

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.544.45
DOI 10.17223/24135542/4/5

Ж.В. Фаустова¹, Ю.Г. Слизов¹, М.А. Гавриленко²

¹Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)

²Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)

Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ

Работа выполнена в рамках госзадания (№_{госзед.} 114051370021)
Минобрнауки РФ (проект № 1432).

Синтезированы мезопористые сорбенты с нанесенными слоями хелатных комплексов ацетилацетонатов (АА) и бензоилацетонатов (БА) церия и европия. Методом адсорбции – десорбции азота изучены их текстурные характеристики. Установлено, что нанесение комплексов на поверхность исходного сорбента приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор. В ряду ацетилацетонаты > бензоилацетонаты наблюдается уменьшение полярности модифицированных сорбентов на основе Хроматона N–AW+SiO₂ по отношению ко всем классам тестовых соединений. На основании полученных данных по коэффициентам емкости сорбентов установлено, что наибольшей селективностью по отношению к алканам обладает сорбент, модифицированный бензоилацетонатом европия. Спирты и ароматические соединения лучше разделяются на сорбентах Хроматона N–AW+SiO₂, модифицированных ацетилацетонатами церия и европия.

Ключевые слова: газовая хроматография; хелатсодержащие сорбенты; бензоилацетон; ацетилацетон.

Введение

В настоящее время поверхностно-модифицированные силикагели являются объектами изучения многих исследователей, так как они находят широкое применение в качестве высокоэффективных сорбентов в газохроматографическом анализе для концентрирования и селективного разделения сложных органических смесей. Особый интерес при этом представляют хроматографические материалы, модифицированные β-дикарбонильными соединениями, которые позволяют в широком диапазоне варьировать физико-химические и газохроматографические свойства сорбентов. Существует до-

статочное большое количество экспериментальных работ в области создания и применения различных типов адсорбентов, неподвижных жидких фаз и аналитических колонок, содержащих β -дикарбонильные комплексы 3d-металлов [1–8], однако систематического исследования хроматографических свойств силикагелей с нанесенными слоями ацетилацетонатов и бензоилацетонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) а также их сравнительной характеристики не проводилось. В связи с этим является актуальным изучение их сорбционных свойств, исследование закономерностей взаимодействия с сорбатами различных типов в процессе хроматографирования и возможностей направленного изменения свойств сорбентов.

Цель данной работы – получение и исследование газохроматографических свойств сорбентов на основе мезопористого силикагеля, модифицированного ацетилацетонатами и бензоилацетонатами церия и европия, а также установление влияния природы модифицирующего комплекса на хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов.

Экспериментальная часть

На поверхности диатомитового носителя Хроматона N–AW (0,14–0,25 мм) синтезировали слои мезопористого оксида кремния. Синтез проводили в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония модифицированным методом Штобера–Финка–Бона [9] при использовании тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора кремнезема и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве супрамолекулярного темплата. ПАВ растворяли в водно-спиртовом растворителе, затем добавляли NH_4OH и порциями раствор ТЭОС. 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 со скоростью нагрева $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Полученные таким образом сорбенты подвергали дальнейшему модифицированию методом нанесения ацетилацетонатов $\text{Me}(\text{AA})_n$ и бензоилацетонатов $\text{Me}(\text{BA})_n$ металлов из раствора путем постепенного испарения летучего растворителя (CHCl_3) при комнатной температуре, что позволило обеспечить достаточно равномерное покрытие поверхности сорбента.

Площадь удельной поверхности, объем пор и распределение их по размерам полученных сорбентов характеризовали методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C с помощью газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020). Относительная погрешность метода составляет 10%. Хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные процессы с участием хроматографических сорбентов зависят от структурных свойств поверхности, ее развитости и пористости. Полученный сорбент имеет узкое распределение пор. Изотермы адсорбции для Хроматона N-AW+SiO₂ по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга, Э. Теллера (БДДТ) относятся к изотермам IV типа и характеризуются наличием петли гистерезиса [10]. Такие изотермы имеют выпуклую форму по отношению к оси p/p^0 вблизи начала координат вследствие сильного взаимодействия адсорбат – адсорбент и точки перегиба в области высоких относительных давлений.

