

УДК 543.544.45

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слизов

Томский государственный университет
E-mail: kirichenkozhenya160189@yandex.ru

Синтезированы хелатсодержащие хроматографические сорбенты с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с помощью последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля. Исследованы их структурные и хроматографические характеристики физико-химическими методами. Показано, что полученные сорбенты могут применяться в газовой хроматографии для разделения легких олефиновых, ароматических, насыщенных углеводородов, а также спиртов, альдегидов и кетонов.

Ключевые слова:

Газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, ацетилацетон.

Key words:

Gas chromatography, chelating packing sorbents, acetylacetone.

Создание новых сорбционных материалов с применением координационных соединений хелатного типа для модифицирования различных хроматографических сорбентов позволяет целенаправленно изменять структурные характеристики поверхности, природу межмолекулярных взаимодействий и оказывает влияние на селективность и эффективность разделения, что существенно расширяет возможности газохроматографического анализа разнообразных классов органических соединений [1, 2]. Повышенный интерес к таким модифицирующим добавкам вызван спецификой их химической природы, обуславливающей особое поведение в ходе хроматографического процесса [3, 4]. Так, склонность хелатов к проявлению различных специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат, а также значительная термическая стабильность по сравнению с обычными координационными соединениями делают их перспективными для получения многофункциональных высокоселективных сорбентов и неподвижных фаз [5].

Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов в широких пределах за счет изменения природы лигандов, металлов и характеристик поверхности носителя. Их использование в составе сорбционных материалов в определенной мере ограничено растворимостью в неподвижных фазах [6], термической устойчивостью и прочностью связывания с поверхностью сорбента [7]. Хелаты на основе ацетилацетоната никеля после химического закрепления на поверхности сорбента выгодно отличаются термической стабильностью, что позволяет использовать их в газовой хроматографии для разделения широкого вида веществ.

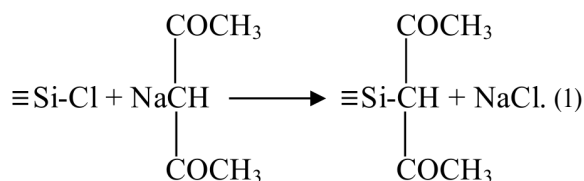
Целью работы являлась разработка способа синтеза сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с помощью последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования.

В качестве матрицы использовали силикагель отечественного производства марки Силохром С-120, к основным преимуществам которого относятся устойчивость к механическим и термическим воздействиям, а также незначительная собственная каталитическая активность [8]. Поверхность Силохрома покрыта гидроксильными группами, что обуславливает его способность к целенаправленному модифицированию.

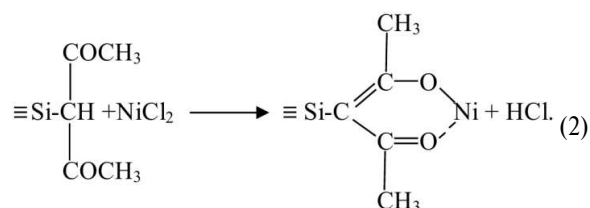
Дополнительную активацию поверхности силикагеля проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 ч с последующей сушкой при 200 °С в течение 6 ч [9]. После этого поверхность Силохрома подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена, предварительно осушенного хлористым кальцием с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении [10].

Степень хлорирования поверхности определяли титрованием Силохрома, суспензированного в дистиллированной воде, раствором щелочи в присутствии метиленового оранжевого. При использовании чистого тионилхлорида степень хлорирования силикагеля достигает 96 %.

В качестве лиганда-модификатора поверхности использовали ацетилацетон, при этом для проведения химической реакции на поверхности сорбента синтезировали натриевую соль ацетилацетона. На стадии введения лиганда (1) полученную соль растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя из раствора.



На заключительном этапе модифицированный сорбент обрабатывали этанольным раствором хлорида никеля (2). Структура синтезированного сорбента может быть представлена следующим образом:



С помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II (3020) производства Micromeritics (США) проведена оценка параметров площади удельной поверхности и пористости сорбентов. Использовали объемный вариант сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200 °С в течение

2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа приводит к уменьшению площади удельной поверхности и, соответственно, пористости, что связано с удерживанием комплексов краями крупных пор и закрытием мелких.

