

Iwona KIERSZTYN¹, Anita SIŁAK¹, Paweł PISZCZ¹, Anna LAMERT¹,
Krzysztof KURZAK¹, Mariusz S. KUBIAK², Bronisław K. GŁÓD¹

¹ Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Chemii, Akademia Podlaska,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

e-mail: bkg@onet.eu; URL: <http://dach.ich.ap.siedlce.pl>

² Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Wydział Mechaniczny,
Politechnika Koszalińska, Koszalin

ZASTOSOWANIE RP-HPLC Z DETEKcją ELEKTROCHEMICZNĄ DO ANALIZY KOMPLEKSÓW NIKLU Z ZASADAMI SCHIFFA

Kompleksy metali z zasadami Schiffa znane są od końca XIX wieku. Związki te wzbudzają zainteresowanie ze względu na obecność ugrupowania iminowego $RCH=NR'$ w chemii koordynacyjnej oraz w badaniach procesów metabolicznych zachodzących w organizmach żywych. Zasady Schiffa tworzą z metalami grup przejściowych kompleksy o różnej strukturze, stabilizując różne stopnie utleniania tychże metali.

W pracy przedyskutowano rozdział kompleksów niklu (II) z pięcioma ligandami, zasadami Schiffa. Zostały one rozdzielone w układzie faz odwróconych. Z danych literaturowych wiadomo, że zarówno jon centralny jak i ligandy badanych kompleksów ulegają reakcją utleniania i redukcji. Okazało się jednakże, że w niektórych przypadkach detektor elektrochemiczny charakteryzował się dużą niepewnością pomiaru i/lub małą czułością. Elektrochemiczne własności kompleksów zbadano za pomocą voltamperometrii cyklicznej. Okazało się, że niektóre z nich adsorbowały się na elektrodzie i/lub tworzyły przewodzące polimery na powierzchni elektrody, w rozpuszczalnikach o niskiej liczbie donorowej.

WPROWADZENIE

Kompleksy metali z zasadami Schiffa znane są od ponad 100 lat. Przedmiotem badań niniejszej pracy są kompleksy niklu (II) z czterodonorowymi zasadami Schiffa, pochodnymi acetyloacetonu, aldehydu naftalowego i aldehydu salicylowego (rys. 1) [1-6]. Zarówno jon centralny jak i ligandy ulegają reakcją utleniania, jak również redukcji [7]. W pracy pokazano możliwość analizy kompleksów rozdzielonych w układzie faz odwróconych. Do monitorowania związków zastosowano detektor amperometryczny.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Aparatura

Pomiary chromatograficzne przeprowadzono na zestawie HPLC z dwoma detektorami, fotometrycznym i elektrochemicznym. W jego skład (Knauer, Berlin, Niemcy) wchodził system naboru danych (Interface Box), czterokanałowy odgazowywacz K-5004, podstawa na zbiorniki eluentu K-1500, mieszadło eluentu (Dynamic Mixing Chamber), gradientowa pompa HPLC K-1001, detektor spektrofotometryczny (DAD) K-2600, detektor amperometryczny (Recipe, Berlin, Niemcy) ClinLab EC 3000, oprogramowanie ClarityChrom, autosampler Basic+ marathon (Spark Holland, Emmen, Holandia), termostat powietrzny (Industrial Electronics, Langenzersdorf, Austria) oraz kolumna Kromasil 100 RP-18 5 μm , 250x4 mm I.D. (Besta-Technik, Wilhelmsfeld, Niemcy).

Właściwości elektrochemiczne kompleksów zbadano używając potencjostatu Autolab PGSTAT 20 (ECO Chemie, Utrecht, Holandia). Pt o powierzchni 0,0314 cm^2 użyto jako elektrody pracującej, drut platynowy stanowił elektrodę pomocniczą. Potencjały mierzono względem elektrody Ag/AgCl (1 mol dm^{-3} KCl).

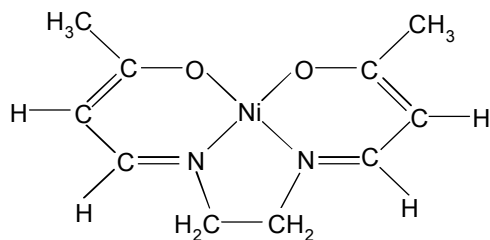
Odczynniki

W badaniach stosowano odczynniki – metanol HPLC grade, acetonitryl, DMSO, DMF, nadchloran czterobutyloamoniowy (TBAP) i nadchloran czteroetyloamoniowy (TEAP) pochodziły z Sigma (St. Louis, MO, USA), aceton, chlorek metylenu i chloroform z Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Pozostałe odczynniki (Sigma, St. Louis, USA; Fluka, Buchs, Switzerland; i POCh, Gliwice, Poland), czyste do analizy, były stosowane bez dalszego oczyszczania. Do przygotowywania roztworów stosowano czterokrotnie destylowaną z kwarcu wodę.

