятно, с влиянием силанольных групп (рис. 1.). Для сорбента En-SiO₂ имеет место плавное снижение рН при увеличении степени оттитрованности (рис. 2), все кривые потенциометрического титрования симбатны, и при ионной силе 0,1–1 практически совпадают, особенно в области рН 5–8. Кривая титрования при ионной силе 0,01 лежит ниже (примерно на 1,5–2 ед. рН) и имеет менее выраженные линейные участки. Известно, что при

ионной силе, близкой к нулю, свойства сорбентов приближаются к свойствам гомогенного аналога в присутствии кремнезема, а при возрастании ионной силы константы протонирования привитых групп уменьшаются по сравнению с гомогенными аналогами, что может быть объяснено взаимодействием привитых групп с остаточными силанольными группами [7, 8, 11]. Для сорбента Dien-SiO₂ (рис. 3) кривые титрования при различной ионной силе практически совпадают в более широком диапазоне pH 4–8, что обусловлено его полиэлектролитными и полифункциональными свойствами (под полифункциональностью мы понимаем возможность закрепления диэтилентриамина на поверхности кремнезема по крайней мере тремя способами: по одному концевому атому азота, по двум концевым атомам с образованием циклической структуры и по центральному атому азота в молекуле олигоэтиленамина, что приводит к варьированности констант протонирования). Присутствие сильного электролита в растворе практически не влияет на профиль кривой титрования. Подобные эффекты ранее были получены при изучении протолитических свойств сорбентов-полиэлектролитов на основе органических полимеров [12].

Ионная сила в интервале от 0,01 до 1 практически не меняет вид кривой потенциометрического титрования Tetren-SiO₂ (рис. 4, кривые 1, 2). Диапазон pH, в котором кривые титрования совпадают, значительно расширяется и

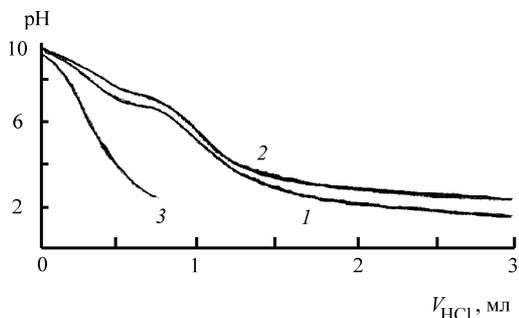


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования сорбента Tetren-SiO₂ (0,3 г) 0,1000 М НСl на матрице «Силохром С-120» при ионной силе: 0,01 (1), 1 (2) и на матрице «Силасорб Si-600» при ионной силе 1 (3)

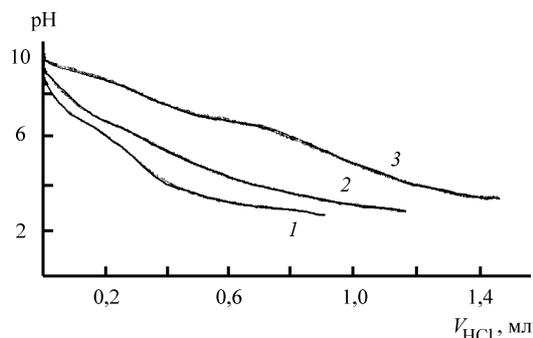


Рис. 5. Сравнение протолитических свойств сорбентов Eп-SiO₂ (1), Dien-SiO₂ (2) и Tetren-SiO₂ (3) при ионной силе 0,01

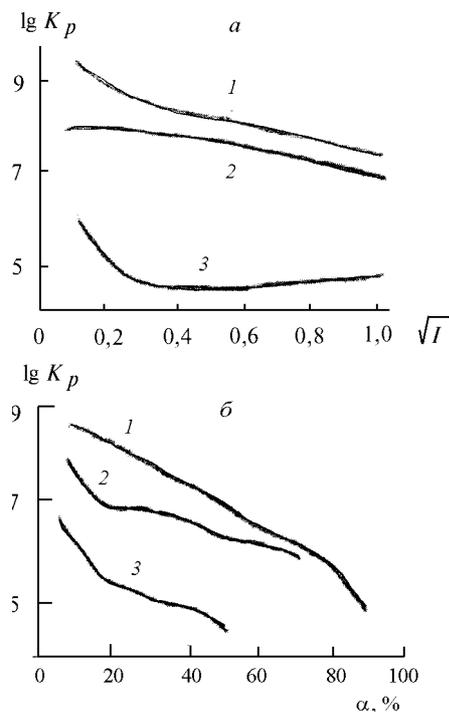


Рис. 6. Зависимость $\lg K_p$ от \sqrt{I} (а) и α (б) для сорбента Tetren-SiO₂ при степени оттитрованности, %: 10 (1), 50 (2), 90 (3) и ионной силе 0,01 (1) и 1 (2, 3) на матрицах «Силохром С-120» (2), «Силасорб Si-600» (3)

составляет 3–10, поскольку в данном случае варьированность констант протонирования значительно увеличивается.

На рис. 5 для сравнения приведены кривые титрования сорбентов с привитыми олигоэтиленаминами при ионной силе 0,01, когда линейные участки изменения pH выражены слабее. Наиболее плавный ход кривой титрования, как и ожидалось, был получен для Tetren-SiO₂, что объясняется равномерным распределением констант протонирования аминогрупп в составе тетраэтиленпентамина в широком интервале pH. Очевидно, что в случае Tetren-SiO₂ можно говорить о заметных буферных свойствах сорбента, что важно с точки зрения его применения для формирования градиента pH в хроматофокусировании.

