

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.282.3:546.824:547.89

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ Si–Ti, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. О. В. Федорова<sup>а, \*</sup>, А. Н. Мурашкевич<sup>б</sup>, Е. С. Филатова<sup>а</sup>, О. В. Корякова<sup>а</sup>,  
М. С. Валова<sup>а</sup>, А. О. Кравченко<sup>б</sup>, А. И. Максимовских<sup>а</sup>, Г. Л. Русинов<sup>а, с</sup>

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/20,  
Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А,  
Минск, 220006 Беларусь

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: olga.fedorova.ios@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

Методом золь-гель синтеза получены композиты на основе SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> и комплексов дибензо-18-краун-6 (ДБК) с катионами редкоземельных элементов (РЗЭ), натрия, цезия, бария и стронция, в том числе с их ионными отпечатками. Методом термогравиметрии показано, что в композитах с комплексными соединениями дибензо-18-краун-6 основная часть воды, а также диметилформамид связаны в комплекс с краун-эфиром и катионом металла, который разрушается при 210–230°C. Показана возможность создания эффективных и селективных сорбентов РЗЭ путем формирования в композите ДБК·SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> отпечатка катиона РЗЭ или близкого по размеру и дешевого катиона Na(I), что может быть использовано на практике.

**Ключевые слова:** оксиды Si–Ti, РЗЭ, комплексы краун-эфиров, отпечаток катиона, сорбция

**DOI:** 10.31857/S0044457X22100282

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органо-неорганические гибриды привлекают большое внимание исследователей для создания новых функциональных материалов. Активно исследуется включение органических красителей в микро- или мезопористые материалы, такие как цеолит, мезопористый диоксид кремния МСМ-41 и глинистые минералы. Полученные материалы могут проявлять уникальные физико-химические свойства и, как ожидается, в будущем использоваться в качестве адсорбентов, катализаторов, материалов для фотовольтаики [1–9]. Золь-гель процессы являются эффективными способами получения микро- и мезопористых материалов, таких как SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, структуру пор и свойства которых можно легко изменять, контролируя условия их приготовления [10, 11]. Золь-гель метод успешно применяется для синтеза органо-неорганических гибридов, в которых неорганическая часть химически модифицирована органическими группами [12–19]. Менее затратными являются методы, не требующие химического модифицирования поверхно-

сти, например, допирование неорганических оксидов органическими молекулами в процессе золь-гель синтеза. Органическими компонентами могут быть красители, нитроанилин, нафталины или кумарины [20, 21].

В литературе описаны неорганические полимеры с молекулярным отпечатком [22]. В работе [23] продемонстрирована эффективность адсорбции лактозы из свежего молока с использованием колонки с неподвижным слоем кремнеземного полимера с молекулярным отпечатком лактозы, который был получен золь-гель методом.

Получение материалов с ионными отпечатками является популярным направлением в области синтеза селективных сорбентов катионов металлов “ion-imprinted adsorbent”. Для создания ионного отпечатка в процесс получения органического или неорганического полимера вовлекается комплекс органической молекулы-лиганда с определенным катионом. После завершения процесса полимеризации из полученного материала удаляются (путем промывки) катионы металла и остаются их отпечатки. Наиболее широко иссле-

дованы в этом отношении полимеры [24, 25], материалы на основе неорганических оксидов известны в гораздо меньшей степени. В работе [26] описан оксид кремния, в который на стадии золь-гель синтеза вводили краун-эфир-1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан-7,16-бис-малонат в виде комплекса с катионами  $\text{Sr}^{2+}$ , после удаления последних был получен материал, эффективно сорбирующий стронций.

Краун-эфиры широко используются как лиганды, отличающиеся размером молекулярной полости [27], что позволяет подобрать лиганд с предсказуемой селективностью связывания катионов металлов, в том числе в процессах экстракции и сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов [28]. В частности, авторы [29] показали возможность выделения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием кристаллического дибензо-18-краун-6 (ДБК) в качестве сорбента. Широко используются сорбенты, содержащие химически привитые краун-эфирные лиганды [30–32]. Известны сорбенты, полученные методом импрегнирования (пропитки) раствором краун-эфира неорганического носителя [33].

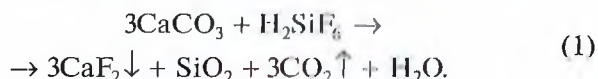
Нами разрабатывается подход, который является альтернативой вышеописанным методам иммобилизации краун-эфиров на неорганическую подложку и лишенный их недостаток. Путем добавления краун-эфира в процессе золь-гель синтеза оксидов  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  нами были получены композиты краун-эфир· $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  [34, 35] и показана высокая эффективность и селективность сорбции катионов бария и иттербия в присутствии катионов РЗЭ. При этом композит ДБК· $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , имеющий отпечаток катиона стронция в своей структуре, на 20% эффективней сорбирует стронций, чем сорбент, не имеющий отпечатка [36].

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза композиционных материалов на основе оксидов титана-кремния, модифицированных комплексами ДБК с катионами металлов, получение сорбентов, имеющих отпечаток катионов РЗЭ и некоторых металлов I и II групп, исследование физико-химических и сорбционных свойств новых композитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

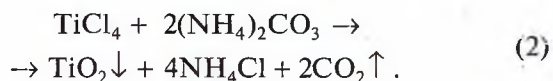
**Синтез комплексных соединений ДБК 1–7 с катионами металлов** осуществляли нагреванием эквимольных количеств краун-эфира и соответствующей соли металла в диметилформамиде (ДМФА) с последующей его отгонкой в вакууме и сушкой комплекса при  $100^\circ\text{C}$ . В качестве носителей комплексов ДБК использовали оксиды титана и кремния, для формирования которых применяли золь-гель метод.