Таблица 1. Площадь удельной поверхности и пористость полученных образцов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г (относ. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Силохром С-120	112	1	37
Силохром С-120 после хлорирования	102	1	35
Силохром С-120 + ацетилацетонат никеля	93	1	33

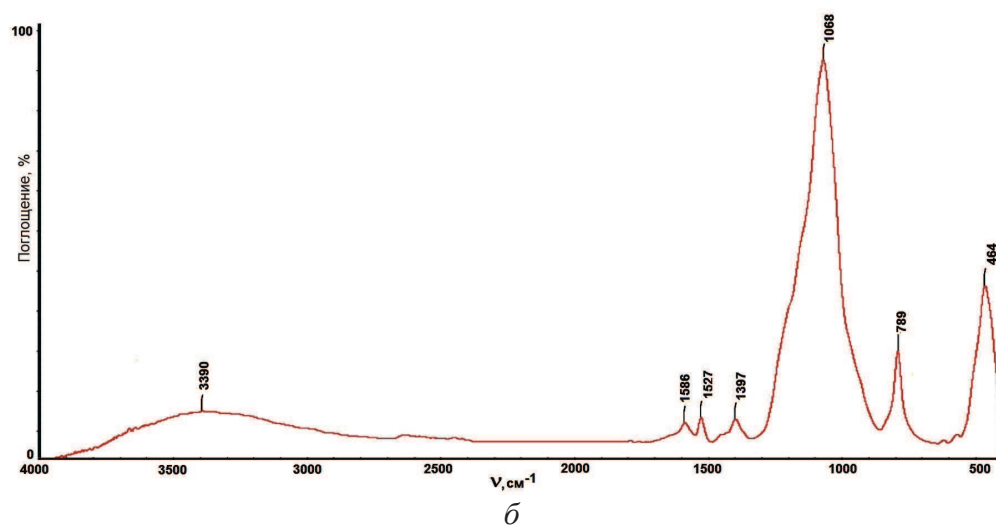
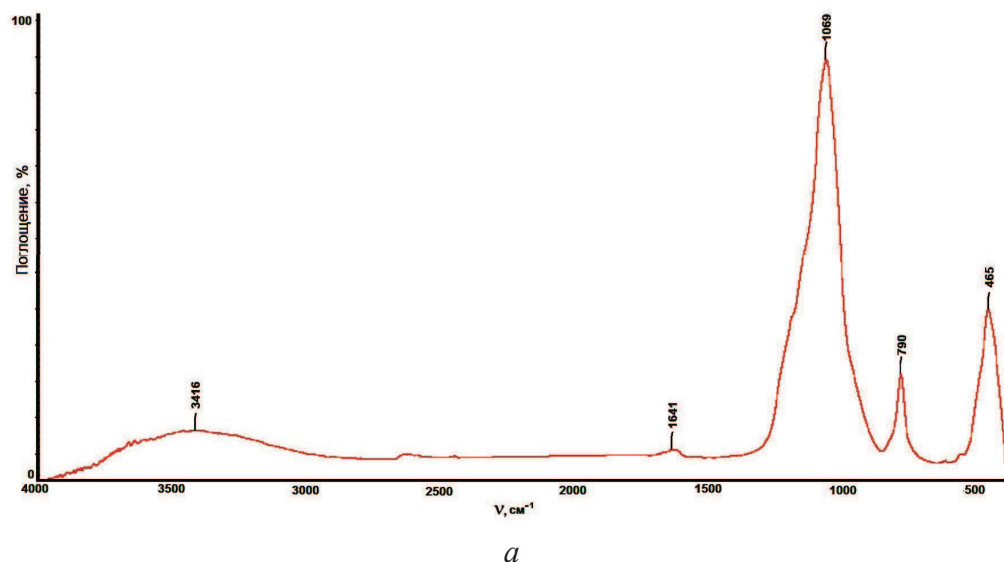


Рис. 1. ИК-спектры исходного Силохрома С-120 (а) и химически модифицированного ацетилацетонатом никеля (б)