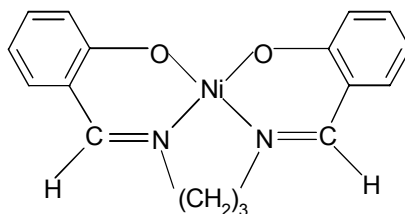
Procedury

Badane kompleksy (rys. 1) ($[\text{Ni}(\text{acacen})]$ ·0,5 H_2O - *N,N'*-bis(acetyloacetono)-etylenodiamina nikiel (II); $[\text{Ni}(\text{Brsalen})]$ - *N,N'*-bis(5-bromo-2-hydroksybenzylideno)-etylenodiamina niklu (II); $[\text{Ni}(\text{napen})]$ ·0,5 H_2O kompleks *N,N'*-bis(2-hydroksynaftalideno)-etylenodiamina niklu (II); $[\text{Ni}(\text{nappn})]$ ·0,5 H_2O - *N,N'*-bis(2-hydroksynaftalideno)-propano-1,3-diamina niklu (II); $[\text{Ni}(\text{salpn})]$ *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylideno)-propano-1,3-diamina niklu (II)) zostały otrzymane zgodnie z procedurami opisanymi w literaturze [8].

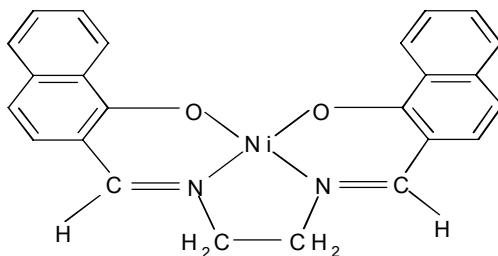
Do pomiarów elektrochemicznych sporządzano roztwory o stężeniu 10^{-3} mol/ dm^3 . Przed każdym pomiarem elektroda pracująca była czyszczona (polerowana) na tlenku glinu o grubości ziaren 0,05 mm. Wszystkie pomiary były prowadzone w środowisku bezwodnym, w obecności elektrolitu podstawowego i w temperaturze pokojowej. Objętość badanych roztworów w naczyniu elektrolitycznym zawsze wynosiła 10 ml. Przed wykonaniem pomiarów roztwory zostały odtlenione poprzez przepuszczenie strumienia



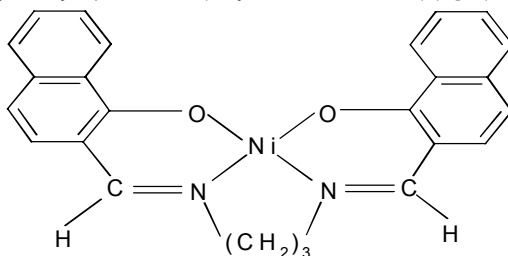
N,N'-bis(acetyloacetonato)-etylenodiamino nikiel(II), [Ni(acacen)]·0,5 H₂O



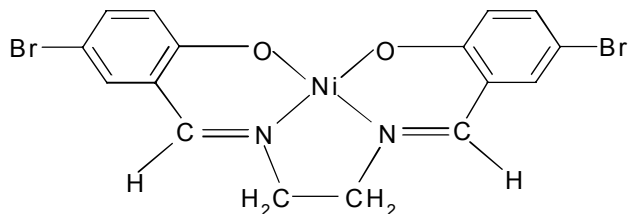
N,N'-bis(2-hydroksybenzylideno)-propano-1,3-diamino nikiel(II), [Ni(salpn)]



N,N'-bis(2-hydroksynaphthalideno)-etylenodiamino nikiel(II), [Ni(napen)]·0,5 H₂O



N,N'-bis(2-hydroksynaftalideno)-propano-1,3-diamino nikiel(II), [Ni(nappn)]·0,5 H₂O



N,N'-bis(5-bromo-2-hydroksybenzylideno)-etylenodiamino nikiel(II), [Ni(Brsalen)]

Rys. 1. Wzory strukturalne badanych kompleksów niklu z zasadami Schiffa

argonu (5 minut w roztworze i 5 minut nad roztworem). Krzywe voltamperometryczne zostały zarejestrowane przy różnych szybkościach polaryzacji i w różnych zakresach potencjału.

Wszystkie pomiary chromatograficzne były przeprowadzane w układzie faz odwróconych przy przepływie 1 ml/min, w temperaturze 20°C. Przed przystąpieniem do analizy chromatograficznej kolumnę chromatograficzną stabilizowano w temp. 20°C w przepływie fazy ruchomej przez 1 h. Jako fazę ruchomą w pomiarach chromatograficznych stosowano roztwór 0,1 M NaClO₄ w metanolu lub mieszaninie metanol/woda 80/20% obj./obj. 20 µl próbki było wstrzykiwane na kolumnę za pomocą autosamplera. Detektor amperometryczny był czyszczony elektrochemicznie poprzez potencjału z utleniającego (+0,8 V) na redukujący (-1,1 V) przez 2 s, a raz na tydzień rozbierany i czyszczony był pastą diamentową na papierze wodnym.

