



УДК 541.183

ИК спектральное исследование природы сорбции ионов переходных металлов волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1

Бычковская Г.И.

Российский университет кооперации, Москва

Роева Н.Н.

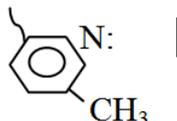
Московская государственная академия технологий и управления, Москва

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии исследована природа сорбции ионов переходных металлов Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} монофункциональным пиридинсодержащим волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1

Введение

Волокнистый хемосорбент ВИОН АН-1 получен формованием сополимера акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином [1]. Его зернистыми аналогами являются гелевый анионит АН-25 и макропористый – АН-251 [2]. Природа функциональных групп хемосорбента – (2 – метилпиридиновые группы) предопределяет возможность реализации с его участием различных типов химического и межмолекулярного взаимодействий, из которых особый интерес представляют электровалентное и координационное взаимодействие.



Кислотно-основное взаимодействие достаточно подробно было рассмотрено в работе [3]. Наличие у атома азота пиридинового ядра неподеленной sp^2 -гибридизованной электронной пары определяет возможность реализации координационной связи с ионами металлов, имеющими вакантные орбитали, с образованием координационных центров, включающих одну или несколько пиридиновых групп и сорбировать их из раствора. Для подтверждения сказанного достаточно информированным является ИК-спектральные исследования, что было ранее показано при изучении сорбционных свойств винилпиридиновых ионитов [4].

Эксперимент

ИК-спектры исходного хемосорбента ВИОН АН-1 в гидратной форме (ОН – форма) и содержащего ионы металлов, полученные при контакте ОН – формы волокна с растворами солей соответствующих металлов, регистрировали на автоматических спектрометрах системы «Nilger H-800» (область $650-4000\text{ см}^{-1}$) и «Hitachi-225» (область $200-700\text{ см}^{-1}$). С этой целью хемосорбент в ОН-форме и с сорбированными ионами металлов в предельно набухом состоянии в воде тщательно растирали в агатовой ступке. Образцы для снятия ИК-спектров готовили как в виде суспензии во фторированном масле для областей пропускания призм LiF и CsF и в вазелиновом масле для областей пропускания KBr, так и в виде таблеток, запрессовывая навеску хемосорбента в KBr. Соотношение компонентов в таблетке соответствовало 1:100. Интерпретацию спектров проводили на основе расчета колебательного спектра винилпиридинов [5].

Анализ спектров металлсодержащего хемосорбента показывает, что как и в случае пиридиновых комплексов металлов аналитическими областями являются $1590-1630\text{ см}^{-1}$ (рис. 1) и $450-400\text{ см}^{-1}$ (валентные и скелетные колебания пиридинового ядра), а так же $400-200$ (валентные и деформационные колебания связи) $\geq \overline{\text{N}}: \rightarrow \text{M}$ (рис. 2)

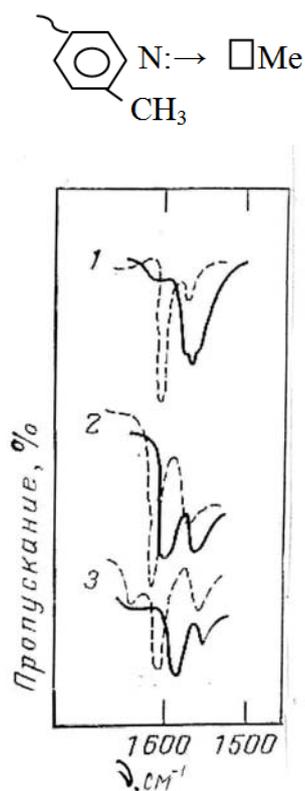


Рис. 1. ИК-спектры пиридина (1), 2-метил-5-этилпиридина (2) и волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 (3) (сплошные линии) и их медных комплексов (пунктирные линии)