При получении золя диоксида кремния в качестве кремнийсодержащего компонента использовали гексафторокремниевую кислоту с концентрацией 12 мас. % и отношением  $\text{F}/\text{Si} = 5.1$ . Гидролиз гексафторокремниевой кислоты проводили в присутствии суспензии карбоната кальция с последующим отделением осадка фторида кальция от золя диоксида кремния на центрифуге при скорости вращения ротора 5000–6000 об/мин. Суммарная реакция взаимодействия может быть представлена следующим уравнением:



Концентрация диоксида кремния в полученном золе составляла 2.5–3.3 мас. %, диаметр частиц – до 10 нм. Остаточная концентрация (мас. %):  $\text{CaO} - 0.1\text{--}0.3$ ;  $\text{F}^- - 0.001\text{--}0.01$ .

Гидрозоль  $\text{TiO}_2$  получали пептизацией предварительно осажденного гидроксида титана из раствора  $\text{TiCl}_4$  в изопропиловом спирте (ИПС) или воде 20%-ным водным раствором карбоната аммония. К раствору  $\text{TiCl}_4$  в ИПС или воде при интенсивном перемешивании добавляли 20%-ный раствор карбоната аммония до pH 5.1–5.5. Ниже представлена суммарная реакция получения осажденного диоксида титана:



Осадок отмывали водой до отсутствия реакции на анионы хлора, пептизацию проводили преимущественно при массовой концентрации  $\text{TiO}_2$  в золе ~3%. Поскольку для титана характерна высокая комплексообразующая способность, в качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой, являясь слабым ацидолигандом, не образует прочных комплексных соединений с титаном. Молярное отношение водорода к титану ( $\text{H}/\text{Ti}$ ) поддерживали равным ~0.6–0.8.

Диаметр частиц полученных зольей  $\text{TiO}_2$  составлял 10–15 нм. Оптические характеристики зольей исследовали на спектрофотометре Meter-tech SP8001 при концентрации твердой фазы 0.2 мас. %  $\text{TiO}_2$  [37] и затем рассчитывали эффективные диаметры частиц зольей.

Приготовленные золи  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , освобожденные от побочных продуктов ( $\text{CaF}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) и находящиеся в максимально дисперсном состоянии, смешивали в соотношении 1 : 1, добавляли соответствующий комплекс ДБК в ДМФА (соотношение смешанный оксид : комплекс ДБК = 1 : 0.33) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 10–20 мин, далее сушили при температуре  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Образцы, имеющие отпечаток катиона металла, по-



Таблица 1. Состав комплексных соединений ДБК с катионами металлов по данным элементного анализа

№ соединения	Найдено, %			Вычислено, %			Состав комплекса (мольное соотношение)
	С	Н	М	С	Н	М	
1	44.44	5.41	15.76	44.32	5.01	16.03	1.6 ДБК·LaCl <sub>3</sub> ·2.5 H <sub>2</sub> O
2	40.34	5.67	17.20	40.12	5.28	16.94	1.5 ДБК·EuCl <sub>3</sub> ·5.5 H <sub>2</sub> O
3	40.93	5.62	16.77	40.60	5.22	16.79	1.5 ДБК·SmCl <sub>3</sub> ·5.5 H <sub>2</sub> O
4	40.18	4.14	21.47	40.26	4.05	21.43	1.1 ДБК·CsI
5	60.38	6.27	5.55	59.72	6.15	5.20	ДБК·CH <sub>3</sub> COONa
6	42.51	4.01	24.07	42.24	4.25	24.15	ДБК·BaCl <sub>2</sub>
7	46.46	4.86	16.92	46.29	4.66	16.88	ДБК·SrCl <sub>2</sub>

лучали путем промывки композита смешанный оксид–комплекс ДБК водой и сушки при 110°C до постоянной массы.

Элементный анализ комплексов и композитов проводили с использованием автоматического элементного анализатора CHNS Euro EA3000 (Eurovector Instruments). Содержание суммы оксидов Si+Ti определяли гравиметрически после сжигания навески композита в токе кислорода. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer с помощью автоматической приставки в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Отнесение полос в ИК-спектрах проводили в соответствии с [38]. Термоаналитические исследования выполняли на дериватографе системы Module TGA/DSC 1 Stare (Mettler Toledo) в статической воздушной атмосфере в интервале температур 20–980°C при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин. Определение среднего эффективного диаметра частиц золь проводили турбидиметрическим методом Рэлея [39].

Адсорбцию катионов из индивидуальных металлических растворов композитами ДБК·SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> проводили по следующей методике: готовили 10 мл раствора, содержащего 100 мг/л ионов РЗЭ или щелочного (щелочноземельного) металла и добавляли 100 мг сорбента. Сорбцию проводили в течение 2 сут, затем раствор фильтровали и определяли содержание РЗЭ спектрофотометрически в присутствии арсеназо I на фотокалориметре КФК-2 при длине волны 590 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм. Содержание щелочного металла определяли спектрофотометрически в присутствии арсеназо III [40].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве подложки для комплексных соединений ДБК использовали смешанные оксиды

Si–Ti, поскольку в группе Ti–O–Si электроноакцепторная способность атома титана повышается в сравнении с индивидуальным оксидом титана, а поверхность смешанного оксида отличается более высокой концентрацией кислотно-основных центров [41], что может положительно влиять на прочность связывания органических молекул, в частности краун-эфиров.

По данным ИК-спектроскопии, в исходных смешанных оксидах и композитах на их основе присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний группы Si–O–Ti около 930–950 см<sup>-1</sup> [42].

Комплексные соединения ДБК с солями РЗЭ, натрия, цезия, бария и стронция 1–7 (схема 1, табл. 1) исследованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1, 2).

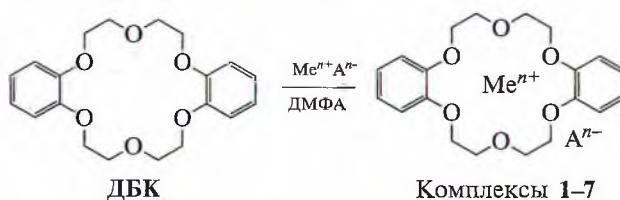


Схема 1.

Необходимо упомянуть, что соль металла в комплексе с краун-эфиром существует в виде разделенной ионной пары, когда катион находится в молекулярной полости краун-эфира, а анион — снаружи [38].

