

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ж.В. Фаустова
Е.А. Пахнutowae
Т.Н. Матвеева
Ю.Г. Слижов

zhv.xf@mail.ru
pakhnutovae@mail.ru
m_tn@mail.ru
decan@xf.tsu.ru

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Российская Федерация

Аннотация

Получены сорбенты на основе Хроматона N-AW со слоями мезопористого силикагеля, модифицированные ацетилацетонатами кобальта, никеля и меди. Газохроматографическим методом с использованием тестовых соединений различного химического строения исследованы адсорбционные свойства поверхности Хроматона N-AW+SiO₂ и хелатсодержащих материалов на его основе. Рассчитаны значения их дифференциальной мольной теплоты адсорбции \bar{q}_{dif1} , изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии $\Delta\bar{S}_{IC}^S$, а для полярных адсорбатов — вклады $\Delta\bar{q}_{dif1(спец)}$ в общую энергию адсорбции. Методом азотной порометрии установлено, что при нанесении комплексов на поверхность исходного адсорбента происходит уменьшение площади удельной поверхности

Ключевые слова

Хелаты, газовая хроматография, адсорбенты, ацетилацетонаты, термодинамические характеристики адсорбции

Поступила в редакцию 29.03.2017
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.9607.2017/8.9)

Введение. В настоящее время в газовой хроматографии широко применяют адсорбенты на основе оксида кремния, свойства которых улучшают за счет модифицирования их поверхности различными веществами, в том числе комплексными соединениями. Особенность таких материалов вызвана специфическими взаимодействиями, возникающими при хроматографическом процессе [1, 2]. Склонность хелатов к проявлению различных межмолекулярных взаимодействий между атомом металла и компонентами анализируемой смеси обеспечивает высокую разделительную способность, поэтому модифицирование адсорбентов различными комплексами хелатного типа позволяет варьировать физико-химические свойства поверхности силикагелей, и тем самым значительно расширять область их применения [3].

Сорбционные материалы с импрегнированными в виде адсорбционных слоев хелатами металлов характеризуются отсутствием растворения и набухания в большинстве водных и органических растворителей, химической стойко-

стью и механической прочностью [4]. Кроме того, они обладают достаточной селективностью и термической устойчивостью. Ион металла, являющийся комплексообразователем, определяет структуру хелатного кольца и селективные свойства за счет донорно-акцепторных взаимодействий с молекулами адсорбатов в процессе хроматографического разделения, а органические лиганды, в большей степени, отвечают за кинетические характеристики и термостабильность материала [5].

Следовательно, варьируя природу металлов и лигандов в комплексном соединении, становится возможным изменение механизмов удерживания тестовых веществ, что позволяет регулировать адсорбционные и хроматографические свойства материалов.

Цель настоящей работы — изучение термодинамических характеристик адсорбции органических соединений различного химического строения на поверхностных слоях силикагеля, закрепленных на Хроматоне N-AW и модифицированных ацетилацетонатами кобальта, никеля и меди.

Экспериментальная часть. Для получения сорбентов с нанесенными адсорбционными слоями ацетилацетонатов металлов при комнатной температуре применяли Хроматон N-AW (0,14...0,20 мм), на поверхности которого синтезировали слой мезопористого SiO₂ модифицированным методом Штобера — Финка — Бона [6]. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) использовали как прекурсор кремнезема и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве супрамолекулярного темплата. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) растворяли в спирте, затем добавляли воду и водный раствор аммиака. Тетраэтоксисилан вводили порциями через определенные промежутки времени. Спустя 24 ч в реакционную смесь добавляли Хроматон N-AW и высушивали образцы с применением роторного испарителя при температуре 60 °С. Полученные прекурсоры промывали дистиллированной водой и прокаливали в муфельной печи до температуры 600 °С со скоростью нагрева 1,5 °С/мин.

Температура прокаливания силикагеля была выбрана на основании данных термического анализа, который проводили на приборе марки NETZSCH STA 449C в интервале значений температуры 25...1000 °С при скорости нагрева 1,5 °С/мин в атмосфере кислорода. При указанной температуре достигается полное удаление СТАВ. Полученные таким образом материалы подвергали дальнейшему модифицированию ацетилацетонатами металлов путем постепенного испарения летучего растворителя (CHCl₃) при комнатной температуре.

Для подтверждения строения хелатов и исследования морфологии поверхности использовали методы ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии [7–9]. Термическую стабильность полученных комплексов определяли по результатам термогравиметрического анализа. Установлено, что ацетилацетонат никеля на поверхности силикагеля устойчив до температуры 300 °С, ацетилацетонаты кобальта и меди — до температуры 290 °С.