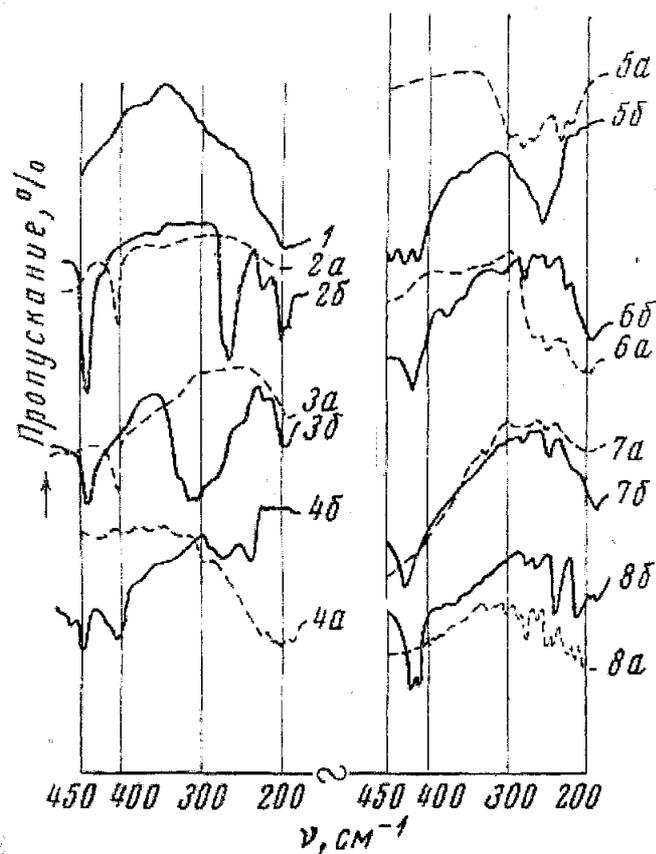


Рис. 2. ИК-спектры $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, пиридина (2а), комплекса меди (2) с пиридином (2б), волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 (3а) и его комплекса с ионами Cu^{2+} (3б), Co^{2+} (4б), Zn^{2+} (5б), Ni^{2+} (6б), Ag^+ (7б), Cd^{2+} (8б) сплошные линии; пунктиром показаны ИК спектры солей соответствующих металлов

На рис. 1,2 приведены ИК-спектры пиридина, 2 - метилпиридина (низкомолекулярных аналогов ВИОН АН-1), их комплексов с ионами меди (II), (рис. 1) (область $1530 - 1650 \text{ cm}^{-1}$), а так же комплексов хемосорбента ВИОН АН-1 с ионами Co^{2+} (4б), Zr^{2+} (5б), Ni^{2+} (6б), Ag^+ (7б), Cd^{2+} (8б).

Обсуждение результатов

ИК-спектры металлсодержащего волокнистого хемосорбента ВИОН АН-1 однозначно указывают на образование координационной связи $\geq \overline{\text{N}} \rightarrow \text{M}$.

Полоса поглощения, ответственная за валентные и скелетные колебания непротонированной формы пиридинового ядра (1598 cm^{-1}) смещается в коротковолновую область на $10-20 \text{ cm}^{-1}$ в зависимости от энергии координационной связи $\geq \overline{\text{N}} \rightarrow \text{M}$ (рис. 1). Чем больше энергия, тем больше смещение этой полосы; максимальное смещение характерно для протонированной формы хемосорбента ВИОН АН-1.

Уменьшается интенсивность полосы поглощения, ответственной за водородные связи в хемосорбенте $\geq \overline{\text{N}} \dots \text{НОН}$ ($3200-3500 \text{ cm}^{-1}$), поскольку определенная часть пиридиновых колец занята ионами металла [5].

Для определения относительной энергии связи $>N: \rightarrow M$ более информативна является область $450-200 \text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения, ответственная за скелетные колебания пиридинового ядра (405 см^{-1}) также смещается в коротковолновую область на $20-30 \text{ см}^{-1}$. Величина смещения так же зависит от энергии координационной связи $\geq \bar{N}: \rightarrow M$: чем она больше, тем больше величина смещения.

В спектрах пиридина, солей металлов в области $450-200 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения. В азотнокислом пиридинате меди (II) на ИК-спектре появляются новые полосы в области $260-270 \text{ см}^{-1}$ и 320 см^{-1} , которые по литературным данным обусловлены колебаниями связи $\geq \bar{N}: \rightarrow M$ [6]. При этом смещается полоса, соответствующая скелетным колебаниям пиридинового кольца (от 405 до 450 см^{-1}). При переходе к волокнистому хемосорбенту ВИОН АН-1 контур полосы в области $260-320 \text{ см}^{-1}$ усложняется, что вообще характерно для полимерных систем. Полоса поглощения в области $250-350 \text{ см}^{-1}$ из-за сложности оказалась непригодной для определения относительной энергии связи $\geq \bar{N}: \rightarrow Me$.