ИК-спектры ДБК и ряда его комплексов подробно описаны в [38], при комплексообразовании чаще всего изменяются полосы, относящиеся к полиэфирным фрагментам, — валентные колебания групп C<sub>Ar</sub>–O–C<sub>Ar</sub> (1230–1250 см<sup>-1</sup>) и C<sub>Alk</sub>–O–C<sub>Alk</sub> (~1000 см<sup>-1</sup>), а также деформационные колебания СН-групп в области 1300–1500 и 400–1100 см<sup>-1</sup>.

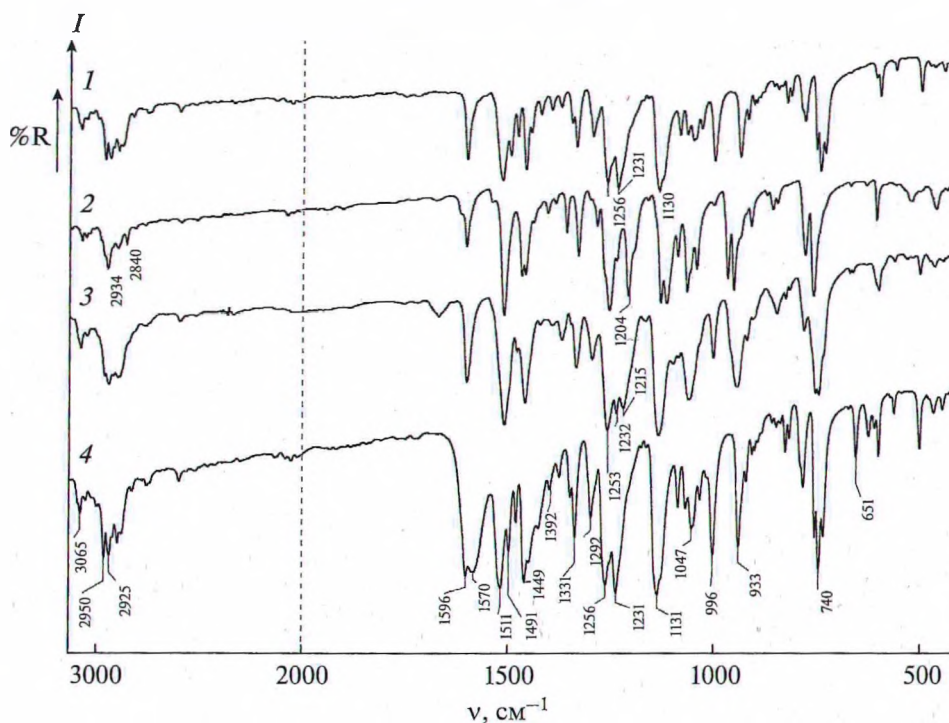


Рис. 1. ИК-спектры ДБК (1) и его комплексов с солями металлов: ДБК·SrCl<sub>2</sub> 7 (2); ДБК·CsI<sub>2</sub> 4 (3); ДБК·NaAc 5 (4).

В нашем случае наиболее заметны изменения в ИК-спектрах комплексов 4, 5 и 7 с катионами цезия, натрия и стронция. В ИК-спектре комплекса ДБК·CsI (4) (рис. 1, кривая 3) в сравнении с исходным ДБК (рис. 1, кривая 1) наблюдается уменьшение числа полос поглощения деформационных колебаний СН-групп в области 1300–1500 и 400–1100 см<sup>-1</sup>. В то же время обращает на себя внимание расщепление полос валентных колебаний групп C<sub>Ar</sub>–O–C<sub>Alk</sub> при 1253, 1232 и 1215 см<sup>-1</sup>. Вероятно, при образовании комплекса с CsI структура макроцикла искажается, причем наибольшее изменение претерпевают связи C<sub>Ar</sub>–O–C<sub>Alk</sub>. ИК-спектр ДБК·SrCl<sub>2</sub> (7) (рис. 1, кривая 2) значительно отличается от спектров ДБК и комплексов 1–3 и 6, особенно в области валентных колебаний C<sub>Ar</sub>–O–C<sub>Alk</sub> (смещение максимумов в низкочастотную сторону от 1231 до 1204 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний СН-групп в области 1300–1500, 1100–1200 и 900–1100 см<sup>-1</sup>, что также свидетельствует о значительном искажении молекулы лиганда. Особенностью ИК-спектра комплекса 5 (рис. 1, кривая 4) является наличие полос поглощения ацетат-иона, которые проявляются при 1570 и около 1400 см<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) и ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>)) и частично накладываются на полосы ароматических колец при 1591 и 1449 см<sup>-1</sup>. Следует отметить, что незначительное отклонение частот поглощения ацетат-иона от приведенных в

[43] скорее является следствием наложения полос, чем искажения симметрии аниона.

ИК-спектры комплексов ДБК с редкоземельными элементами (1–3) практически идентичны, на рис. 2 приведен ИК-спектр комплекса с лантаном 1, где имеются широкая интенсивная полоса с максимумом вблизи 3360 см<sup>-1</sup> и узкая полоса средней интенсивности при 1623 см<sup>-1</sup>, характеризующие соответственно валентные и деформационные колебания воды, в то время как в спектрах комплексов 4–7 такие полосы не наблюдаются (рис. 1). Это согласуется с данными элементного анализа. Основные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям связей краун-эфира, практически не отличаются от ИК-спектра чистого ДБК (рис. 2, кривая 1). Вероятно, вследствие соответствия размеров полости краун-эфира и катионов этих металлов последние встраиваются в молекулу макроцикла, не искажая его структуру.

С целью формирования отпечатков катионов металлов в полости краун-эфира, входящего в состав композита неорганический оксид-краун-эфир, осуществлен золь-гель синтез композитов SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>-комплекс ДБК с катионом металла 8a–14a. После отмывки водой получены композиты SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>-ДБК с отпечатком соответствующего катиона 8b–14b (схема 2). Данные элементного анализа полученных образцов приведены в табл. 2.