Исследование площади удельной поверхности и пористости сорбентов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора *TriStar II*

с применением объемного варианта сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при температуре 200 °С в течение 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

Адсорбцию различных тестовых соединений на полученных сорбентах изучали газохроматографическим методом с применением газового хроматографа «МАЭСТРО 7820» (*Agilent Technologies*) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) 30 см³/мин.

По хроматографическим данным рассчитывали удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента V_{g1} , которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции K_{1C} [10]. Изменения стандартной дифференциальной мольной энтропии ($\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$) и дифференциальной мольной теплоты адсорбции (\bar{q}_{dif1}) рассчитывали исходя из линейной зависимости [11, 12]:

$$\ln K_{1C} = \frac{\bar{q}_{dif1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{dif1} = -\Delta U$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции, $-\Delta U$ — изменение дифференциальной мольной энергии адсорбции; $\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$ — изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии; R — коэффициент корреляции.

Для всех тестовых соединений погрешность определения величины V_{g1} не превышала 2 %, а величин \bar{q}_{dif1} и $\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$ — ± 1 кДж/моль и $\pm 4,5$ Дж/(моль·К) соответственно.

Результаты. Хроматографические свойства сорбентов определяются химической природой материала и текстурными свойствами поверхности. Пористую структуру исходного Хроматона N-AW + SiO₂ изучали по экспериментальным данным низкотемпературной адсорбции азота (рис. 1, а). Представленная изотерма адсорбции имеет петлю гистерезиса, расположенную в области относительных давлений $p/p^0 = 0,7-1,0$, и характерна для мезопористых адсорбентов. Наблюдаемая петля относится к типу H1 по классификации ИЮПАК [13]. Хроматон N-AW + SiO₂ имеет узкое распределение пор в интервале 5...20 нм, максимальный объем приходится на поры диаметром 13 нм (рис. 1, б).

Результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых сорбентов (табл. 1) свидетельствуют об изменении геометрических характеристик сорбента в результате модифицирования Хроматона N-AW + SiO₂ ацетилацетонатами металлов. В результате нанесения комплексных соединений происходит уменьшение площади удельной поверхности исходного сорбента от 133 до 108 м²/г. При этом объем и средний размер пор изменяются незначительно.

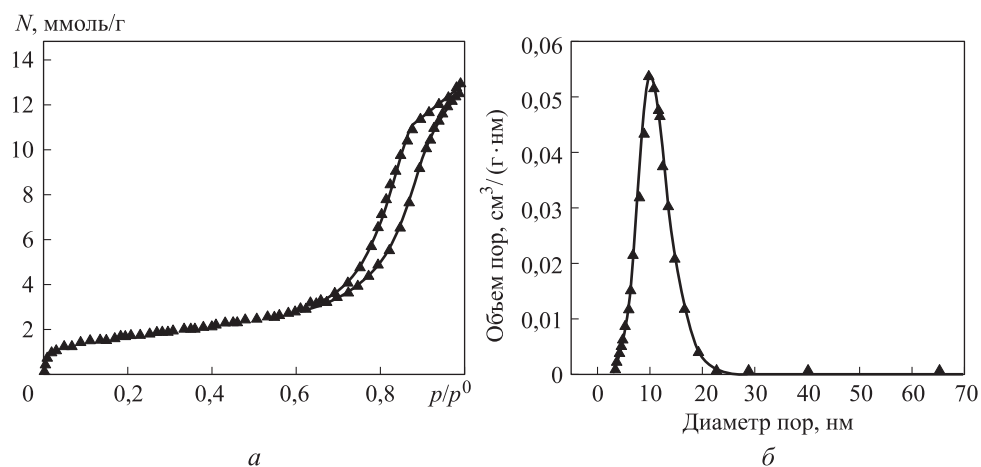


Рис. 1. Изотерма статической низкотемпературной адсорбции азота при температуре 77 К на Хроматоне N–AW + SiO₂ (а) и дифференциальная кривая распределения диаметра пор по размерам (б) (*N* — адсорбированное количество азота, ммоль, на 1 г адсорбента)