Значительно информативнее является полоса $400-450 \text{ см}^{-1}$. По величине смещения полосы 405 см^{-1} (скелетные колебания пиридинового кольца) в коротковолновую область можно определить относительную энергию координационной связи $\geq \bar{N} \rightarrow M$ и соответственно, ряд селективности сорбции исследуемых ионов металлов хемосорбентом ВИОН АН-1. Величина смещения максимальна для ионов меди (II), а затем понижается в ряду $Ag^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

Максимум полосы свободного пиридинового кольца – 405 см^{-1} , при координации с ионами меди (II) смещается до 444 см^{-1} .

При насыщении хемосорбента ионами кобальта (II) происходит смещение полосы $320-340 \text{ см}^{-1}$ в более высокочастотную область, и полоса $420-430 \text{ см}^{-1}$ имеет плечо, что соответствует частичному использованию пиридиновых групп хемосорбента при координации с ионами Co^{2+} . Подобная картина наблюдается и при комплексообразовании с ионами Zn^{2+} , причем поглощение в области $420-450 \text{ см}^{-1}$ проявляется рядом полос, указывающих на неполную реализацию пиридиновых групп хемосорбента. В ИК-спектре Ni^{2+} - содержащего хемосорбента отсутствует полоса в области $200-400 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для связи $N \rightarrow Me$. Однако, смещение полосы поглощения 405 см^{-1} до 425 см^{-1} свидетельствует о наличии координационного взаимодействия ионов никеля (II) с азотом пиридинового ядра хемосорбента.

Интересно отметить, что по сорбции хемосорбентом ВИОН АН-1 ионы Ag^+ уступают только ионам Cu^{2+} . Однако в спектре в области $400-200 \text{ см}^{-1}$ практически отсутствует полоса поглощения $N \rightarrow Ag^+$, в то время как по смещению полосы 405 см^{-1} Ag^+ -содержащий ВИОН АН-1 уступает только ионам Cu^{2+} . Вероятно, это несоответствие объясняется различиями в стереохимии образующихся координационных центров. Электронная структура ионов серебра (I) предопределяет формирование комплексов линейной стереохимии. В других же исследованных системах электронная структура ионов металлов приводит к формированию октаэдрических структур, что сопряжено с большими энергетическими затратами, чем при образовании комплексов линейной структуры.

В заключении следует подчеркнуть высокую информативность ИК-спектральных исследований для определения природы сорбции ионов металлов и определения их относительного сродства к волокнистому хемосорбенту ВИОН

АН-1. Для подтверждения сказанного авторы планируют в ближайшее время провести потенциометрическое исследование рассматриваемых систем.

Список литературы

1. Бараш А.Н., Зверев М.П., Калянова Н.Ф. и др. Особенности получения волокна из сополимера акрилонитрила с 5-винил-2-метилпиридином. – М.: Хим.волокна, 1986. - №3. С. 17-19.
2. Салдадзе К.М., Копылова (Валова) В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336с.
3. Копылова В.Д., Зверев О.М., Бычковская Г.И. Статика и кинетика взаимодействия кислот и щелочей с волокнистым пиридинсодержащим хемосорбентом ВИОН АН-1. – М.: Ж.физ.химии, 2008. – Т. 82, №3, С. 492
4. Копылова В.Д., Каргман В.Б., Суворова Л.П. и др. Спектральное исследование сорбции некоторых переходных металлов монофункциональными анионитами винилпиридинового ряда. – М.: Ж.физ.химии, 1975. – т.49. № 11. С 2900.
5. Котов Н.В., Копылова В.Д., Каргман В.Б. и др. Интерпретация ИК-спектров монофункциональных анионитов винилпиридинового ряда. – М.: Ж.физ.химия. 1975. – т. 49. № 2. С. 944.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. 411 с.

IR-spectroscopy study of transition metal ions sorption by fibrous chemosorbent VION AN-1

Bichkovskaya G.I., Roeva N.N.

Russian university of cooperation, Moscow

Moscow State Academy of technologies and management, Moscow

Sorption of Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ions by monofunctional fibrous chemosorbent VION AN-1 is studied by the method of IR-spectroscopy.