

**СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ**

В.А. Немцева, Ж.В. Фаустова

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Ю. Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: zhv.xf@mail.ru

**SYNTHESIS, COMPOSITION AND STRUCTURE OF BENZOILACETONATES OF
TRANSITION METALS AND THE POSSIBILITY OF THEIR USE AS GAS-
CHROMATOGRAPHIC SORBENTS**

V.A. Nemtseva, Zh.V. Faustova

Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhv.xf@mail.ru

Abstract. *The aim of the work was to obtain and study chelate complexes of benzoylacetates of transition metals, to study their chromatographic properties by the example of mesoporous silica gel modified with benzoylacetates Co, Ni, Cu, and to establish a correlation between the composition, structure and properties of the materials obtained. To study the physicochemical properties of the complexes and sorbents obtained, modern equipment was used. The composition of the synthesized metal chelate complexes was studied by IR, atomic-emission spectroscopy, gravimetric and elemental analyzes. Chromatographic studies were performed on a gas chromatograph MAESTRO 7820 (Agilent Technologies) with a flame ionization detector. In this work we used metal filled columns 1 m long and inner diameter 3 mm.*

Results: Sorbents based on mesoporous silica gel modified by intracomplex compounds of benzoylacetates of cobalt, nickel and copper were obtained. The parameters of gas-chromatographic retention of various classes of organic compounds are determined.

Введение. Хроматографические сорбенты с комплексами β -дикарбонильных соединений переходных металлов, адсорбционно нанесенные или химически связанные с поверхностью минеральных и полимерных носителей, позволяют разделять соединения, проявляющие донорно-акцепторные свойства. В настоящее время известны комплексы β -дикетонов почти со всеми металлами и многими неметаллами [1].

Бензоилацетонаты кобальта, никеля и меди применялись с целью улучшения газохроматографических характеристик мезопористого силикагеля. Использование данных хелатов позволяет увеличить количество активных центров поверхности, что отражается на параметрах хроматографического удерживания за счет проявления специфических межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов.

Материалы и методы исследования. Бензоилацетонаты металлов были выделены из спиртовых растворов хлоридов металлов в слабощелочной среде, для создания которой использовали водный раствор аммиака. Образовавшиеся осадки хелатных комплексов перекристаллизовывали из раствора CH_2Cl_2 .

Для установления состава полученных бензоилацетонатов, прекурсоры и полученные комплексы исследовали ИК, КР-спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализами.

Результаты. На рисунке 1 представлены ИК-спектры бензоилацетона и бензоилацетонатов меди, кобальта и никеля.