Таблица 1

Текстурные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г (относительная погрешность $\Delta = \pm 10\%$)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	$S_{БЭТ}$	$K_{Г}$
Хроматон N–AW + SiO ₂	133	0,45	13	112	17
Хроматон N–AW + SiO ₂ + ацетилацетонат кобальта	109	0,41	15	105	14
Хроматон N–AW + SiO ₂ + ацетилацетонат никеля	108	0,37	14	103	12
Хроматон N–AW + SiO ₂ + ацетилацетонат меди	108	0,40	15	103	12

Согласно данным расчета значений константы Генри адсорбции ($K_{Г}$) и константы БЭТ ($S_{БЭТ}$), характеризующих силу взаимодействия адсорбата–адсорбента, модель БЭТ хорошо описывает адсорбцию азота на исследуемых сорбентах, о чем свидетельствуют достаточно высокие численные значения $K_{Г}$ и $S_{БЭТ}$, а также значения коэффициентов корреляции R , близких к единице ($R = 0,999$).

При достаточно высоких значениях температуры колонки и малых объемах проб изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{1С}$ [14]. В качестве тестовых соединений для изучения термодинамических параметров адсорбции были выбраны вещества, способные к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий: бензол — π – π -взаимодействие, алканы — дисперсионные взаимодействия, бутанон-2 — донорно-акцепторные взаимодействия с донорами электронов и нитропропан — донорно-акцепторные взаимодействия с акцепторами электронов, этанол — образование

водородных связей. Физико-химические характеристики тестовых соединений приведены в табл. 2. По хроматографическим параметрам удерживания сорбатов при различных значениях температуры рассчитаны значения \bar{q}_{dif1} , которые при постоянном объеме равны изменению внутренней энергии адсорбции $-\Delta U$. Вклад энергии специфического взаимодействия $\bar{q}_{dif1(спец)}$ в общую энергию адсорбции для полярных адсорбатов определяли как разность теплоты адсорбции данного вещества и гипотетического н-алкана с таким же значением поляризуемости, как у рассматриваемого сорбата [14]: $\bar{q}_{dif1(спец)} = \bar{q}_{dif1(сорбат)} - \bar{q}_{dif1(н-алкан)}$.

Таблица 2

Физико-химические характеристики тестовых соединений

Соединение	Молярная масса M, г/моль	Температура кипения $T_{кип}$, °C	Поляризуемость α , Å ³	Дипольный момент μ^{20} , Д
н-Гексан	86	69	11,8	0
н-Гептан	100	98,4	13,6	0
н-Октан	114	125,6	15,4	0
н-Нонан	128	150,8	17,2	0
н-Декан	142	174,1	19,0	0
Бензол	78	80,1	10,6	0
Этанол	46	78,4	5,1	1,68
Бутанон-2	72	79,6	6,7	2,75
Нитропропан-1	89	120,2	7,0	3,54

Значения констант Генри адсорбции при температуре 150 °C на адсорбентах на основе Хроматона N-AW + SiO₂ с адсорбционно-нанесенными слоями ацетилацетонатов металлов приведены в табл. 3. Значения K_{1C} н-алканов, адсорбирующихся за счет дисперсионных взаимодействий, на исходном носителе и модифицированных образцах отличаются незначительно. Для молекул, специфически адсорбирующихся на поверхности модифицированных кремнеземов за счет донорно-акцепторных, электростатических и π - π -взаимодействий, а также образования водородных связей, значение констант Генри увеличивается в ряду: ацетилацетонат меди < ацетилацетонат никеля < ацетилацетонат кобальта.

Таблица 3

Значения констант Генри адсорбции тестовых соединений на исходном Хроматоне N-AW + SiO₂ (I) и модифицированном ацетилацетонатами Co (II), Ni (II) и Cu (II) при температуре 150 °C

Соединение	K_{1C}				$K_{1C(мод)}/K_{1C(исх)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
н-Гексан	0,029	0,028	0,032	0,035	0,97	1,10	1,21
н-Гептан	0,060	0,055	0,076	0,067	0,92	1,27	1,12
н-Октан	0,129	0,118	0,146	0,154	0,91	1,13	1,19

Соединение	K_{1C}				$K_{1C(мол)}/K_{1C(исх)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
н-Нонан	0,199	0,180	0,249	0,241	0,90	1,25	1,21
н-Декал	0,353	0,316	0,466	0,426	0,90	1,32	1,21
Бензол	0,045	0,051	0,050	0,049	1,13	1,11	1,09
Этанол	0,187	0,426	0,537	0,287	2,28	2,87	1,53
Бутанон-2	0,514	0,668	0,492	0,288	1,30	0,96	0,56
Нитропропан-1	0,368	0,506	0,464	0,365	1,38	1,26	0,99

На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции \bar{q}_{dif1} и $\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$ (табл. 4). Модифицирование поверхности Хроматона N-AW + SiO₂ ацетилацетонатами металлов приводит к уменьшению теплоты адсорбции для н-алканов с 37 до 34 кДж/моль, характеризующих дисперсионные взаимодействия, и для нитропропана с 66 до 43 кДж/моль, проявляющего акцепторные свойства.