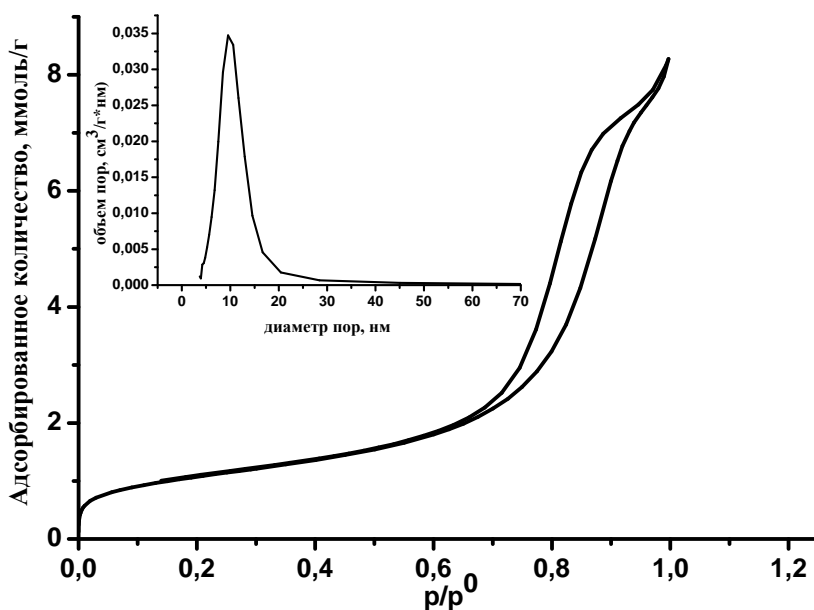


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Хроматона N-AW+SiO₂

Химическое модифицирование Хроматона N-AW+SiO₂ хелатами металлов приводит к изменению характеристик поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых сорбентов, представленные в табл. 1. Из таблицы видно, что нанесение на поверхность исходного носителя неподвижных фаз в виде комплексных соединений Me(AA)₃ и Me(BA)₃ приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор исходного носителя, при этом размер пор увеличивается незначительно, что может быть связано с заполнением мелких пор.

Таблица 1

**Характеристики пористой структуры и удельной поверхности
исследуемых сорбентов**

Сорбент	Суд, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Хроматон N-AW+SiO ₂	133	0,45	13
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА) ₃	117	0,41	14
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА) ₃	104	0,35	14
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(АА) ₃	109	0,36	13
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(АА) ₃	101	0,26	14

Для анализа сложных многокомпонентных смесей органических соединений различных классов необходимы адсорбенты, отличающиеся высокой полярностью, например, для определения неполярных примесей в полярной матрице, и наоборот. В этом случае используют хроматографические материалы, с помощью которых можно наиболее полно разделить компоненты смеси различной полярности. В связи с этим особое значение приобретает определение полярности и селективности хроматографических материалов по отношению к различным типам соединений. В настоящей работе количественную оценку полярности химически модифицированных кремнеземов проводили с использованием традиционных тестовых соединений, способных к проявлению характерных межмолекулярных взаимодействий (н-алканы – дисперсионные взаимодействия, бензол – π-π-взаимодействие, спирты – образование водородных связей, бутанон-2 и нитропропан – донорно-акцепторные и ориентационные взаимодействия).

