

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАМИ ЕВРОПИЯ И МЕДИ

© 2013 г. Ж. В. Фаустова*, Ю. Г. Слизов*, М. А. Гавриленко**

* Томский государственный университет

** Томский политехнический институт

E-mail: zh_malisheva@sibmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2012 г.

Синтезированы новые мезопористые материалы на основе тетраэтоксисилана – сорбенты, полученные с использованием поверхностно-активных веществ. Проведена количественная оценка хроматографической полярности, рассчитаны индексы удерживания Ковача и коэффициенты полярности Роршнайдера. На основании физико-химических данных показано, что модифицирование носителей хелатсодержащими комплексами изменяет структуру и свойства исходных сорбентов. Значительно возрастают дифференциальные молярные свободные энергии Гиббса для сорбента, модифицированного ацетилацетонатом меди, по отношению к этанолу ($-\Delta G_i' = 7.09$ кДж/моль) и нитрометану ($-\Delta G_i' = 6.75$ кДж/моль), по сравнению с исходным силикагелем (5.43 и 4.15 кДж/моль соответственно).

Ключевые слова: сорбент, хелат, хроматография, синтез.

DOI: 10.7868/S0044453713060083

Синтез мезопористых материалов на основе оксида кремния с заданной структурой и морфологией привлекают большое внимание исследователей благодаря широким возможностям их применения в хроматографии, катализе, косметике и в фотонных кристаллах [1]. Один из перспективных подходов к созданию новых и улучшению качества уже известных материалов – применение в качестве исходных веществ различных алкоксидов (алкоголятов металлов и алкильных эфиров ортокислот) [2, 3]. Такие пористые материалы могут быть использованы в газовой хроматографии в качестве сорбентов и носителей, модифицированных комплексными соединениями хелатного типа. Подобное сочетание открывает широкие возможности для целенаправленного создания новых хроматографических и сорбционных материалов с заданным набором свойств, позволяет улучшить селективность разделения и ряд других важных хроматографических характеристик [4, 5].

Цель данной работы – создание новых мезопористых сорбционных материалов, полученных с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), исследование структурных и хроматографических свойств данных сорбентов, определение характеристик удерживания и термодинамических параметров для тестовых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На поверхности диатомитового носителя Хроматона N-AW (0.20–0.25 мм) синтезировали слой мезопористого оксида кремния. Синтез проводили при комнатной температуре путем реакции гидролиза ТЭОС в смешанном водно-этанольном растворителе, используя полиэтиленгликоль (ПЭГ-115) в качестве темплатов. ПАВ растворяли в спирте, в полученный гомогенный раствор добавляли воду, растворы ТЭОС и HCl в различных количествах. Реакционную смесь наносили на Хроматон N-AW и высушивали на роторном испарителе при 60°C, затем прокачивали в муфельной печи от 25 до 600°C, в течение 6 ч, со скоростью нагрева 1.5 К/мин.

Полученные таким образом сорбенты подвергали дальнейшему модифицированию методом нанесения ацетилацетонатов металлов $Me(acac)_n$ из раствора путем постепенного испарения летучего растворителя ($CHCl_3$) при комнатной температуре, что позволило обеспечить достаточно равномерное покрытие поверхности сорбента. Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000, хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали стеклянные наполненные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм.