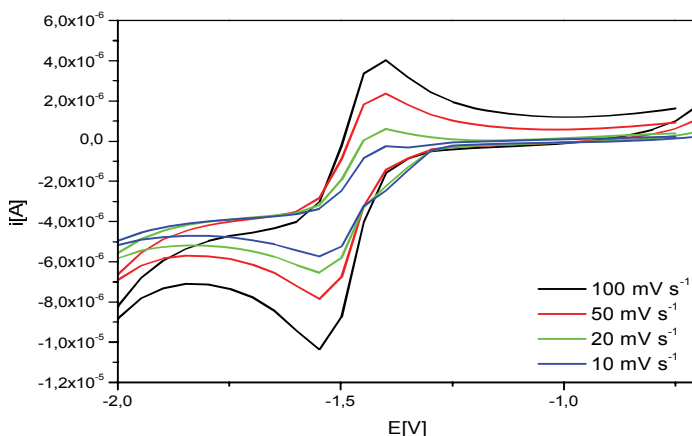
Statystyka

Każdy pomiar był trójrotnie powtarzany, a średnia z uzyskanych pomiarów stanowiła wynik ostateczny. Niepewność pomiaru wyznaczono testem t-Studenta zmiennych zależnych, dla poziomu ufności $p < 0,05$, przy użyciu programu Microsoft® Excel 2000 (Microsoft, USA).

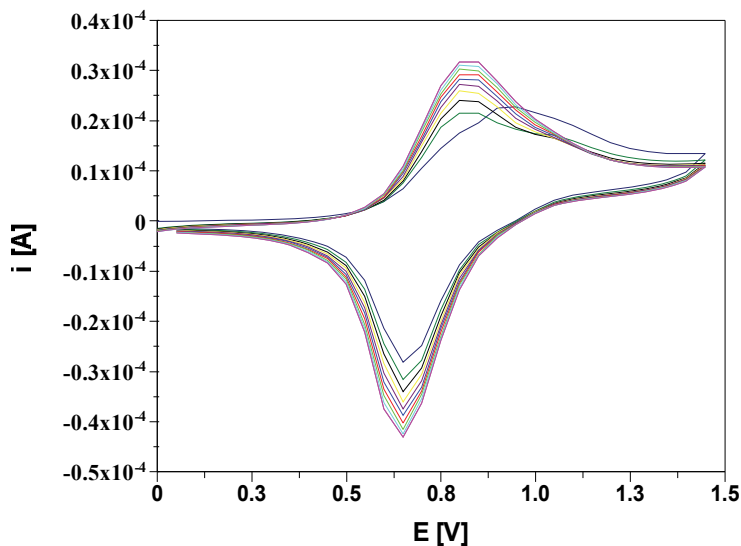
WYNIKI I DISKUSJA

W celu dobrania odpowiednich parametrów detekcji elektrochemicznej w chromatografii przeprowadzono badania kompleksów metodą voltamperometrii cyklicznej. Właściwości redukcyjne kompleksów zostały zbadane w różnych rozpuszczalnikach. Na rys. 2 pokazano przykładowe cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla kompleksu [Ni(salpn)] w 10 mM roztworze ACN/TBAP, z różnymi szybkościami polaryzacji: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 Vs⁻¹. W każdym przypadku procesowi redukcji odpowiada odwracalny proces utleniania.

Zainteresowanie wzbudzają jednak eksperymenty prowadzone w dodatnich zakresach potencjałów ([0; 1,5 V]), podczas których na powierzchni elektrody tworzy się barwna powłoka. Rejestrowane cykliczne krzywe voltamperometryczne świadczą o powstawaniu elektropolimeru (rys. 3). W każdym przypadku widoczny jest wzrost wartości prądu oraz powierzchni pików ze wzrostem ilości cykli. Wskazuje to na nieodwracalny proces utleniania zachodzący na powierzchni elektrody. Proces elektropolimeryzacji zaobserwowano jedynie w eksperymentach prowadzonych w rozpuszczalnikach o małych wartościach liczby donorowej (ACN, AC), zaś w DMF i DMSO polimery nie tworzyły się.