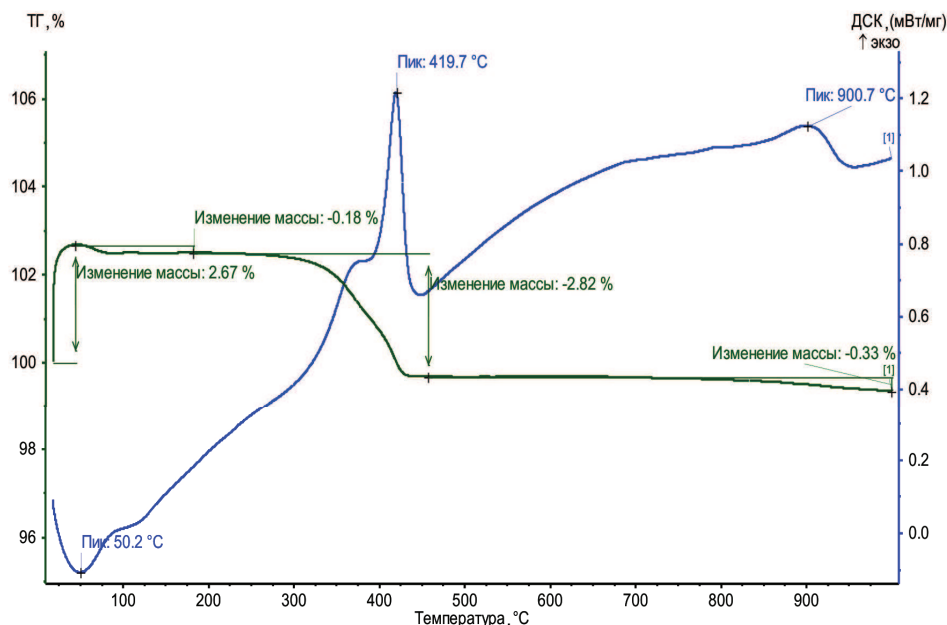


Рис. 2. Термограмма Силохрома С-120, модифицированного ацетилацетонатом никеля

Структуру синтезированных хелатов и модифицированных сорбентов оценивали по ИК-спектрам, полученным с использованием спектрофотометра фирмы Thermo Nicolet NEXUS FT-IR.

ИК-спектры записывали в области $4000...400\text{ см}^{-1}$. Для идентификации хелатов на поверхности сорбента сравнивали их спектры со спектрами Силохрома С-120 (рис. 1, а). Широкая полоса поглощения в области $3450...3350\text{ см}^{-1}$ и полоса 1650 см^{-1} соответствуют валентным ν - и деформационным δ -колебаниям ОН-связей. Для силикатного каркаса характерны полосы поглощения в области $1350...750\text{ см}^{-1}$ и $600...400\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями связей Si—O—Si.

В ИК-спектре модифицированного сорбента (рис. 1, б) появляются полосы поглощения валентных колебаний сопряженных $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ связей хелатного кольца при 1587 и 1527 см^{-1} . Полоса поглощения с максимумом 1397 см^{-1} связана с деформационными колебаниями хелатного кольца.

Термическую устойчивость хроматографических сорбентов определяли по результатам термogravиметрического анализа на приборе Netzsch STA 449 С в интервале температур $25...1000\text{ °C}$.

При нагревании в атмосфере воздуха модифицированного сорбента в интервале от 50 до 100 °C (рис. 2) наблюдается небольшое уменьшение массы образца, что связано с удалением адсорбированной воды (эндоэффект). Термическое разложение ацетилацетоната никеля начинается при 260 °C , при этом максимум тепловыделения (экзоэффект) достигается при 419 °C и характеризуется $2,82\%$ -м уменьшением массы сорбента.

Хроматографические исследования сорбентов проводили на хроматографе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом ре-

жиме. Использовали стеклянные колонки длиной $1,2\text{ м}$ и внутренним диаметром 3 мм . Скорость газа-носителя (гелий) — $30\text{ см}^3/\text{мин}$.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям были рассчитаны термодинамические параметры удерживания, индексы Ковача и коэффициенты полярности Роршайндера, рассчитанные по отношению к Карбопаку В [11].

Таблица 2. Индексы удерживания (RI) и коэффициенты полярности тестовых веществ (X, Y, Z, U) на исследуемых сорбентах при 150 °C

Сорбент	Бензол		Бутанон-2		Нитрометан		Этанол	
	RI	X	RI	Z	RI	U	RI	Y
Силохром С-120	641	0,80	1013	5,37	860	5,02	862	5,66
Силохром С-120 + Ni(acac)	611	0,50	950	4,74	830	4,72	836	5,10

Тестовые вещества, применяемые для определения полярности, характеризуют различные типы специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат: бензол (X) — π - π -взаимодействие; этанол (Y) — образование водородной связи с электронно-донорными функциональными группами сорбента; метилэтилкетон (Z) — ориентационное взаимодействие, донорно-акцепторное комплексобразование; нитрометан (U) — ориентационное, протонно-акцепторное взаимодействие. Значения индексов удерживания и коэффициентов Роршайндера (табл. 2) указывают на уменьшение полярности сорбента с привитыми слоями ацетилацетоната никеля по сравнению с Силохромом С-120 в отношении всех тестовых соединений. При этом меньшую полярность ацетилацетонат никеля проявляет к соединениям, склонным к π - π -взаимодействию (бензолу).