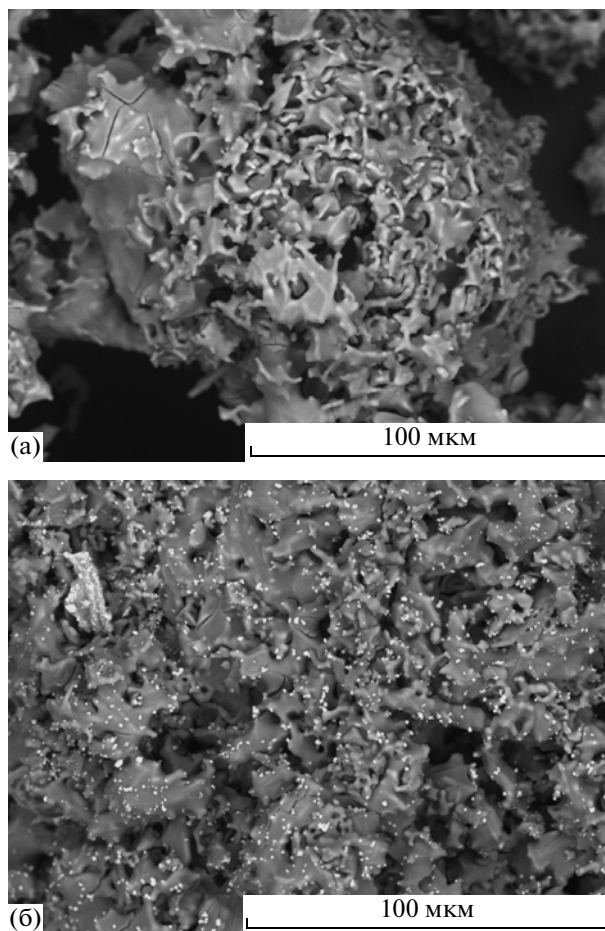
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроскопические исследования показали, что силикагель состоит из частиц неправильной формы, на поверхности которых имеются неоднородности в виде выпуклых наростов, различных трещин и впадин. При модифицировании поверхности ацетилацетонатом европия частицы исходного сорбента равномерно покрываются кристаллами $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (рисунок). Комплексы $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на поверхности силикагеля располагаются в виде островковых структур. Несмотря на равномерность распределения ассоциатов меди, следует отметить их преимущественное расположение в местах “дефектов” структуры исходного силикагеля (в районе выпуклостей, трещин, впадин и т. п.). Результаты количественного элементного анализа показали наличие меди и европия в каждой точке исследуемого образца.

Полярность сорбентов в процессе модифицирования оценивали по индексам удерживания Ковача и коэффициентам Роршнайдера относительно Карбопака В для тестовых соединений (бензол, этанол, метилэтилкетон, нитрометан) [6]. Модифицирование поверхности полученных сорбентов ацетилацетонатами европия и меди приводит к увеличению как суммарной хроматографической полярности исходного силикагеля, так и по каждому классу соединений в отдельности (табл. 1).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что особенно значительное увеличение полярности сорбентов, модифицированных $\text{Eu}(\text{acac})_3$, наблюдается для нуклеофильных фрагментов молекул сорбатов, поскольку ацетилацетонатные лиганды неполностью компенсируют электронную плотность на центральном ионе металла [7]. Это объясняется, по-видимому, строением комплекса, содержащего три бидентатных лиганда при координационном числе Eu^{3+} , равном 8. Комплексы MeL_3 часто являются кислотами Льюиса и могут реагировать с нейтральными донорными молекулами.

Для более детальной оценки способности сорбентов к селективным взаимодействиям определены [8] значения дифференциальной молярной энергии Гиббса ($-\Delta G_i'$) тестовых веществ: бензола,



Микрофотографии поверхностей сорбентов: а – хроматон N + SiO_2 + 5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$, б – хроматон N + SiO_2 + 5% $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

этанола, 2-бутанона, пиридина и нитрометана, которые указывают на способность неподвижной фазы соответственно к π -комплексобразованию, образованию водородных связей, донорно-акцепторному взаимодействию со слабыми донорами электронов, с основаниями и с акцепторами электронов (табл. 2). При этом, как известно, чем выше значение $-\Delta G_i'$ для определенного тестового соединения, тем больше способность фазы к удерживанию соединений соответствующих классов, и тем сильнее данный тип взаимодействия. Отно-

Таблица 1. Индексы удерживания Ковача тестовых веществ (I) и коэффициенты полярности Роршнайдера сорбентов при 150°C

№	Сорбент	$s_{уд}$, м ² /г	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан		Σ
			I	X	I	Y	I	Z	I	U	
1	Хроматон N + SiO_2	97	648	0.87	663	3.67	855	3.79	586	2.28	10.61
2	Хроматон N + SiO_2 + 5% $\text{Eu}(\text{AA})_3$	59	661	1.00	688	3.92	875	3.99	674	3.16	12.07
3	Хроматон N + SiO_2 + 5% $\text{Cu}(\text{AA})_2$	53	651	0.90	680	3.84	872	3.96	668	3.10	11.80