Значения индексов удерживания Ковача (I) стандартных тестовых соединений и их разница относительно исходного Хроматона N-AW+SiO₂ (ΔI) при 120°C представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Индексы удерживания Ковача (I) сорбентов и их изменения
относительно исходного Хроматона N-AW+SiO₂ (ΔI)**

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитропропан	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Хроматон N-AW+SiO ₂)	652	–	828	–	1018	–	987	–
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА)	646	–6	825	–3	969	–49	937	–50
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(АА)	688	36	951	123	1016	–2	1063	76
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА)	665	13	845	17	1014	–4	989	2
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(АА)	622	–30	933	105	1074	56	1023	36

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении полярности модифицированных сорбентов на основе Хроматона N-AW+SiO₂ в ряду ацетилацетонат > бензоилацетонат по отношению ко всем классам тестовых соединений. Такая закономерность в удерживании соединений объясняется строением комплексов, а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла. Из экспериментальных данных видно, что значительное увеличение полярности характерно для ацетилацетонатов по отношению к этанолу и нитропропану.

Величины дифференциальной свободной мольной энергии адсорбции, представленные в табл. 3, наряду с приведенными выше индексами удерживания Ковыча позволяют провести оценку полярности сорбентов как способности к различным видам межмолекулярных взаимодействий. Значения дифференциальной свободной энергии адсорбции ($-\Delta G$) свидетельствуют об уменьшении электроакцепторных свойств в ряду ацетилацетонат > бензоилацетонат. При этом также повышается способность к электростатическим взаимодействиям с такими соединениями, как этанол и нитропропан.

Таблица 3

**Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции (ΔG)
веществ на полученных сорбентах, кДж/моль**

Сорбент	$-\Delta G$, кДж/моль				
	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	$-\text{Cn}_2-$
Хроматон N-AW+SiO ₂)	9,74	13,90	17,43	16,83	2,02
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(БА)	9,48	13,65	16,70	16,15	2,10
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Eu(AА)	8,57	14,32	15,54	16,85	2,25
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(БА)	9,66	13,49	16,83	16,31	2,07
Хроматон N-AW+SiO ₂ +Ce(AА)	8,24	14,74	17,65	16,69	2,21

Оценку селективности синтезированных сорбентов по отношению к гомологическим рядам алканов, аренов и спиртов проводили на основании углов наклона линейных зависимостей коэффициента емкости колонки $k_i(\text{эксп})$ от такой же характеристики колонки относительно немодифицированного Хроматона N-AW+SiO₂, принятой в качестве стандартной $k_i(\text{ст})$ (рис. 2). Наибольшая селективность хроматографического разделения между классами органических веществ достигается на колонках с максимальным расстоянием между корреляционными зависимостями коэффициентов емкости [11]. Сравнение угловых коэффициентов позволяет сделать вывод, что наилучшей разделительной способностью по отношению к алканам и спиртам обладает Хроматон N-AW+SiO₂, модифицированный бензоилацетонатом европия. Хроматон N-AW+SiO₂, модифицированный

ацетилацетонатом европия, характеризуется максимальными значениями коэффициентов емкости спиртов и позволяет их селективно разделять.

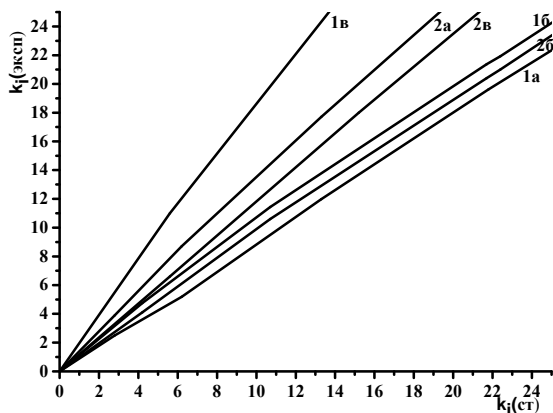


Рис. 2. Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на исходном Хроматоне N-AW+SiO₂ и модифицированном ацетилацетонатом (1) и бензоилацетонатом европия (2)

На рис. 3 представлены корреляционные зависимости коэффициентов емкости гомологических рядов алканов, аренов спиртов для ацетилацетонатов и бензоилацетонатов церия относительно немодифицированного Хроматона N-AW+SiO₂. Полученные данные позволяют заключить, что наибольшую селективность разделения хелаты церия проявляют к спиртам и ароматическим углеводородам. При этом также максимальная селективность разделения внутри гомологического ряда алканов достигается на сорбентах, модифицированных ацетилацетонатами церия.

