

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ
И БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТАМИ РЗЭ**

О. А. Селезнева, Ж. В. Фаустова, А.А. Федорова

Научный руководитель: доцент, к. х. н., Т. Н. Матвеева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: L.Lawlie@mail.ru

**INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL AND CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES
OF SORBENTS, MODIFIED REE'S ACETYLACETONATE AND BENZOYLACETONATE**

O. A. Selezneva, Zh. V. Faustova

Scientific Supervisor: Ph.D., T. N. Matveeva

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

E-mail: L.Lawlie@mail.ru

Abstract. *The compositions and structure of REE's acetylacetonate and benzoylacetonate were studied. Mesoporous sorbents with applied layers of these complexes were synthesized, their surface and chromatographic polarity were investigated in comparison with the original Chromaton N-AW+SiO₂. It is established that the surface modification by these complexes leads to a decrease in the specific surface with a small change in the average size and volume of pores. The General increase in the polarity of modified sorbents in comparison with the initial one is noted. It is found that acetylacetonates exhibit greater polarity, the greatest value among all presented complexes belongs to acetylacetonate Yb(III).*

Введение. Сорбенты применяются для разделения сложных смесей органических соединений, для сорбционного концентрирования микропримесей из газовой и жидкостной сред. Разные условия анализа требуют выбора сорбента с определенными свойствами. Химическое модифицирование сорбентов на основе силикагеля хелатами 1,3-дикарбонильных соединений позволяет получить новые сорбенты, свойства которых зависят от природы лиганда и центрального атома металла хелатного комплекса, от взаимодействия между комплексом и слоем силикагеля и от некоторых других факторов [1].

β-Дикетоны (1,3- или 2,4-дикарбонильные соединения) образуют хелаты различного строения почти со всеми элементами Периодической системы Д. И. Менделеева. Особый интерес представляют соединения β-дикетонов с редкоземельными элементами (РЗЭ), получение которых сопряжено с рядом трудностей, таких как недостаточная изученность структуры и синтеза β-дикетонатов РЗЭ, а также возможность загрязнения этих комплексов гидроксидами и солями самих РЗЭ и/или посторонними примесями [2, 3].

Целью данной работы являлось модифицирование ацетилацетонатами РЗЭ сорбента марки Хроматон N-AW с привитым слоем SiO₂, а также исследование физико-химических и газохроматографических свойств полученных сорбентов.

Материалы и методы исследования. В данной работе в качестве подложки для комплексов РЗЭ использовался сорбент Хроматон N-AW с нанесенными слоями мезопористого оксида кремния. Модификация сорбента проводилась методом нанесения ацетилацетонатов РЗЭ из раствора путем постепенного испарения летучего растворителя (CHCl_3) при комнатной температуре.

Площадь удельной поверхности полученных сорбентов, объем пор и распределение их по размерам исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при $-196\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020). Относительная погрешность метода составляет 10%.

Определение хроматографической полярности и параметров удерживания тестовых соединений проводили на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты. Состав и строение комплексов РЗЭ (III) подтверждали методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Обнаружено, что РЗЭ (III) образуют с β -дикетонами гидратированные трис-хелаты состава $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 4$). С помощью метода термогравиметрии определено, что ацетилацетонаты РЗЭ (III) стабильны вплоть до температуры $180\text{ }^\circ\text{C}$, что определяет температурный порог применимости данных материалов в практике хроматографического анализа.

В результате модифицирования кремнезёмов хелатами металлов согласно полученным данным (табл. 1) происходит уменьшение площади удельной поверхности, что свидетельствует об изменении пористой структуры материалов. Образцы обладают удельной поверхностью от 100 до $117\text{ м}^2/\text{г}$ и являются мезопористыми; после модификации объем и средний размер пор изменились незначительно.