Таблица 2. Дифференциальные молярные свободные энергии Гиббса ($-\Delta G_i'$, кДж/моль) тестовых веществ на полученных сорбентах ($S_r = 0.18$)

Тестовое соединение	150°C	160°C	170°C	200°C	150°C	160°C	170°C	200°C	150°C	160°C	170°C	200°C
	сорбент 1				сорбент 2				сорбент 3			
Бензол	5.35	4.23	3.55	0.42	4.48	4.02	3.25	0.89	6.27	4.84	4.52	1.21
Нитрометан	4.15	3.08	2.05	0.48	5.15	4.18	3.50	1.62	6.75	5.39	4.81	1.36
Бутаон-2	10.35	9.61	9.37	5.20	10.64	9.50	8.78	5.94	11.89	10.89	10.65	6.62
Этанол	5.43	4.40	4.34	0.49	5.79	4.95	4.35	1.27	7.09	5.88	4.55	1.46
Пиридин	—	—	—	12.26	—	—	—	11.78	—	—	—	10.71

Примечание. Номера сорбентов см. табл. 1.

сительное стандартное отклонение полученных результатов не выходит за рамки случайной погрешности.

На основании значений $-\Delta G_i'$ можно сделать определенные предположения о структуре хелатных комплексов. В частности, сорбционная активность комплексов проявляется главным образом как внешнесферное комплексообразование и электростатическое взаимодействие. При этом основную роль играет геометрическое строение модифицирующих комплексов. Установлено, что хелатные комплексы меди имеют плоское расположение циклов с координационным числом 4, при этом каждая молекула ацетилацетона занимает в координационной сфере металла два координационных места. Благодаря этому координационная сфера оказывается полностью насыщенной, и образуется химически инертная и энергетически нейтральная молекула, в которой ион металла заключен как бы в органическую оболочку [4].

Следовательно, все межмолекулярные взаимодействия между активными центрами комплексов меди и функциональными группами сорбатов могут осуществляться за счет электростатических сил. Плоские хелатные комплексы склонны к электростатическим взаимодействиям на близком расстоянии. Таким образом они могут специфично удерживать молекулы с избытком электронной плотности, атомы которых содержат неподеленные электронные пары или склонны к π -комплексообразованию. Значительно возрастают дифференциальные молярные свободные энергии растворения для сорбента, модифицированного ацетилацетонатом меди, по отношению к этанолу и нитрометану по сравнению с исходным силикагелем. Можно предположить, что метильные группы ацетилацетона не препятствуют данным взаимодействиям, и энергетически выгодно, если они располагаются в *транс*-положении относительно плоскости кольца.

Взаимодействия комплексов $\text{Eu}(\text{acac})_3$ с молекулами сорбатов могут осуществляться как за счет электростатических сил притяжения, так и за счет внешнесферного комплексообразования. Как видно из термодинамических данных, уменьшаются значения $-\Delta G_i'$ по отношению к молекулам бензола по сравнению с исходным силикагелем. Комплекс $\text{Eu}(\text{acac})_3$ — объемный, и метильные группы ацетилацетона препятствуют π -комплексообразованию.

Таким образом, синтезированы новые мезопористые силикагели для газовой хроматографии. Модифицирование носителей хелатсодержащими комплексами изменяет структуру и свойства исходных сорбентов. Исследование возможности применения полученных сорбентов на основе силикагелей позволяет рекомендовать данные материалы для газохроматографического разделения легких олефиновых, ароматических и насыщенных углеводородов C_1 – C_{12} , спиртов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huijuan Zh., Jun W. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 1107.
2. Родионов М.Ю., Слюсаренко Е.М., Лукин В.В. // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. С. 865.
3. Siouffi A.M. // *J. Chromatography*. 2003. V. 1000. P. 801.
4. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
5. Fidalgo A., Mihargo L. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 347. P. 128.
6. Пецев Н., Коцев Н. *Справочник по газовой хроматографии*. М.: Мир, 1972. 260 с.
7. Лисичкин Г.В. *Химия привитых поверхностных соединений*. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
8. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. // *Коорд. химия*. 2002. Т. 28. № 10. С. 783.