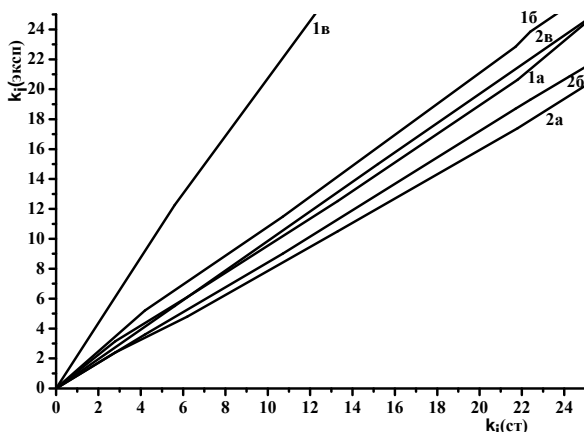


Рис. 3. Коэффициенты емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на исходном Хроматоне N-AW+SiO₂ и модифицированном ацетилацетонатом (1) и бензоилацетонатом церия (2)

Заключение

Таким образом, модифицирование поверхности Хроматона N–AW+SiO₂ ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ обуславливает существенное изменение их хроматографических свойств. Варьирование природы лиганда в составе нанесенного слоя, а также распределение электронной плотности в структуре комплекса приводит к уменьшению параметров удерживания и полярности сорбентов по отношению к тестовым соединениям в ряду ацетилацетонаты > бензоилацетонаты металлов, при этом значительные изменения наблюдаются по отношению к этанолу и нитрометану. Согласно полученным данным по коэффициентам емкости сорбентов, Хроматон N–AW+SiO₂, модифицированный ацетилацетонатами европия и церия, может успешно использоваться для газохроматографического разделения спиртов и ароматических углеводов. Хроматон N–AW+SiO₂+Eu(БА)₃ наиболее селективно разделяет алканы.

Литература

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. М. : Химия, 1986. 247 с.
2. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Slizhov Y.G., Faustova Z.V., Gavrilenko N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 448–452.
3. Диденко Т.А., Веревкина О.А. Синтез и исследование свойств химически модифицированного силикагеля с привитыми аминогруппами // *Омский научный вестник*. 2013. № 3. С. 44–47.
4. Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Получение мезопористых сорбентов и изучение их физико-химических свойств // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2009. Т. 52, № 12–2. С. 126–129.
5. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Матвеева Т.Н. Применение ацетилацетонатов металлов как нанесенной фазы на сорбентах силипор и хроматон // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, № 8. С. 1286.
6. Wasiak W., Urbaniak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups // *Journal Chromatography A*. 1997. Vol. 757. P. 137–143.
7. Макарычева А.И., Слизов Ю.Г., Рыжова Г.Л. Получение и исследование физико-химических свойств модифицированного силикагеля для газовой хроматографии // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2014. Т. 57, № 7–2. С. 79–83.
8. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2015. 162 с.
9. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci*. 1968. Vol. 26, № 1. P. 62–69.
10. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. 306 с.
11. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.З. Хемометрика Л. : Химия, 1989. 296 с.

Авторский коллектив:

Фаустова Жанна Владимировна, аспирант химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: zhv.xf@mail.ru

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Гавриленко Михаил Алексеевич, доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: dce@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 45-53. DOI: 10.17223/24135542/4/5

Zh.V. Faustova¹, Yu.G. Slizhov¹, M.A. Gavrilenko²

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

²*National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation)*

Chromatographic studies of sorbents modified by acetylacetonates and benzoylacetone REE

The modern trend of development of the gas chromatography, as a method of qualitative and quantitative analysis of objects of natural origin, is the creation of new chromatographic materials having improved structural-sorption and analytical characteristics. The chromatographic materials modified by β -dicarbonyl compounds, which allow to vary over a wide range of physical and chemical properties and chromatographic sorbents are of particular interest. Despite the presence of a large number of works in the field of creation and application of various types of adsorbents, stationary liquid phase and analytical columns containing β -dicarbonyl complexes, the study of the properties of modified sorbents REE benzoylacetone and their comparison with acetylacetonates has not been conducted that determines the relevance of these studies.

