

## Štúdium vplyvu etyléndiamínu na nameranú $^1\text{H}$ NMR rezonančnú čiaru klinoptilolitu z Nižného Hrabovca

Stanislava Nagyová<sup>1</sup>

### *Influence of ethylenediamine on the experimental $^1\text{H}$ NMR resonance line of clinoptilolite from Nižný Hrabovec*

*Materials prepared on the basis of natural and synthetic zeolites are an object of interest in many industrial fields. They show remarkable, often new qualities with wide practical applications.*

*Copper forms of clinoptilolite with ethylenediamine content are studied in this paper. The aim of the study is to verify the presence of ethylenediamine in the samples and to find out how it is bound within the channels. For this reason, three different samples of clinoptilolite were measured by the nuclear magnetic resonance method. The first sample was a pure clinoptilolite, the second was the clinoptilolite with Cu (II) cations and the third sample was the clinoptilolite with Cu (II) cations and ethylenediamine. The measurements confirmed the difference between the samples and they also showed that the ethylenediamine in the channels is not distributed homogeneously. It is located in clusters which fact is in coincidence with expectations. Nevertheless, as for a chemical bond between the ethylenediamine and the channel system, the NMR experiments do not provide satisfactory information.*

**Key words:** Ethylenediamine, clinoptilolite, copper, NMR.

### Úvod

Klinoptilolit je pórovitý mikrokryštalický materiál, ktorý sa hojne nachádza v prírode. Zaraduje sa do heulanditovej skupiny zeolitov a má pomerne vysoký obsah kremíka. Základom štruktúry sú tetraédre s atómami kyslíka vo vrcholoch a s Al alebo Si atómami v strede teraédrov. Tetraédre sú usporiadané takým spôsobom, že tvoria vrstvovitú štruktúru, pričom jednotlivé vrstvy sú prepojené atómami kyslíka tak, že vznikajú tri kanáliky pozostávajúce z Al a Si desať a osemčlenných prstencov. Výsledkom usporiadania sú kanáliky, ktorých vnútorné steny sú vystlané atómami kyslíka a vo väčších dutinách sú umiestnené iné prvky, obyčajne Na, K, Ca (Koyama, 1977). V uvedenej publikácii možno nájsť pomerne veľa detailov o štruktúre prírodného klinoptilolitu, vzorky boli merané metódou röntgenovej difrakcie a neutrónovej difrakcie za účelom zistenia teplotnej stability klinoptilolitu. Aj keď sa výskum v súčasnosti sústreďuje hlavne na syntetické zeolity, neupustilo sa ani od výskumu možností lepšieho využitia ložísk zeolitov. Prírodný klinoptilolit sa v praxi používa v agrochémii na sorpciu umelých hnojív, poľnohospodárskych chemikálií, napr. insekticídov a rastových stimulantov, ďalej parfumov, toxických látok, cykloextrínov a vo farmácii (Reháková a iní, 1997; Sopková a iní, 1994). Štruktúra s kanálikmi a dutinami umožňuje naadsorbovanie rôznych látok do mriežky klinoptilolitu a nasledovne aj zmenu fyzikálnych a chemických vlastností. Látky, adsorbované v skelete zeolitov, sa môžu s ostatnými prvkami v kanálikoch viazať rôznym spôsobom alebo môžu byť v kanálikoch umiestnené voľne. Je možná aj kombinácia oboch spôsobov a spôsob väzby a ich umiestnenie ovplyvňujú potom vlastnosti takto upravených zeolitov a ich možnosti použitia.

### Príprava vzoriek

Pre náš výskum sme použili vzorky klinoptilolitu z Nižného Hrabovca, informácie o ložisku možno nájsť v (Kozáč, 1981). Vzorky boli pripravené na Katedre anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty v Košiciach a na Katedre fyziky TU FEI v Košiciach. Na meranie bola použitá metóda jadrovej magnetickej rezonancie - ďalej len NMR.