Влияние природы матрицы сорбента. Сравнили кривые потенциометрического титрования сорбента Tetren-SiO₂ на основе силикагелей «Силохром С-120» (используется для сорбции в статических условиях или в препаративном варианте хроматографии низкого давления) и «Силасорб Si-600» (используется в ВЭЖХ) (рис. 4, кривая 3). Вид кривых титрования говорит о схожести протолитических свойств этих сорбентов и об уменьшении сорбционной емкости в случае «Силасорба Si-600» практически в 2 раза, несмотря на его высокую (выше в 4,5 раза) удельную поверхность. Время достижения равновесия существенно снижается для сорбента на основе «Силасорб Si-600», что обусловлено высокой пористостью и удельной поверхностью.

**Коэффициенты регрессионной модели для описания кажущихся констант протонирования
($P = 0,95$)**

Сорбент	f	s_0^2	a_{00}	a_{01}	a_{10}	a_{11}	a_{20}	a_{21}
AP-SiO ₂	24	0,0053	7,8±0,2	1,3±0,3	4,9±0,9	3,0±1,4	6,9±0,8	5,3±1,3
Tetren-SiO ₂	21	0,1162	9,9±0,8	2,4±1,4	9,1±3,8	7,7±6,2	5,1±3,7	7,2±6,1

Модельные представления. На основании математической обработки кривых титрования сорбентов с привитыми олигоэтиленаминами получили описываемую полиномом зависимость логарифма кажущихся констант протонирования аминогрупп от ионной силы и степени оттитрованности α . Примеры зависимости $\lg K_p$ от \sqrt{I} и α для сорбента Tetren-SiO₂ на матрице «Силохром С-120» приведены на рис. 6. Зависимости $\lg K_p$ от \sqrt{I} при различной степени оттитрованности (рис. 6, а) близки к линейным, однако при степени оттитрованности, близкой к 100% (кривая 3), на графике наблюдается минимум, обусловленный, вероятно, изменением механизма связывания противоиона. Зависимости $\lg K_p$ от α имеют более сложный характер (рис. 6, б), но на них также можно выделить линейные участки. Для сравнения приведена аналогичная зависимость для Tetren-SiO₂ на матрице «Силасорб Si-600» (кривая 3). Мы аппроксимировали зависимость $\lg K_p$ линейной функцией от \sqrt{I} , а при постоянной ионной силе – квадратичной функцией от степени оттитрованности. Поэтому общее уравнение аппроксимирующей зависимости выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \lg K_p = & a_{00} + a_{01}x_2 + a_{10}x_1 + \\ & + a_{11}x_1x_2 + a_{20}x_1x_1 + \\ & + a_{21}x_1x_1x_2, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x_1 = \alpha$, $x_2 = \sqrt{I}$.

В таблице приведены коэффициенты регрессии этих зависимостей для монофункционального анионообменника

AP-SiO₂ на основе кремнезема с привитыми группами пропиламина (обработаны кривые титрования, приведенные в [7]) и полифункционального Tetren-SiO₂, рассчитанные методом наименьших квадратов. Аналогичным образом получены зависимости $\lg K_p$ для En-SiO₂ и Dien-SiO₂. При расчете внутренних градиентов pH для моделирования зависимости $\lg K_p$ от α и \sqrt{I} в дальнейшем использовали уравнение, включающее все рассчитанные коэффициенты a_{ij} . Для объяснения ряда эффектов, возникающих при формировании внутренних градиентов pH, необходимо было знать состояние сорбента (т.е. концентрацию его протонированных и непротонированных функциональных групп).

Для расчета кажущихся констант протонирования и степени оттитрованности аминогрупп сорбентов на характерных участках градиента pH было написано Excel-приложение «Альфа» с использованием VBA [13]. В основе приложения использовали модифицированное уравнение Гендерсона-Гассельбаха [2, 14] с учетом полиномиальной зависимости кажущейся константы протонирования от I и α . Приложение «Альфа» позволяет рассчитать как кажущуюся константу протонирования, так и степень оттитрованности аминогрупп сорбента при определенном значении pH, и может быть использовано при оценке характерных участков градиента pH.

Полиномы, описывающие константу протонирования аминогрупп сорбентов, заложены в программу «CF» для расчета профиля внутреннего градиента pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гармаи А.В., Тессман А.Б., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 1683.
2. Тессман А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
3. Иванов А.В., Тессман А.Б., Нестеренко П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. С. 22.
4. Иванов А.В., Хасанова Е.М., Макишина Е.В. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 28.
5. Холин Ю.В., Мерный С.А. // Укр. хим. журн. 1991. **57**. С. 399.
6. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А. и др. // Укр. хим. журн. 1993. **59**. С. 910.
7. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // ЖФХ. 1981. **55**. С. 1352.
8. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. // ЖВХО им. Менделеева. 1981. **26**. С. 345.
9. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // Адсорбция и адсорбенты. 1984. №12. С. 33.
10. Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галёва Н.А., Сеневирагге Дж. Б.Ч. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 814.
11. Мильченко Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987.
12. Michaeli I., Katchalsky A. // J. Polim. Sci. 1957. **23**. P. 683.
13. Райтенгер М., Муч Г. Visual Basic 6: полное руководство. Киев, 1999.
14. Тессман А.Б., Иванов А.В., Вакутейн М.С., Нестеренко П.Н. // ЖФХ. 2001. **75**. С. 342.