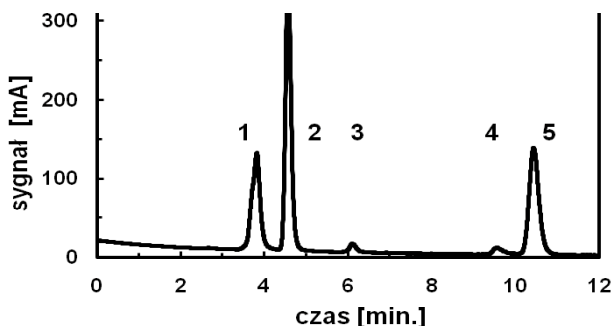
Rys. 2. Krzywe voltamperometryczne (a) [Ni(salpn)] w 10 mM roztworze ACN/TBAP, zarejestrowane z różnymi szybkościami polaryzacji: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 Vs⁻¹, zakres polaryzacji elektrody [0; -2,0 V].



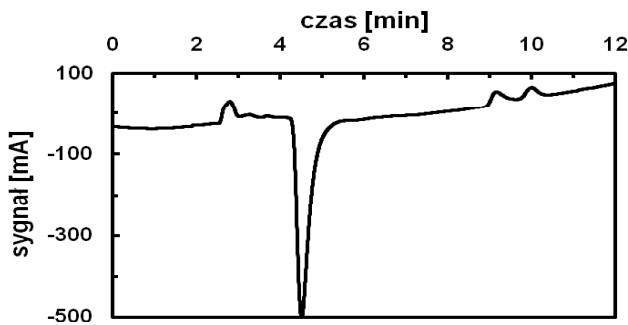
Rys. 3. Krzywe voltamperometryczne, [Ni(salpn)] w 10 mM roztworze ACN/TBAP, zakres polaryzacji elektrody [0; 1,5 V]

Okazało się, że kompleksy niklu z zasadami Schiffa mogą być rozdzielane w układzie faz odwróconych. Ze względu na to, że są to związki elektroaktywne zastosowano detekcję elektrochemiczną w zakresie potencjałów zarówno utleniania (rys. 4) jak i redukcji (rys. 5). Z badań elektrochemicznych wynikało, że badane kompleksy są nietrwałe (ulegają hydrolizie) w roztworach wodnych. Z kolei w rozpuszczalnikach o niskich wartościach liczb donorowych nieodwracalnie adsorbują się na elektrodzie bądź ulegają

elektropolimeryzacji. Dlatego też jako fazę ruchomą zastosowano czysty metanol (LD = 19 kcal/mol). Jako elektrodę pracującą zastosowano elektrodę platynową, ponieważ jest ona bardziej stabilna w roztworach niewodnych. Okazało się, że w dodatnim (utleniającym) zakresie potencjałów można oznaczać wszystkie badane kompleksy (rys. 4), w ujemnym (rys. 5) ujemny pik zaobserwowano dla acacenu, niewielkie dodatnie dla napenu i salpnu.



Rys. 4. Chromatogram kompleksów niklu z zasadami Schiffa (wymienionymi w kolejności pojawiania się na chromatogramie) - salen (1), acacenu (2), nappn (3), napenu (4) i salpnu (5). Warunki chromatograficzne: kolumna - Kromasil 100 C18, 5 μm , 250 x 4.0 mm I.D.; faza ruchoma - 0,1 M NaClO_4 w metanol/woda 80/20 v/v.; detektor - elektrochemiczny, 0,8 V, (GC, vs. Ag/AgCl); szybkość przepływu - 1.0 ml/min.; nastrzyk - 20 μl



Rys. 5. Chromatogram HPLC kompleksów niklu z zasadami Schiffa. Warunki chromatograficzne jak na rys. 4, z wyjątkiem potencjału elektrody pracującej: -0,4 V

WNIOSKI

Salenowe kompleksy niklu (II) mogą być rozdzielane za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych. Związki mogą być monitorowane za pomocą detektora amperometrycznego z platynową elektrodą pracującą w zakresie potencjałów utleniania. Jako fazę ru-

chomą zastosowano metanol. W wodzie kompleksy ulegały hydrolizie, natomiast w rozpuszczalnikach o niskich wartościach liczby donorowej utleniały się tworząc elektropolimery, co zostało potwierdzone badaniami woltametrycznymi.

LITERATURA

1. Shirley D.A.: *Chemia organiczna*, WNT, Warszawa 1967.
2. Khalil M.E.: *J. Coord. Chem.*, **54**(2000)12.
3. Osman A.H.: *Transit. Met. Chem.*, **31**(2006)35.
4. Sallam S.A.: *Transit. Met. Chem.*, **31**(2006)46.
5. Cindrić M., Strukan N., Vrdoljak V., Kajfež T., Kamenar B.: *Croatica Chim. Acta.*, **76**(2003)157.
6. Sousa C., Freire C., de Castro B.: *Molecules*, **8**(2003)894.
7. Vilas-Boas M., Freire C., de Castro B., Hillman A.R.: *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 8533-8540.
8. Gonciarz A.: Thesis, AP 2007.