Pre nasledujúci súbor meraní bola vybraná vzorka horniny z lomu v Nižnom Hrabovci, ktorá pochádza z pravej strany lomu, a obsahuje 57,2% klinoptilolitu (Sopková, 1998), zvyšok tvoria iné horniny. V ďalšom texte je označovaná ako CT. Pôsobením  $\text{CuSO}_4$  na prírodný klinoptilolit bol získaný produkt, ktorý mal vo svojich štruktúrach naviazané mednaté kationy. Ich naviazanie sa prejavilo sivozeleným zafarbením prírodného klinoptilolitu. Príslušná vzorka je označená Cu -CT. Pôsobením etyléndiamínu na Cu -CT formu bol získaný svetlomodrofialový produkt, ktorý obsahuje etyléndiamín viazaný na  $\text{Cu}^{2+}$  kationy. Vzorka je v ďalšom texte označená ako Cu-en-CT. Etyléndiamín je tu prítomný v kanálikovom systéme klinoptilolitu spolu s meďou (Reháková, 1997). Predpokladá sa, že je viazaný koordinačnou väzbou na Cu (II), analogickým spôsobom ako v syntetickom zeolite Cu-en-ZSM5 (Reháková a iní, 2001). Keďže vzorky obsahujú aj voľnú vodu, ktorá nie je pre meranie NMR žiadúca, bolo potrebné ju zo vzoriek odstrániť. Za tým účelom boli vzorky aj tepelne aktivované, t. j. umiestnené do pecky a ponechané v nej 10 minút pri teplote  $105^\circ\text{C}$ . Bod varu etyléndiamínu je

<sup>1</sup> Ing. Stanislava Nagyová, Katedra fyziky, FEI TU, Komenského park 2, 043 53 Košice  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 12.7.2001)

totiž len o niekoľko stupňov vyšší, takže som nechcela  $105^\circ\text{C}$  prekročiť. (Kvôli rozlíšeniu sú potom v ďalšom texte vzorky s odstránenou voľnou vodou označené symbolom t.)

### Analytická kontrola produktov

Zloženie prírodného klinoptilolitu bolo zistené elektrónovou mikroanalýzou (Görcsösová, 1996) a namerané výsledky korelujú s výsledkami uvádzanými v literatúre (Kozáč, 1981), viď. tabuľka č. 1:

Tab.1. Zloženie meranej vzorky klinoptilolitu.  
Tab.1. Composition of the measured clinoptilolite sample.

Zloženie [%]							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$
73,94	12,31	0,5	3,98	5,24	3,48	-	0,75

Elektrónovou mikroanalýzou bol zistený aj obsah Cu v pripravených produktoch. Vzorka Cu-CT obsahuje 5,92% medi a vzorka Cu-en-CT má 5,38% medi.

Kvôli zisteniu obsahu dusíka, uhlíka a vodíka bola vzorka Cu-en-CT analyzovaná aj CHN metódou, ktorá v nej potvrdila prítomnosť dusíka, uhlíka a vodíka. Obsah uhlíka predstavuje 1,49%, dusíka 1,24% a vodíka 1,28%. Na základe výsledkov termickej analýzy a CHN analýzy bol určený priemerný obsah etyléndiamínu vo vzorke 3% (Görcsösová, 1996). V uvedenej literatúre (Görcsösová, 1996) sú uvedené aj výsledky termickej analýzy produktov CT, Cu-CT a Cu-en-CT. Porovnanie DTA kriviek uvedených troch vzoriek taktiež potvrdilo rozdielnosť produktov, aj keď pre podrobnejší opis uvoľňovania etyléndiamínu a vody by boli vhodné aj ďalšie analýzy a identifikácia medziproduktov termického rozkladu.

### Metóda merania

Merania NMR boli robené pri izbovej teplote na CW spektrometri, ktorý bol skonštruovaný na Katedre fyziky FEI TU v Košiciach (Ševčovič a Mede, 1991) a ktorý má pracovnú frekvenciu 10,545 MHz. Derivačné záznamy spektier sú priemerom 14 akumulovaných meraní.