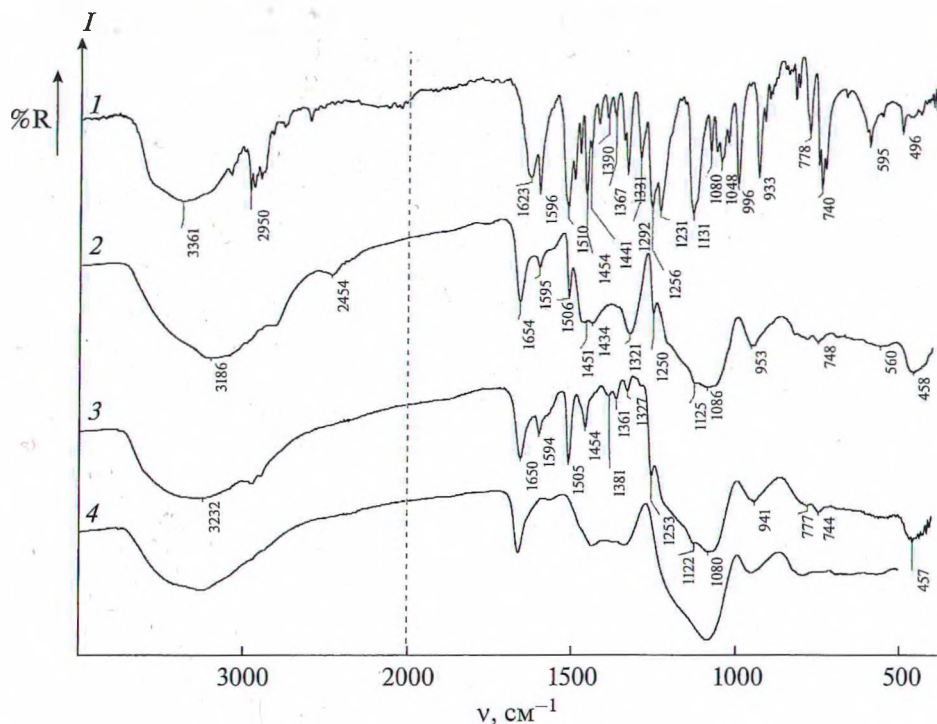


Рис. 2. ИК-спектры композитов на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  и комплекса ДБК с лантаном: комплекса ДБК· $\text{LaCl}_3$  **1** (1), композита **8a**  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с комплексом **1** (2), композита **8b**  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с отпечатком катиона лантана (3), оксида  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  (4).

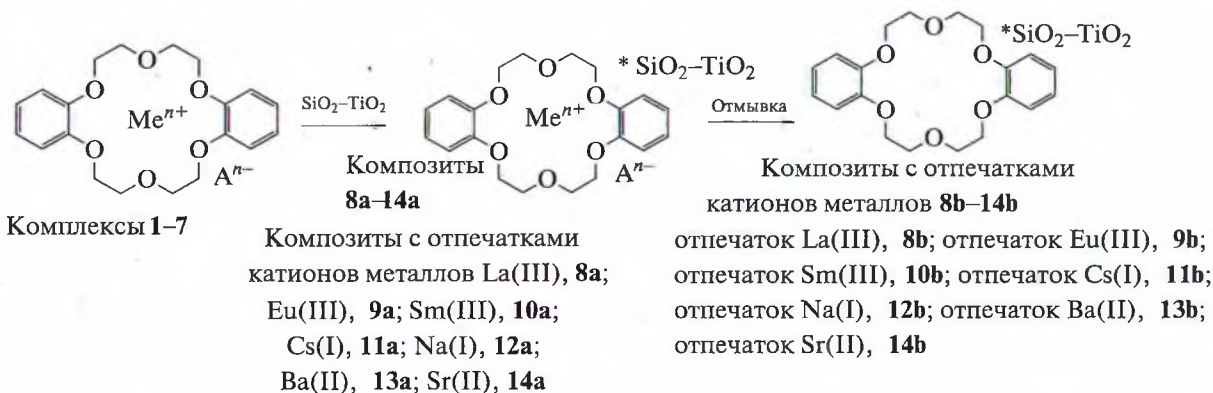


Схема 2.

ДБК присутствует во всех композитах (**8a, b-14a, b**), больше всего его в композитах с комплексами бария и цезия (образцы **11a, b** и **13a, b**) > 30% (табл. 2). Непромытые образцы (**8a-14a**) содержат значительное количество воды (14–29%), присутствие азота (3.6–5.8%) свидетельствует об остаточных количествах ДМФА. После отмывки (образцы **8b-14b**) содержание азота уменьшается в десятки раз (до 0.89–0.19%), в 1.5–2 раза снижается и количество воды. После промывки и удаления катионов относительное суммарное количество оксидов несколько увеличивается, по-видимому, за счет удаления значительных количеств ДМФА и воды при промывке и сушке образцов.

В ИК-спектрах композита на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  и комплекса ДБК· $\text{CH}_3\text{COONa}$  (**12a**) (рис. 3, кривая 2) полоса поглощения ацетат-иона при  $1570\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ) смещается в высокочастотную сторону и теряется на фоне полосы деформационных колебаний воды в интервале  $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ . В свою очередь, полоса ароматического кольца краун-эфира при  $1596\text{ cm}^{-1}$  не претерпевает смещения и проявляется четко на фоне полосы деформационных колебаний воды. В области  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  видны полосы поглощения валентных колебаний карбонатных групп, обусловленные сорбцией углекислого газа на поверхности оксида.