Таблица 1

Результаты адсорбционной порометрии для исходного сорбента и модифицированного комплексами ацетилацетонатов ($\text{Ln}(\text{AA})_3$) и бензоилацетонатов ($\text{Ln}(\text{BA})_3$) РЗЭ (III)

Сорбент	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Хроматон N-AW + SiO_2	133	0,45	13
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{La}(\text{AA})_3$	100	0,46	14
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Ce}(\text{AA})_3$	109	0,36	13
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Eu}(\text{AA})_3$	101	0,26	14
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Yb}(\text{AA})_3$	101	0,38	15
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{La}(\text{BA})_3$	102	0,36	14
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Ce}(\text{BA})_3$	117	0,35	14
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Eu}(\text{BA})_3$	104	0,41	14
Хроматон N-AW + SiO_2 + $\text{Yb}(\text{BA})_3$	100	0,47	15

Оценку хроматографической полярности осуществляли по индексам удерживания Ковача и коэффициентам Роршнайдера при $150\text{ }^\circ\text{C}$ относительно Карбопака В. Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 2) выявил общее увеличение полярности модифицированных комплексами сорбентов по сравнению с исходным. Также обнаружена большая полярность комплексов ацетилацетоната перед бензоилацетонатом в соответствующих парах для каждого из представленных РЗЭ (III).

Показано, что наблюдается увеличение вклада ориентационного взаимодействия, образования водородных связей и донорно-акцепторного комплексообразования с молекулами сорбата в суммарную

полярность сорбента, при этом вклад дисперсионного взаимодействия и π -комплексобразования изменяется мало. Среди модифицированных сорбентов наибольшей полярностью характеризуются сорбенты с комплексами Yb(III) и Eu(III).

Таблица 2

Индексы удерживания Ковача (I) и коэффициенты Роршайдера (x, y, z, u) относительно Карбонака В при 150 °С

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан		$\Sigma(x, y, z, u)$
	I	x	I	y	I	z	I	u	
Хроматон N-AW + SiO ₂	661	1,00	886	5,90	1067	5,91	1007	6,49	19,30
Хроматон N-AW + SiO ₂ + La(ВА) ₃	674	1,13	810	5,14	956	4,80	933	5,75	16,82
Хроматон N-AW + SiO ₂ + La(АА) ₃	682	1,21	1040	7,44	1099	6,23	1087	7,29	22,17
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Ce(ВА) ₃	669	1,08	843	5,47	1009	5,33	950	5,92	17,80
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Ce(АА) ₃	713	1,52	959	6,63	1155	6,79	1104	7,46	22,4
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Eu(ВА) ₃	636	0,75	895	5,99	1095	6,19	1094	7,36	20,29
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Eu(АА) ₃	695	1,34	1033	7,37	1213	7,37	1139	7,81	23,89
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Yb(ВА) ₃	666	0,87	1064	7,68	1196	7,20	1039	6,81	22,56
Хроматон N-AW + SiO ₂ + Yb(АА) ₃	648	1,05	1227	9,31	1367	8,91	1216	8,58	27,85

Заключение. В ходе работы получены комплексы ацетилацетонатов и бензоилацетонатов Ce(III), Eu(III), Yb(III) и La(III), а также сорбенты, модифицированные данными комплексами. Исследована поверхность сорбентов и проведена оценка хроматографической полярности. Определен сорбент с наибольшей полярностью (Yb(АА)₃), все ацетилацетонаты из представленных проявляют большую полярность по сравнению с соответствующими бензоилацетонатами. И те, и другие обладают повышенным сродством к полярным соединениям, а значит, могут использоваться при анализе неполярных и малополярных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. // Под ред. докт. хим. наук Г.В. Лисичкина. - М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Фаустова Ж. В., Слизов Ю. Г., Гавриленко М. А. Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ // Вестник ТГУ. Химия. – 2016. - № 2. - С. 45–53.
3. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений : дис. ... канд. хим. наук / Е.А. Пахнутова. - Томск, 2015. - 162 с.