Samotná NMR metóda je už dosť dlho známa a informácie o nej možno získať v mnohých publikáciách, napr. (Ševčovič, 2000, Pfeiffer, 1976). Magnetická rezonancia nastáva vtedy, keď materiál, umiestnený v stálom magnetickom poli, absorbuje energiu z oscilačného magnetického poľa, a to v dôsledku prítomnosti malých elementárnych magnetov v látke. Podstata absorpcie je spojená s prechodmi medzi vlastnými energiami magnetických dipólov. Ak ide o prechody medzi energetickými stavmi magnetického momentu jadra, potom ide o jadrovú magnetickú rezonanciu. Možno ju pozorovať u tých jadier, ktorých hmotnostné číslo a atómové číslo nie sú obe súčasne párne. Napríklad u jadier vodíka so spinovým kvantovým číslom  $I = 1/2$  vznikajú vo vonkajšom magnetickom poli dve energetické úrovne, medzi ktorými je rozdiel energií

$$\Delta E = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} = h\nu_0, \quad (1)$$

kde  $h$  je Planckova konštanta,  $\gamma$  je gyromagnetický pomer,  $B_0$  je amplitúda indukcie statického magnetického poľa a  $\nu_0$  je rezonančná frekvencia. Spektrometer je skonštruovaný tak, že oscilujúce pole má stálu frekvenciu a počas merania sa mení jednosmerné magnetické pole  $B$ . Keď  $B$  dosiahne hodnotu, pri ktorej je splnená uvedená rezonančná podmienka, dochádza k veľkému pohlcovaniu elektromagnetickej energie, čo môže experimentátor pozorovať meracím prístrojom. Záznam rezonančnej krivky má pri rezonancii maximum. Ak krivku zderivujeme, dostávame derivačný záznam, viď obr.1, 2, 3. Tvar rezonančnej čiary poskytuje informácie o štruktúre vzorky Dôležitými charakteristikami rezonančnej čiary je tzv. šírka čiary a druhý moment  $S_2$ :

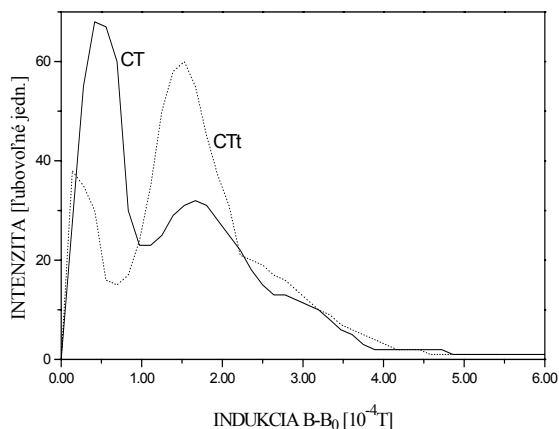
$$S_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (H - H_0)^2 f(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(H) dH}, \quad (2)$$

kde  $H$  je intenzita magnetického poľa. Druhý moment  $S_2$  závisí na okolí rezonujúcich jadier, t.j. na tom, ako magnetické pole okolitých jadier ovplyvňuje lokálne magnetické pole v mieste rezonujúcich jadier. V našom prípade pozorujeme vo vzorke rezonanciu jadier vodíka, pretože spektrometer, na ktorom prebiehali merania, je skonštruovaný na registráciu vodíkových jadier. Pre pevné usporiadanie jadier, t.j. bez tepelného či iného pohybu, sa druhý moment dá aj vypočítať (Pfeiffer, 1976). Keďže podľa toho výpočtu závisí  $S_2$  inverzne na šiestej mocnине vzdialeností okolitých jadier, reálne naň vplyvajú len jadrá v najbližšom okolí. Teda ak dôjde k tomu, že sa vodíkové jadrá zhľukujú alebo viažu na niektorý prvok vo vzorke,  $S_2$  sa zväčší. V meraniach je to vidieť pri porovnaní  $S_2$  vzoriek CT a Cu-CT, lebo podľa spôsobu prípravy meraných vzoriek je pravdepodobné, že Cu-CT obsahuje v kanálovom systéme aj  $\text{CuSO}_4$  a že časť vody obsiahnutej v klinoptilolitovej vzorke sa