**Таблица 2.** Состав композитов на основе  $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$  (1 : 1) и комплексов ДБК по данным элементного анализа (все композиты сушили при  $110^\circ\text{C}$  до постоянного веса)

№ композита	Состав композитов	Содержание, %		Данные элементного анализа, %			
		ДБК	$\text{H}_2\text{O}$	C	H	N	$\text{MO}_x$
	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ (1 : 1)	Нет	11.70	0.61	1.30	нет	82.85
8a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·LaCl}_3$	17.50	17.46	11.70	3.03	5.64	60.37
8b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток La(III)	17.61	9.18	11.74	2.11	0.69	73.43
9a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·EuCl}_3$	16.21	16.20	10.82	2.89	5.26	61.40
9b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Eu(III)	14.53	7.47	9.69	1.92	0.64	75.75
10a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·SmCl}_3$	16.98	14.31	11.32	2.68	5.30	61.72
10b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Sm(III)	15.61	8.10	10.41	1.99	0.89	74.76
11a	$\text{SiO}_2\text{:TiO}_2\text{·ДБК·CsI}$	29.92	19.71	17.95	3.28	3.6	46.26
11b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Cs(I)	32.55	12.51	21.7	2.74	0.53	59.57
12a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·CH}_3\text{COONa}$	22.58	25.38	16.51	3.91	5.17	52.53
12b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Na(I)	26.20	17.64	17.47	3.05	0.33	65.65
13a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·BaCl}_2$	32.29	29.52	23.53	4.37	4.75	45.68
13b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Ba(II)	32.65	23.58	23.77	3.71	0.19	54.46
14a	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·SrCl}_2$	22.60	23.69	15.07	3.82	5.80	50.34
14b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Sr(I)	23.86	12.78	15.91	2.51	0.33	46.57

После промывки композита **12a** и получения композита **12b** с отпечатком катиона натрия поглощение карбонатных групп исчезает (рис. 3, кривая 2 и рис. 4, кривая 3), а полосы краун-эфира становятся более разрешенными и узкими, чем в комплексе, поэтому можно считать, что в процессе формирования отпечатка катиона симметрия краун-эфирного цикла повышается. В спектре композита  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК·CsI}$  (**11a**) (рис. 3, кривая 5), как и в описанных выше спектрах, наблюдаются полосы колебаний воды (валентные колебания связи O—H при  $3189\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний карбонатных групп в диапазоне  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , на фоне которых проявляются полосы краун-эфира (комплекс). После промывки образца **11b** (рис. 4, кривая 5) частота валентных колебаний связей O—H повышается до  $3327\text{ см}^{-1}$ , а полосы поглощения карбонатных групп исчезают, что может быть связано с удалением части катионов при промывке водой в виде карбоната металла.

В ИК-спектрах в области  $1300\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  у композитов, содержащих щелочные и щелочно-земельные металлы (**11a–14a**), в отличие от РЗЭ (**8a–10a**), наблюдаются изменения в форме и соотношении интенсивностей полос, что можно объяснить различным количеством карбонатных групп (рис. 3, 4).

ИК-спектры композитов на основе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  с комплексами ДБК с РЗЭ (**8a–10a**) практически одинаковые. Так, в спектре композита **8a** с комплексом ДБК· $\text{LaCl}_3$  (рис. 2, кривая 2) имеются полосы колебаний ароматических колец ( $1595$ ,  $1506\text{ см}^{-1}$ ) и максимумы СН-групп ( $1451$ ,  $1434$  и

$1321\text{ см}^{-1}$ ). На фоне полосы колебаний связей Si—O четко видны полосы группировок C—O—C ( $1250$ ,  $1125$  и  $1086\text{ см}^{-1}$ ). Значительные изменения наблюдаются в области поглощения воды: так, полоса валентных колебаний связей O—H становится более интенсивной, уширяется, и ее максимум понижается в спектре композита с  $3361$  до  $3186\text{ см}^{-1}$ . Более чем на  $20\text{ см}^{-1}$  повышается частота деформационных колебаний воды (до  $1654\text{ см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о наличии как физически адсорбированной, так и координационно связанной воды, образующей различные по энергии водородные связи, что, в свою очередь, может быть вызвано как повышением степени координации воды, так и влиянием новых координационных центров при формировании композита.

ИК-спектры промытых образцов (композитов с отпечатками катионов) независимо от радиуса иона и строения комплекса практически не отличаются друг от друга (рис. 4), для них характерно исчезновение полос валентных колебаний карбонатных групп в области  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . После промывки композита **8a** и получения композита **8b** с отпечатком катиона лантана в ИК-спектре (рис. 2, кривая 3) частота валентных колебаний молекулы воды смещается в область  $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  и понижается частота колебаний связей Si—O ( $1067\text{ см}^{-1}$ ). По сравнению с исходным комплексом отсутствует расщепление полос скелетных колебаний ароматического кольца при  $1509$  и  $1455\text{ см}^{-1}$ . При этом полосы ДБК в области  $1600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  смещены на  $3\text{--}7\text{ см}^{-1}$  относительно их положения как в спектре чистого комплекса, так