In the work the mesoporous sorbents with coated layers of chelate complexes of acetylacetonates (AA) and benzoylacetone (BA), cerium and europium were synthesized. Their textural characteristics were studied by the method of adsorption-desorption of nitrogen. It was found that the coating of the initial sorbent surface by the complexes leads to a reduction of surface area and pore volume. Among acetylacetonates > benzoylacetone a decrease in the polarity of the modified sorbents based on Chromaton N-AW + SiO₂ with respect to all classes of test compounds is observed. On the basis of the coefficients of sorbent capacity data it was established that sorbent modified by europium benzoylacetone has the greatest selectivity to alkanes. Alcohols and aromatic compounds are better divided into sorbents Chromaton N-AW + SiO₂, modified by acetylacetonates of series and europium.

Keywords: *gas chromatography; chelate containing sorbents; benzoylacetone; acetylacetonate.*

Reference

1. Lisichkin G.V. Modificirovannye kremnezemy v sorbcii, katalize, khromatografii [Modified silica in sorption, catalysis, chromatography]. Moscow: Chemistry; 1986. 247 P. In Russian
2. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Slizhov Y.G., Faustova Zh.V., Gavrilenko N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography. *Advanced Materials Research*. 2014;1040:448–452.
3. Didenko T.A., Verevkina O.A. Sintez i issledovanie svoistv khimicheski modifitsirovannogo silikagelya s privityimi aminogruppami [Synthesis and study of properties of chemi-

- cally modified silica gel grafted with amino]. *Omskii nauchnyi vestnik* [Omsk Scientific Bulletin]. 2013;3:44–47. In Russian
4. Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Poluchenie mezoporistykh sorbentov I izuchenie ikh fiziko-khimicheskikh svoystv [Preparation of mesoporous sorbents and the study of their physical and chemical properties]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Fizika* [Russian Physics Journal]. 2009;52(12–2):126–129. In Russian
 5. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A., Matveeva T.N. Primenenie acetilacetonatov metellov kak nanesennoi fazy na sorbentakh silipor I khromaton [The use of metal acetylacetonates as the application phase on sorbents Silipor and Chromaton]. *Journal of Applied Chemistry*. 2000;73(8):1286. In Russian
 6. Wasiake W., Urbaniak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography V. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups. *Journal Chromatography A*. 1997;757:137–143.
 7. Makaricheva A.I., Slizhov Yu.G., Ryzhova G.L. Poluchenie I issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv modifitsirovannogo silikagelya dlya gazovoi khromatografii [Preparation and research of physical and chemical properties of the modified silica gel for gas chromatography]. *Izvestiya vysshykh uchebnykh zavedenii. Fizika* [Russian Physics Journal]. 2014;57(7–2):79–83. In Russian
 8. Pahnutova E.A. Sintez i issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv gazokhromatograficheskikh sorbentov na osnove silikagelei s privityimi khelatami β -dikarbonilnykh soedinenii [Synthesis and research of physical and chemical properties of the gas chromatography sorbents based on silica gels grafted with chelates β -dicarbonyl compounds]. PhD Thesis. Russian: Tomsk; 2015. 162 P. In Russian
 9. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968;26(1):62–69.
 10. Greg S., K. Singh. Adsorption, the specific surface area, porosity. Moscow: Mir; 1984. 306 P. In Russian
 11. Sharaf M.A., Illmen D.L., Kowalski B.Z. Chemometrics. L: Chemistry; 1989. 296 P. In Russian

Information about authors:

Faustova Zhanna V., post-graduate student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zhv.xf@mail.ru

Slizhov Yury G., PhD in Chemistry, Dean of the Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Gavrilenko Mikhail A., PhD, Leading Researcher, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dce@mail.ru