môže viazať s  $\text{CuSO}_4$  a vytvára  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Tu sú jadrá vodíka bližšie k sebe ako v pôvodnej vzorke CT, čo má za následok vyšší druhý moment (viď časť Namerané výsledky a diskusia).

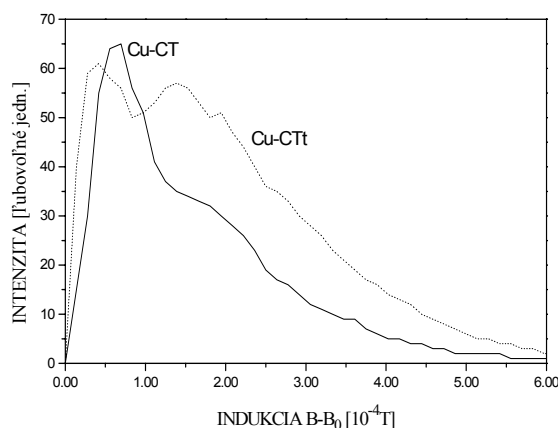
### Namerané výsledky a diskusia

Experimentálne získané spektrá všetkých troch vzoriek pred tepelnou aktiváciou a po nej sú na obr.č. 1,2,3. Na osi x je vyneseny rozdiel indukcie jednosmerného poľa B a indukcie toho istého poľa pri prechode cez rezonanciu  $B_0$  v Gaussoch a na osi y je vynesena intenzita zaznamenaného signálu.



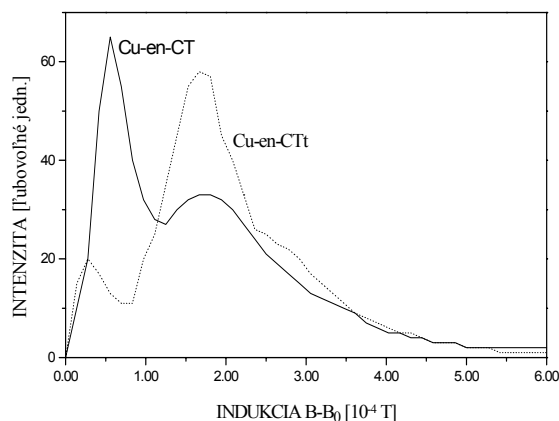
Obr.1. Normované NMR spektrá vzoriek CT (súvislá čiara) a CTt (bodkovaná čiara). Pracovné parametre spektrometra: amplitúda modulačného poľa 0,3 G, časová konštanta fázového detektora 0,12 s, rýchlosť prechodu cez rezonanciu 9,3 mG/s, swift poľa 25 G na 180 mm záznamu. U vzorky po ohriatí je amplitúda modulačného poľa 0,22 G, časová konštanta 0,1 s.

Fig.1. Normed NMR spectra of the samples CT (solid line) and CTt (dot line). The spectrometer was operated at the modulation magnetic field amplitude 0.3G, phase detector time constant 0.12s, speed of the field 9.3mG/s, swift of the field 25G per 180mm of the recording. For the heated sample the modulation field amplitude is 0.22G, time constant 0.1s.



Obr.2. Normované NMR spektrá vzoriek Cu-CT (súvislá čiara) a Cu-CTt (bodkovaná čiara). Pracovné parametre spektrometra sú ako u vzoriek na obr.1.

Fig.2. Normed NMR spectra of the samples Cu-CT (solid line) and Cu-CTt (dot line). The parameters of the spectrometer are the same as in Fig.1.