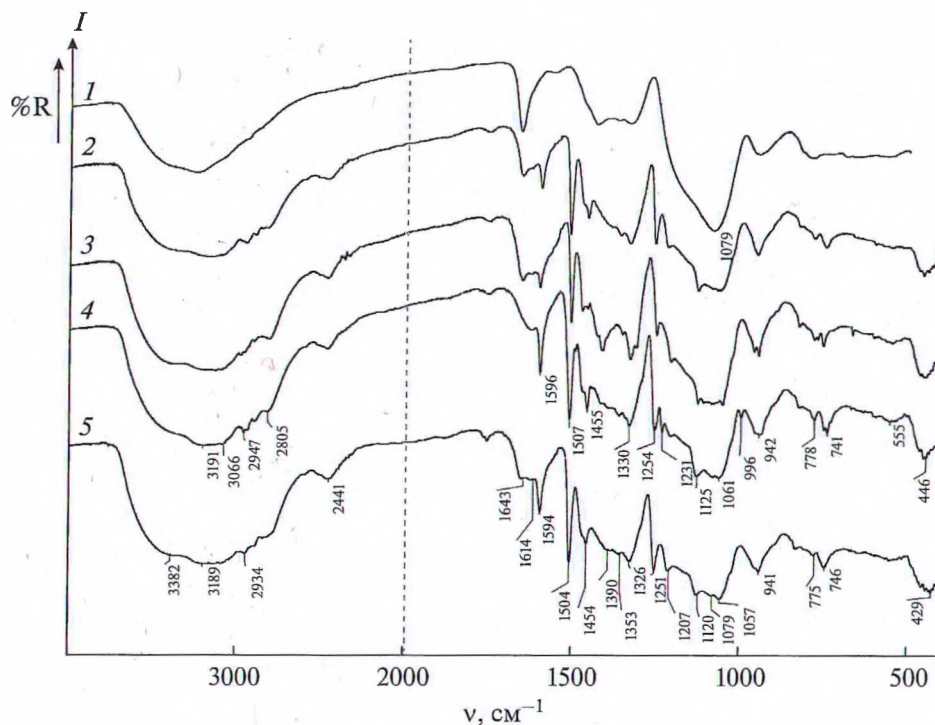


Рис. 3. ИК-спектры  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (1) и композитов на его основе с комплексами ДБК: комплекса с натрием 12а (2), комплекса со стронцием 14а (3), комплекса с барием 13а (4), комплекса с цезием 11а (5).

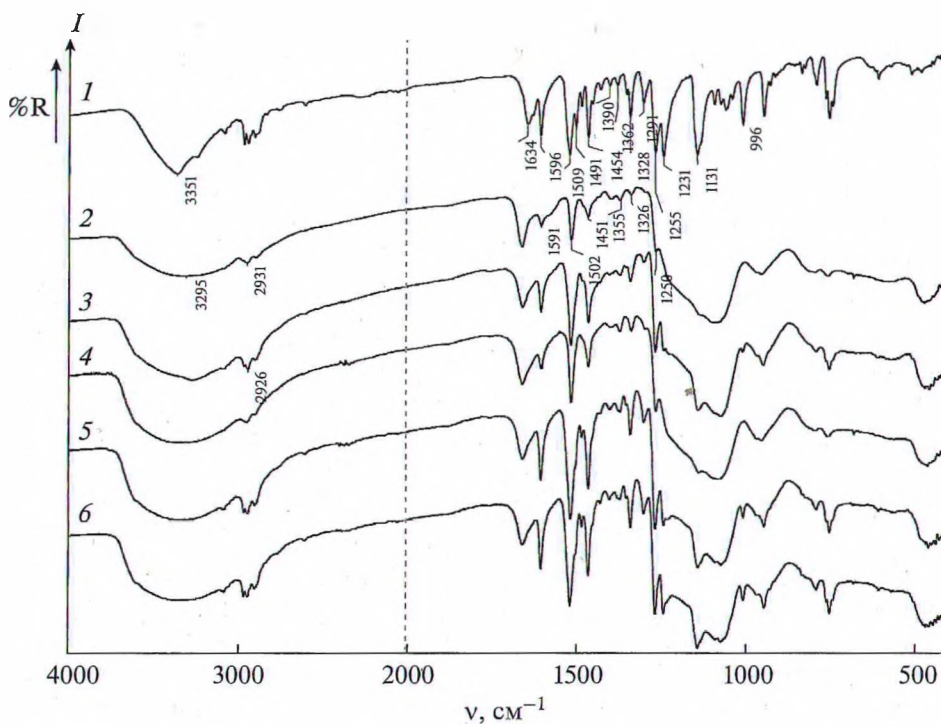


Рис. 4. ИК-спектры комплекса ДБК- $\text{SmCl}_3$  10а (1) и композитов с отпечатками катионов металлов: самария 10б (2), натрия 12б (3), стронция 14б (4), цезия 11б (5), бария 13б (6).

Таблица 3. Сорбция катионов РЗЭ из метанола композитами  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2 \cdot \text{ДБК}$  с отпечатком катиона металла

Композит	Состав композита	Элемент	Сорбция, %	Емкость, мг/г
13b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Ba(II)	Ba	0	0
		Sr	21.08	4.89
		La	<b>61.50</b>	10.53
14b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Sr(II)	Ba	0	0
		Sr	11.47	2.36
		La	<b>58.73</b>	12.77
11b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Cs(I)	Ba	0	0
		Sr	11.08	2.47
		La	<b>57.80</b>	12.12
12b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Na(I)	La	31.02	6.46
		Sm	<b>75.01</b>	<b>17.52</b>
		Eu	7.17	1.32
8b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток La(III)	La	<b>94.26</b>	<b>21.62</b>
		Sm	0	0
		Eu	0	0
9b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Eu(III)	La	<b>81.1</b>	15.6
10b	$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{·ДБК}$ , отпечаток Sm(III)	La	<b>98.2</b>	10.45
		Sm	0	0
		Eu	0	0

и в спектре композита до промывки, что мы связываем с искажениями молекулы краун-эфира при формировании отпечатка катиона.

На рис. 5 приведены дериватограммы композитов, модифицированных комплексами с солями РЗЭ (1–3). Характер дериватограмм композитов с комплексами ДБК · РЗЭ оказался похожим. На основании кривых ДТА и ДТГ последовательность процессов, протекающих при термообработке композитов, можно представить следующим образом. В интервале температур 27.6–170°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением физически адсорбированной воды, потери массы образцов при этом составляют 5.32–7.06 мас. %. Ранее нами показано [43], что для немодифицированных композитов подобного состава количество физически адсорбированной воды заметно больше (7.50–30.00 мас. %). Основная часть воды, а также ДМФА включены в структуру композита, скорее всего, в виде комплекса с ДБК. Экзотермический эффект с максимумом при 215–230°C соответствует разрушению комплекса ДМФА–вода–ДБК–катион металла и последующей термической деструкции ДМФА и удалению карбонатных групп. Удаление воды и ДМФА из комплекса происходит одновременно с его разложением, что свидетельствует об участии молекул воды и ДМФА в процессах координации. При этом потери массы образцов составляют 8.49–20.79 мас. %. Экзотермический эффект с максимумом при 330–341°C обусловлен процессом термической деструкции ДБК, при этом потери массы образцов равны 10.70–13.60 мас. %. ДБК прочно связан с оксидом, его заметное уда-