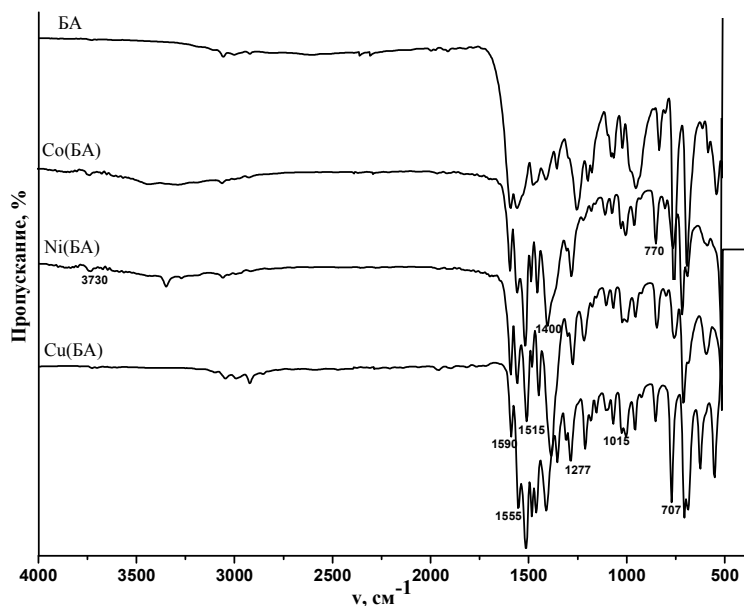


Рис. 1. ИК-спектры бензоилацетона и бензоилацетонатов кобальта, никеля и меди

В ИК спектрах комплексов бензоилацетонатов металлов появляются полосы поглощения в области $1510\text{--}1515\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний двойной связи $\nu(\text{O}=\text{C}=\text{C})$ бензоилацетона, координированного ионом металла, а также колебания хелатного кольца в области $1000\text{--}1015\text{ см}^{-1}$ [2]. Полоса поглощения связи $\text{Me}-\text{O}$ подтверждаются КР-спектрами, в частности колебания связей $\text{Co}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{O}$ проявляются при 215 , 214 , 218 см^{-1} соответственно. [3]. Также данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что бензоилацетонат меди не содержит в своей структуре координационно-связанную воду, а в комплексах кобальта и никеля она присутствует. Эти данные подтверждаются также элементным и гравиметрическим анализами.

Таблица 1

Элементный состав бензоилацетонатов никеля, кобальта, меди

Соединение	М г/моль	HCNS-анализ найденно/вычислено масс%		Гравиметрический (весовой) анализ найденно/вычислено масс%
		С	Н	Me
Бензоилацетонат никеля $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	416,7	58,6/57,6	4,9/5,3	14,1/14,1
Бензоилацетонат кобальта $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	398,9	60,1/60,1	5,0/5,0	14,7/14,8
Бензоилацетонат меди $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2$	385,5	61,8/62,2	4,6/4,7	16,2/16,5

Полученные комплексы адсорбционно наносили на поверхность Хроматона N-AW+SiO₂ из раствора хлороформа. При нанесении на поверхность носителя хелатных комплексов металлов происходит уменьшение удельной поверхности от 133 до 108 м²/г, объем и размер пор изменяются незначительно.

Полярность полученных сорбентов определяли по индексам удерживания Ковача с использованием традиционных тестовых соединений, способных к проявлению характерных межмолекулярных взаимодействий (таблица 2). Согласно полученным результатам наблюдается общая тенденция уменьшения хроматографической полярности сорбентов с адсорбционно-нанесенными слоями бензоилацетонатов кобальта, никеля и меди по сравнению с исходным силикагелем, при этом Хроматон N-AW+SiO₂+бензоилацетонат кобальта обладает повышенной полярностью к метилэтилкетону и бензолу, что свидетельствует о склонности к донорно-акцепторным и π-π-взаимодействиям.

Таблица 2

Индексы удерживания Ковача (I) и их разница (ΔI) относительно немодифицированного силикагеля

Сорбент	Бензол		Этанол		Метилэтилкетон		Нитропропан	
	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
Хроматон N-AW+SiO ₂	661		886		1097		1007	
Хроматон N-AW+SiO ₂ Бензоилацетонат кобальта	750	89	852	-34	1129	32	953	-54
Хроматон N-AW+SiO ₂ Бензоилацетонат никеля	644	-17	839	-47	1101	4	951	-56
Хроматон N-AW+SiO ₂ Бензоилацетонат меди	662	1	710	-176	1034	-63	920	-87

Заключение. Сорбенты на основе мезопористого силикагеля, модифицированные бензоилацетонатами кобальта, никеля и меди существенно изменяют хроматографические свойства исходного носителя. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении полярности модифицированных сорбентов в ряду Cu^{II} < Ni^{II} < Co^{II}, что обусловлено электронным строением и свойствами ионов металлов, входящих в состав хелата, структурой образующихся комплексов, электростатическим взаимодействием и внешнесферным комплексообразованием.

На полученных сорбентах успешно разделяются углеводородные смеси, а также спирты, альдегиды, кетоны и ароматические соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cagniant D. Complexation Chromatography. M.Dekker. New York, – 1992. – 294 p.
2. Bhubon Singh, R. K. Spectroscopic, Thermal and Powder X-ray diffraction studies of bis-(benzoylacetonato)cobalt(II) and nickel(II) complexes // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2012. – V. 4(1). – P. 554-558.
3. Nekoei, A.R. Theoretical study, and infrared and Raman spectra of copper(II) chelated complex with dibenzoylmethane // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014.– Т. 128. – С. 272-279