Obr.3. Normované NMR spektrá vzoriek Cu-en-CT (súvislá čiara) a Cu-en-CTt (bodkovaná čiara). Pracovné parametre spektrometra sú ako na obr.1.

Fig.3. Normed NMR spectra of the samples Cu-en-CT (solid line) and Cu-en-CTt (dot line). The operation parameters of the spectrometer are as in Fig.1.

Na jednotlivých obrázkoch sú uvedené vždy dve krivky, jedna je namerané spektrum príslušnej vzorky pred odstránením voľnej vody a druhá po jej odstránení v piecke. Podľa tvaru čiar možno usudzovať, že sa skladajú aspoň z troch zložiek, teda že každú čiaru možno rozložiť na tri čiastkové čiary tak, že výsledná čiara je ich súčtom. Podľa toho možno usudzovať na aspoň tri polohy rezonujúcich molekúl, t.j. molekúl obsahujúcich vodík. V sledovanom prípade sú to OH skupiny pozdĺž stien kanálikov, molekuly vody a molekuly etyléndiamínu, ktoré obsahujú vodík a ovplyvňujú tvar rezonančnej čiary. Keďže cieľom práce je zistiť, ako etyléndiamín vplyva na rezonančné čiary a či sa z nich dá usudzovať na prítomnosť etyléndiamínu, bolo potrebné jednotlivé rezonančné čiary medzi sebou porovnať a z ich zmien usúdiť na zmeny v štruktúre vzoriek.

K porovnaniu sa hodia spektrá vzoriek po odstránení voľnej vody, pretože vo vzorkách rezonuje vodík obsiahnutý v etyléndiamíne, ale aj vo vode. Keď chceme vyhodnotiť len vplyv etyléndiamínu na rezonančnú čiaru, je dobré ak je tam vody čo najmenej.

Pri porovnaní spektra vzorky CTt so vzorkou Cu-CTt vidieť výraznú zmenu, a to v intenzite jednotlivých častí spektra. Zmena šírky úzkej čiary je tu však sotva rozpoznateľná. Keď ďalej porovnáme tretiu vzorku Cu-en-CTt s predošlými dvoma, vidíme, že pripomína svojím tvarom vzorku CTt „čistého“ klinoptilolitu bez Cu

(II) katiónov a bez molekúl en. Etyléndiamín v štruktúre sa na rezonančných čiarach prejavuje tak, že pôsobí ako keby potláčal vplyv Cu (II) katiónov na rezonančnú čiaru. Vysvetlením môže byť skutočnosť, že Cu (II) katióny sú paramagnetické a molekuly en sú diamagnetické. V prípade, že nie sú rozložené homogénne, ale sú sústredené v okolí paramagnetických rezonančných centier, čiastočne rušia vplyv paramagnetických atómov.

Výpočty druhého momentu  $S_2$  dávajú pre uvedené tri čiary nasledujúce hodnoty:

Tab.2. Namerané hodnoty druhých momentov  $S_2$ .  
Tab.2. Experimental values of the second moment  $S_2$ .

$S_2 [10^{-8} \text{ T}^2]$					
CT	CTt	Cu-CT	Cu-CTt	Cu-en-CT	Cu-en-CTt
2,61	2,02	3,09	3,50	4,45	3,69

Hodnoty  $S_2$  pre merané vzorky boli vypočítané pomocou vzorca (2) a to obvyklým postupom spracovania nameraných spektier. Jednotlivé spektrá boli tabelované a otabelované výsledky boli vyhodnotené počítačovým programom na výpočet druhých momentov. Relatívne malé hodnoty  $S_2$  nie sú u zeolitov neobvyklé, viď napr. (Kvlividze, 1964, Thompson, 1974, Nagyová, 1997).