ление происходит при температурах, близких к температуре кипения. Для промытых образцов, имеющих на поверхности молекулы ДБК с отпечатком катиона La (III) (образец 8b), наблюдаются два типа связанных оксидом  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  молекул ДБК, прочность удерживания которых в композите различна: слабосвязанные молекулы удаляются при 312–314°C, а прочносвязанные – при 341–344°C. Дальнейший прогрев образцов до 1000°C сопровождается небольшой потерей массы, которая составляет 1.1–1.30%. Общие потери массы образцов составляют 25.66–40.73%. Таким образом, композиты  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ , модифицированные комплексами ДБК, после сушки при 110–150°C содержат еще воду и ДМФА. Уменьшение потерь массы промытых образцов, которая проводилась для удаления катиона металла, содержащегося в краун-эфире, свидетельствует о том, что выбранные условия промывки это обеспечивали. Это подтверждено результатами количественного анализа по спектрам EDX.

Исследование сорбционных свойств композитов (из индивидуальных растворов солей металлов) на основе оксидов  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  и ДБК, имеющих отпечатки катионов РЗЭ, а также катионов Ba(II), Sr(II), Cs(I), Na(I) показало, что композиты с отпечатками катионов Ba(II), Sr(II), Cs(I) приобретают селективность к катиону La(III). Интересно, что композит с отпечатком катиона Na(I), близкого по размеру к катионам РЗЭ, обладает значительной селективностью в отношении катионов Sm(III) (табл. 3). Композиты с отпечатками La(III) и Eu(III), и особенно с отпечатком Sm(III), прекрасно сорбируют La(III), при этом



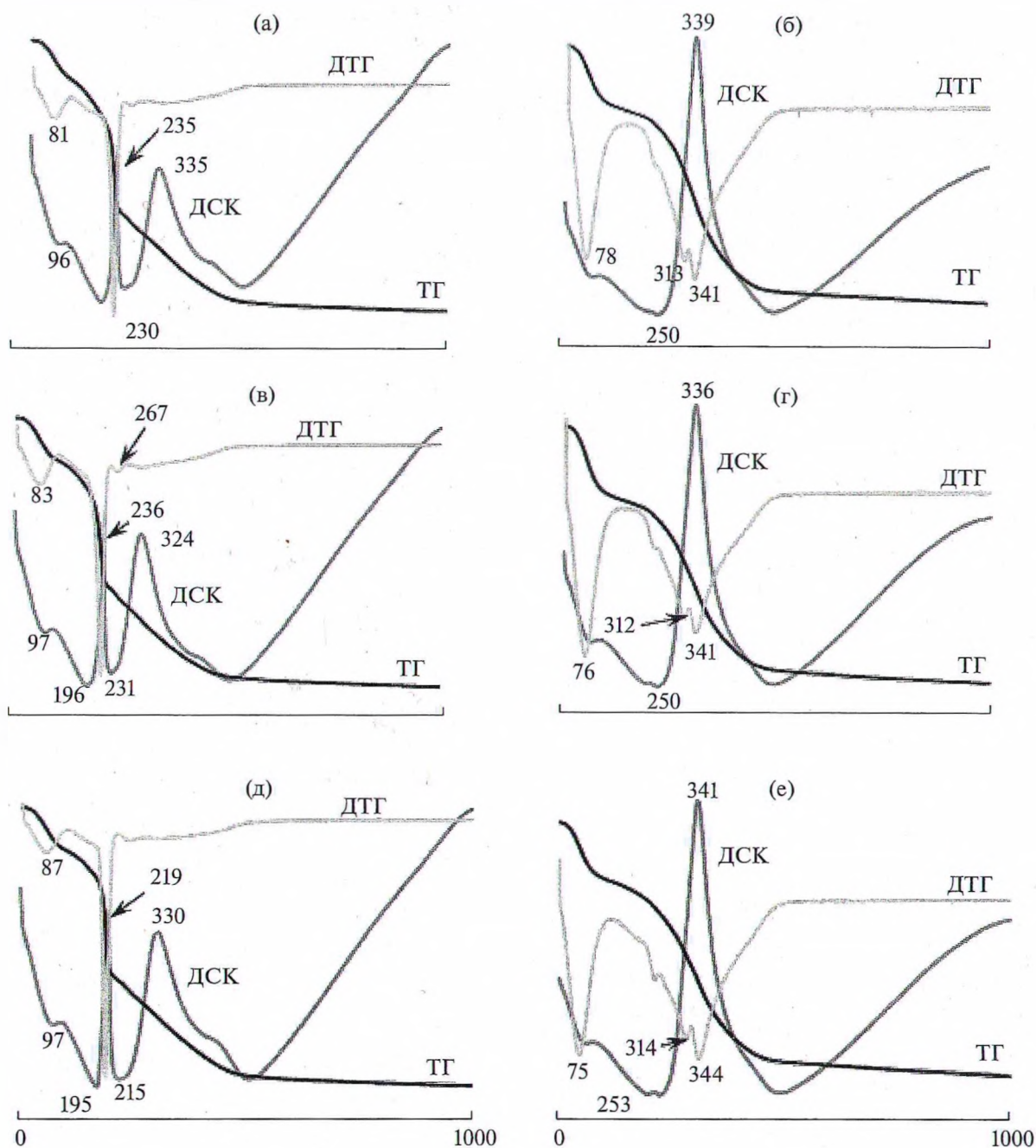


Рис. 5. Дериватограммы композитов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с комплексами краун-эфиров с катионами металлов или их отпечатками:  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}\cdot\text{LaCl}_3$  8a (а),  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$  (с отпечатком лантана) 8b (б),  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}\cdot\text{EuCl}_3$  9a (в),  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$  (с отпечатком европия), 9b (г),  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}\cdot\text{SmCl}_3$  10a (д),  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$  (с отпечатком самария) 10b (е).