Таблица 3. Изостерическая теплота адсорбции (ΔQ , кДж/моль) и парциальная мольная энтальпия растворения (ΔH , кДж/моль) веществ на полученных сорбентах

Сорбент	Нитрометан		Бутанон-2		Этанол		Бензол		Гептен-1	
	ΔQ	ΔH	ΔQ	ΔH	ΔQ	ΔH	ΔQ	ΔH	ΔQ	ΔH
Силохром С-120	5,31	31,95	9,06	64,56	7,03	54,74	6,83	53,16	4,89	45,34
Силохром С-120 + Ni(асас)	3,85	28,66	7,57	59,32	6,33	48,97	5,58	46,05	3,34	42,79

Газохроматографическая полярность как способность сорбента к различным видам взаимодействий характеризуется величинами термодинамических характеристик (табл. 3).

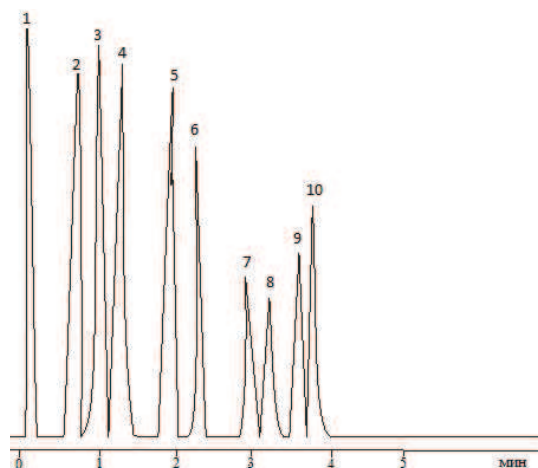


Рис. 3. Хроматограмма разделения смеси легких углеводородов на сорбенте Силохром С-120 + Ni(асас): 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – пропилен, 7 – изобутан, 8 – бутан, 9 – изопентан, 10 – пентан

При модифицировании Силохрома С-120 ацетилацетонатом никеля теплоты адсорбции и парциальные мольные энтальпии растворения для исследуемых классов веществ значительно уменьшаются, что особенно отражается на межмолекулярном взаимодействии с полярными молекулами, склонными к донорно-акцепторному комплексообразованию. Снижение суммарной полярности

модифицированного сорбента может происходить по причине экранирования лигандами хелата атома никеля, характеризующегося недостатком электронной плотности и склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию с нуклеофильными соединениями.

Выводы

1. Синтезированы новые сорбенты для газоадсорбционной хроматографии на основе Силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с использованием последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля.
2. Определена площадь удельной поверхности и пористость полученных образцов. Показано, что при модифицировании сорбентов площадь удельной поверхности уменьшается от 112 до 93 м²/г. С помощью ИК-спектроскопии доказано закрепление комплексов на поверхности Силохрома. По результатам термического анализа установлено, что полученный сорбент обладает значительной термической стабильностью: его использование возможно до 260 °С.
3. Рассчитаны характеристики удерживания тестовых соединений Роршайндера. Проведена оценка полярности полученных сорбентов. Показана возможность их использования в широком интервале температур для газохроматографического разделения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и других классов органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.
2. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
3. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит, 2003. – 140 с.
4. Cadogan D.F., Sawyer D.T. Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and Graphon // *Analyt. Chem.* – 1971. – V. 43. – № 7. – P. 941–943.
5. Гавриленко М.А., Боев А.С. Комплексообразование при модифицировании полиэтиленгликолевых хроматографических фаз ацетилацетонатами металлов // *Известия Томского политехнического университета.* – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 108–112.
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Журнал координационной химии.* – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.
7. Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // *J. Chromatogr.* – 2002. – V. 965. – P. 315–356.
8. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
9. Способ получения сорбента: пат. 2384363 Рос. Федерация. – Опул. 20.03.2010, Бюл. № 8. – 6 с.
10. Hitendra N. Karade, Manisha Sathe, M.P. Kaushik Synthesis of 4-Aryl Substituted 3,4-Dihydropyrimidinones Using Silica-chloride Under Solvent Free Conditions. Discovery Center, Process Technology Development Division // *Molecules.* – 2007. – № 12. – P. 1341–1351.
11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. – М.: Мир, 1978. – 248 с.

Поступила 27.12.2012 г.