Hodnota druhého momentu sa skladá z diamagnetického a paramagnetického podielu  $S_2 = S_{2d} + S_{2p}$ , kde  $S_{2d}$  je príspevok najbližších protónov a Al jadier a  $S_{2p}$  je príspevok od spinov paramagnetických jadier vo vzorke. Keďže v druhej vzorke sú aj paramagnetické Cu (II) katióny, druhý moment druhej vzorky má byť väčší než druhý moment prvej vzorky, čo súhlasí s prvými dvoma nameranými hodnotami druhých momentov. Vysvetlením však môže byť aj väzba  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ako je to uvedené v predchádzajúcom texte.

Tretia vzorka s en má druhý moment najväčší. Z toho možno usudzovať na etyléndiamín rozložený vo vzorke nie homogénne, ale sústredené v zhlukoch. Pravdepodobne je viazaný koordináčnou väzbou s iónmi medi v kanálikoch klinoptilolitu. Na koordináčnú väzbu etyléndiamínu v meraných vzorkách možno usudzovať na základe výsledkov v publikácii (Reháková, 2001), kde boli vykonané podobné merania na podobných vzorkách syntetického zeolitu ZSM5. Zeolit ZSM5 a jeho mednatá forma, obsahujúca etyléndiamín, tu boli skúmané viacerými metódami merania. Na základe nameraných výsledkov v spomenutom článku možno usudzovať, že etyléndiamín je vo vzorkách obsiahnutý vo vnútri kanálikov zeolitu ZSM5 a že je viazaný s atómami medi, nie je v kanálikoch umiestnený voľne.

### Záver

Na výsledkoch NMR meraní bola potvrdená rozdielnosť vzoriek bez etyléndiamínu a s etyléndiamínom a možnosť preukázania prítomnosti en vo vzorke použitím NMR metódy. Etyléndiamín v tretej vzorke ovplyvňuje rezonančnú čiaru aj charakteristický parameter - druhý moment, zmena šírky jednotlivých čiar nebola však v rámci uvedených meraní pozorovateľná. Avšak na jednoznačné stanovenie chemickej väzby etyléndiamínu vo vzorke samotná  $^1\text{H}$  NMR metóda nestačí.

### Literatúra

- GÖRCSÖSOVÁ, S.: Diplomová práca. Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Katedra anorganickej chémie. Košice, 1996.
- KVLIVIDZE, V. I.: Doklady Akademii Nauk, SSSR, Tom 157, No.1. Moskva 1964.
- KOYAMA, K., TAKÉUCHI, Y.: Zeitschrift für Kristallographie, 45. 1977.
- KOZÁČ, J.: Záverečná správa o zeolitoch z Nižného Hrabovca. Geologický prieskum, SGÚ Bratislava, 1981.
- NAGYOVÁ, S.: Acta Physica Slovaca, vol.47, No.5. Bratislava 1997.
- PFEIFFER, H.: Physics Reports, Section C of Physics Letters. North-Holland Publishing Company, 1976.
- REHÁKOVÁ, M., SOPKOVÁ, A., CASCIOLA, M., BASTL, Z.: Solid State Ionics. 66, 1997.
- REHÁKOVÁ, M.: Inkluzívne zlúčeniny typu zeolitov, vlastnosti a možnosti aplikácie v praxi. Habilitačná práca. Košice UPJŠ, 1997.
- REHÁKOVÁ, M., WADSTEN, T., NAGYOVÁ, S., BASTL, Z., BRIANČIN, J.: Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. Kluwer Academic Publishers, Netherland, 39(1-2) 2001.
- SOPKOVÁ, A., MONDÍK, P., REHÁKOVÁ, M.: STP Pharma Sciences. 4,5, 1994.
- SOPKOVÁ, M., BUBANEC, J., MIHALIČ, A.: Rudy. 10, 298 (1988).
- ŠEVČOVIČ, L., MEDE, F.: Elektrotechnický časopis. 42,(1991).
- ŠEVČOVIČ, L.: Dizertačná práca. FEI Technická univerzita Košice, 2000.
- THOMPSON, R. T., KNISPEL, R. R., PETCH, H.E.: Can. J. Phys. 52, 2164. 1974.