композиты с отпечатками La(III) и Sm(III) отличаются высокой селективностью сорбции по отношению к La(III).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиты на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и комплексов дибензо-18-краун-6 с металлами содержат значи-

тельные количества воды и ДМФА, которые включаются в процесс комплексообразования краун-эфира с катионом металла, а также углекислого газа, сорбированного на поверхности композита. После промывки вышеуказанных композитов водой происходит удаление не только катионов металла, но и ДМФА и углекислого газа. При этом отмечено изменение спектраль-

ных характеристик молекул ДБК, оставшихся в композите, что может быть связано с формированием ионных отпечатков в композитах после промывки. Композиты на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и комплексов ДБК с металлами, а также композиты  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$  с отпечатками катионов металлов термически устойчивы.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности создания сорбентов для эффективной и селективной сорбции катионов РЗЭ путем формирования отпечатков катионов в композитах  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$ . В частности, композиты  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ДБК}$ , имеющие отпечаток катионов La(III), Sm(III) либо катиона Na(I) могут быть использованы в перспективе для извлечения катионов La(III) из технологических растворов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А19-119012290117-6 и АААА-А19-119012490007-8 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП "САОС").

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ogawa M., Kuroda K. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 399. <https://doi.org/10.1021/cr00034a005>
- Ogawa M. // Photochem. Photobiol. C. 2002. V. 3. P. 129. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(02\)00023-0](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(02)00023-0)
- Fornés A.C.V., García H., Miranda M.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 9767. <https://doi.org/10.1021/ja00100a059>
- Liu C.-H., Li S.-G., Pang W.-Q. et al. // Chem. Commun. 1997. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1039/A605721G>
- Ogawa M., Nakamura T., Mori J. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 48. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00339-0)
- Xi H., Zhang Y., Li Z. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1817. <https://doi.org/10.1023/A:1021567903042>
- Takagi S., Shimada T., Eguchi M. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2265. <https://doi.org/10.1021/la011524v>
- Takagi S., Tryk D.A., Inoue H. // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 5455. <https://doi.org/10.1021/jp0200977>
- Yokoi H., Shiragami T., Hirose J. et al. // World J. Microbiol. Biotechnol. 2003. V. 19. P. 559. <https://doi.org/10.1023/A:1025104032318>
- Iler R.K. The Chemistry of Silica. N.Y.: Wiley, 1979. 345 p. <https://doi.org/10.1002/actp.1980.010310623>
- Brinker C.J., Scherer G.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 70. P. 301. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90103-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90103-6)
- Schmidt H., Scholze H., Kaiser A. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 63. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90381-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90381-8)
- Schmidt H. // ACS Symp. Ser. 1988. V. 360. P. 333. <https://doi.org/10.1002/adma.19890010413>
- Sugahara Y., Inoue T., Kuroda K. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 53. <https://doi.org/10.1039/A603741K>
- Babonneau F. // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 13. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80249-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80249-1)
- Fahrenholtz W.G., Smith D.M. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 271. P. 705. <https://doi.org/10.1557/PROC-271-705>
- Lee S., Okura I. // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 342. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00562-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00562-4)
- Tanaka H., Yokoji M., Hino R. // J. Surf. Sci. Soc. Jpn. 2002. V. 75. P. 421. <https://doi.org/10.4011/shikizai1937.75.421>
- Tanaka H., Yokoji M., Hino R. // J. Soc. Powder Technol. Jpn. 2003. V. 40. P. 649. <https://doi.org/10.4164/sptj.40.649>
- Levy D. // Chem. Mater. 1997. V. 9. P. 2666. <https://doi.org/10.1021/cm970355q>
- Ahmed G., Petkov I., Gutzov S. // J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 2009. V. 64. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9546-5>
- Deng Y., Maier W.F. // J. Catal. 2001. V. 199. P. 115. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3155>
- Muller C.A., Schneider M., Gisler A. et al. // Catal. Lett. 2000. V. 64. P. 9. <https://doi.org/10.1023/A:1019074617565>
- Vigneau O., Pinel C., Lemaire M. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 435. P. 75. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01279-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01279-4)
- Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 6. P. 1220. <https://doi.org/10.1134/S1070363217060196>
- Yost T.L., Fagan B.C., Allain L.R. et al. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 5516.
- Золотов Ю.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 5. С. 584.
- Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения / Пер. с англ. под ред. Эмануэля Н.М. М.: Мир, 1986. 363 с. [Hiraoka M. Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. N.Y.: Elsevier, 1982. 296 p.]
- King R.B., Heckley P.R. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 10. P. 3118. <https://doi.org/10.1021/ja00817a017>
- Park S.S., Moorthy M.S., Song H.-J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 11. P. 8845. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9956>



31. *Nesterov S.V.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 9. P. 769.  
<https://doi.org/10.1070/RC2000v069n09ABEN000586>
32. *Тимова Ю.А., Федорова О.В., Овчинникова И.Г. и др.* // Макрогетероциклы. 2014. № 1. С. 23.  
<https://doi.org/10.6060/mhc140481t>
33. *Vydysh A.A., Dovhyi I.I., Bezhin N.A.* // Russ. Chem. Bull. 2018. № 12. P. 2275.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2370-6>
34. *Fedorova O.V., Maksimovskikh A.I., Koryakova O.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 362.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363218020299>
35. *Максимовских А.И., Мурашкевич А.Н., Федорова О.В. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. 61. № 4. С. 66.
36. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Maksimovskikh A.I.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 3. P. 294.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168516030122>
37. *Павлова-Веревкина О.Б., Политова Е.Д., Назаров В.В.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 3. С. 389.
38. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.
39. *Шершавина А.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы. Минск: БГТУ, 2005. 106 с.
40. *Souza A.G., Oliveira C.M.F.* // Thermochem. Acta. 1976. V. 17. № 1. P. 107.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(76\)80048-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)80048-2)
41. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Yukhno E.K.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V. 68. № 3. P. 367.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2947-8>
42. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: Wiley, 1986. 412 p.
43. *Murashkevich A.N., Lavickaya A.S., Barannikova T.I., Zharskiy I.M.* // J. Appl. Spectrosc. 2008. V. 75. P. 730.