Таблица 4

Термодинамические характеристики \bar{q}_{dif1} (числитель) и $-\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$ (знаменатель) адсорбции на исходном сорбенте Хроматоне N-AW + SiO₂ и модифицированном ацетилацетонатами металлов

Адсорбент	Гексан	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан
Хроматон N-AW+SiO ₂	37,5/126,2	34,9/115,4	31,4/96,4	39,0/106,2	66,2/173,4
Хроматон N-AW+SiO ₂ + ацетилацетонат кобальта	34,8/120,4	35,5/116,7	75,8/169,2	50,2/130,4	43,3/116,2
Хроматон N-AW+SiO ₂ + ацетилацетонат никеля	34,9/119,0	46,6/144,0	44,7/119,1	53,7/141,0	51,2/135,8
Хроматон N-AW+SiO ₂ + ацетилацетонат меди	35,3/119,6	49,5/150,4	42,7/120,1	56,5/144,2	56,5/152,5

Для молекул бензола, этанола и бутанона-2 наблюдается возрастание значений \bar{q}_{dif1} с 31 до 75 кДж/моль. Увеличение $\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}$ для этих же адсорбатов при переходе от SiO₂ к хелатсодержащим сорбентам свидетельствует об уменьшении подвижности молекул на поверхности модифицированных адсорбентов. При этом для модифицированного SiO₂ при варьировании иона металла увеличение значений \bar{q}_{dif1} и $|\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}|$ наблюдается в ряду Co (II) < Ni (II) < Cu (II) для всех исследуемых тестовых соединений, за исключением молекул этанола, склонных к образованию водородных связей. Для C₂H₅OH значения \bar{q}_{dif1} и $|\Delta\bar{S}_{1C}^{S^0}|$ возрастают в ряду Cu (II) < Ni (II) < Co (II).

Дисперсионные взаимодействия определяются поляризуемостью адсорбированных молекул. Анализ зависимостей, представленных на рис. 2, указывает на то, что теплота адсорбции *n*-алканов после модифицирования поверхности Хроматона N–AW+SiO₂ уменьшается в ряду Cu (II) > Ni (II) > Co (II).

Для оценки вклада индукционных, диполь-дипольных и специфических межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции рассчитывали значения $\bar{q}_{dif1(спец)}$, сопоставляя полученные экспериментальные данные с теплотой адсорбции гипотетического *n*-алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул данного адсорбата. Для этого строили зависимости величины \bar{q}_{dif1} от поляризуемости исследованных тестовых соединений [15]. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости теплоты \bar{q}_{dif1} от поляризуемости на исходном образце Хроматона N–AW + SiO₂.

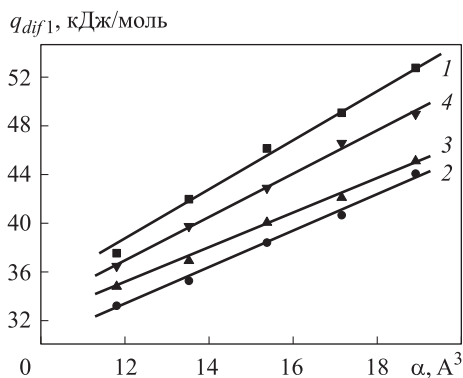


Рис. 2. Зависимость теплоты адсорбции *n*-алканов (C₆–C₁₀) от поляризуемости для исходного Хроматона N–AW + SiO₂ (1) и модифицированного ацетилацетонатами кобальта (2), никеля (3) и меди (4)

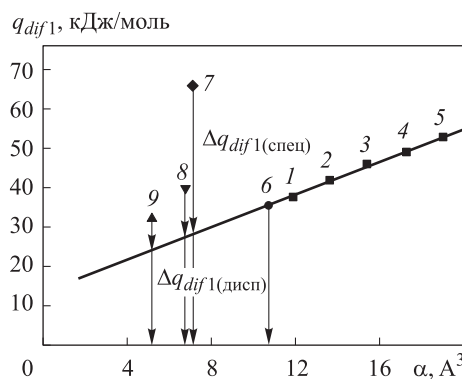


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для Хроматона N–AW + SiO₂:

1 — *n*-гексан; 2 — *n*-гептан; 3 — *n*-октан; 4 — *n*-нонан; 5 — *n*-декан; 6 — бензол; 7 — нитропропан; 8 — бутанон-2; 9 — этанол

Для тестовых соединений из зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от поляризуемости были рассчитаны вклады дисперсионного и специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции. Результаты значений $\Delta\bar{q}_{dif1(дисп)}$, $\Delta\bar{q}_{dif1(спец)}$ для хелатсодержащих сорбентов на основе Хроматона N–AW + SiO₂ приведены в табл. 5. Теплота дисперсионного взаимодействия практически не изменяется при модифицировании поверхности Хроматона N–AW + SiO₂ хелатными комплексами металлов. Однако теплота специфических взаимодействий существенно увеличивается. Вклад $\Delta\bar{q}_{dif1(спец)}$ в общую энергию адсорбции на поверхности исходного носителя для бензола составляет 0 %, а на образцах с адсорбционно-нанесенными слоями ацетилацетонатов кобальта и меди — 31 %.

Значения вкладов энергии дисперсионного $\Delta\bar{q}_{dif1(дисп)}$ (числитель) и специфического $\Delta\bar{q}_{dif1(спец)}$ (знаменатель) взаимодействий для исходного Хроматона N-AW + SiO₂ и модифицированного ацетилацетонатами кобальта, никеля, меди в общую энергию адсорбции

Адсорбент	Хроматон N-AW + SiO ₂	Хроматон N-AW + SiO ₂ + Ацетилацетонат кобальта	Хроматон N-AW + SiO ₂ + Ацетилацетонат никеля	Хроматон N-AW + SiO ₂ + Ацетилацетонат меди
Бензол	34,9/0	29,0/6,5 (18 %)	32,3/14,3 (31 %)	33,9/15,6 (31 %)
Этанол	24,0/7,4 (24 %)	20,3/55,5 (73 %)	24,0/20,7 (46 %)	23,3/19,4 (45 %)
Бутанон-2	26,5/12,5 (32 %)	22,5/27,7 (55 %)	26,3/27,4 (51 %)	26,5/30,0 (53 %)
Нитропропан-1	27,5/38,7 (58 %)	23,0/20,3 (47 %)	27,0/ 24,2 (47 %)	27,0/29,5 (52 %)

Вклад $\Delta\bar{q}_{dif1(спец)}$ при адсорбции этанола, характеризующего образование водородных связей с поверхностью исходного сорбента, составляет 24 %, модифицированного ацетилацетонатом кобальта — 73 %. Значения энергии специфического взаимодействия и ее вклад в общую энергию адсорбции всех исследуемых тестовых соединений увеличивается в ряду Co (II) < Ni (II) < Cu (II), а для этанола наблюдается обратная зависимость Cu (II) < Ni (II) < Co (II).

Заключение. Модифицирование Хроматона N-AW + SiO₂ хелатами металлов приводит к уменьшению площади удельной поверхности с 133 до 108 м²/г, а также к экранированию донорных атомов кислорода силанольных и силоксановых групп, находящихся на поверхности исходного адсорбента. Это проявляется в уменьшении значений дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q}_{dif1} для адсорбатов, склонных к дисперсионным взаимодействиям, с 37 до 34 кДж/моль и для молекул нитропропана, проявляющих акцепторные свойства, с 66 до 43 кДж/моль. Для соединений, проявляющих донорные, π-π-взаимодействия и склонных к образованию водородных связей наблюдается увеличение значений \bar{q}_{dif1} в процессе модифицирования исходного Хроматона N-AW + SiO₂, что обусловлено увеличением вклада специфических взаимодействий сорбата-сорбента, тип и сила которых определяются составом и строением ацетилацетонатного комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 360 с.
2. Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu (II) and Cr (III) // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 451. Iss. 2. P. 271–278. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01404-0
3. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.

4. Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 965. Iss. 1-2. P. 315–356. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01500-X
5. Rykowska I., Wasiak W. The synthesis and characterization of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu (II) and Cr (III) complexes // Z. Chemia Analityczna. 2003. Vol. 48. No. 3. P. 495–507.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26. Iss. 1. P. 62–69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
7. Wasiak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. Silica chemically-modified by N-benzoylthiourea groups // Journal of Chromatography A. 1995. Vol. 690. Iss. 1. P. 93–102. DOI: 10.1016/0021-9673(94)00903-M
8. Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G. Effect of solution pH on the surface morphology of sol-gel derived silica gel // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. Iss. 3. P. 287–291. DOI: 10.1134/S0020168517030050
9. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 318 с.
10. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов carbopak В и силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 140–147.
11. Кудряшов С.Ю., Павлов М.Ю., Копытин К.А., Онучак Л.А. Адсорбция органических соединений на графитированных сажах, модифицированных монослоями полярных анизометричных молекул // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. № 1. С. 68–78.
12. Рощина Т.М., Жирякова М.В., Тифлова Л.А., Ермилов А.Ю. Практикум по физической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 91 с.
13. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. 284 с.
14. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 713–722.
15. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии / Л.Д. Белякова, А.В. Буланова, Л.Н. Коломиец и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 98–105.

Фаустова Жанна Владимировна — аспирантка кафедры органической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Пахнутова Евгения Андреевна — канд. хим. наук, инженер-исследователь кафедры органической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Матвеева Татьяна Николаевна — канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Слизов Юрий Геннадьевич — канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Просьба сослаться на эту статью следующим образом:

Фаустова Ж.В., Пахнutowa Е.А., Матвеева Т.Н., Слизов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 2. С. 114–125. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-2-114-125

ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA SURFACE LAYERS MODIFIED WITH ACETYLACETONATES OF TRANSITION METALS

Zh.V. Faustova

zhv.xf@mail.ru

E.A. Pakhnutova

pakhnutovae@mail.ru

T.N. Matveeva

m_tn@mail.ru

Yu.G. Slizhov

decan@xf.tsu.ru

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

Abstract

The purpose of the research was to synthesize sorbents based on Chromaton N–AW with mesoporous silica layers modified with cobalt, nickel and copper acetylacetonates. After the thermal analysis we determined the operating temperature range of the synthesized sorbents: it is possible to use them up to 290 °C without destroying the complex. The adsorption properties of the surface of Chromaton N–AW + SiO₂ and chelate-containing materials based on it were studied by gas chromatography using test compounds of various chemical structures. As test compounds we used n-alkanes (C₆–C₁₀) and the adsorbates whose molecules have different electron-withdrawing and electron donating properties. From the experimental data we calculated the differential molar heat of adsorption \bar{q}_{dif1} , change of the standard differential molar entropy $\Delta\bar{S}_{1C}^S$ and for polar adsorbates we calculated contributions $\Delta\bar{q}_{dif1(special)}$ into the total adsorption energy. By the nitrogen porosimetry method we found that when the complexes are applied to the surface of the initial adsorbent, the specific surface area decreases

Keyword

Chelates, gas chromatography, adsorbents, acetylacetonates, thermodynamic characteristics of adsorption

Received 29.03.2017

© BMSTU, 2018

The work was carried out as a part of the state task of the Ministry of Education and Science of Russian Federation (project no. 4.9607.2017/8.9)

REFERENCES

[1] Hartley F.R. Supported metal complexes. A new generation of catalysts. Springer, 1985. 340 p.

- [2] Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu (II) and Cr (III). *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 451, iss. 2, pp. 271–278. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01404-0
- [3] Lisichkin G.V. Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedineniy [Chemistry of graft surface Compounds]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003. 592 p.
- [4] Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2002, vol. 965, iss. 1-2, pp. 315–356. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01500-X
- [5] Rykowska I., Wasiak W. The synthesis and characterization of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu (II) and Cr (III) complexes. *Z. Chemia Analityczna*. 2003, vol. 48, no. 3, pp. 495–507.
- [6] Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26, iss. 1, pp. 62–69. DOI: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- [7] Wasiak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. Silica chemically-modified by N-benzoylthiourea groups. *Journal of Chromatography A*, 1995, vol. 690, iss. 1, pp. 93–102. DOI: 10.1016/0021-9673(94)00903-M
- [8] Faustova Zh.V., Slizhov Yu.G. Effect of solution pH on the surface morphology of sol-gel derived silica gel. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, iss. 3, pp. 287–291. DOI: 10.1134/S0020168517030050
- [9] Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Springer-Verlag, 1998. 416 p.
- [10] Kuraeva Yu.G., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu. Adsorption and selective properties of carbopack B and silochrome S-120 adsorbents modified by cholesteric liquid crystal. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 140–147 (in Russ.).
- [11] Kudryashov S.Yu., Pavlov M.Yu., Kopytin K.A., Onuchak L.A. Adsorption of organic substances on carbon blacks, modified by monolayers of polar anisometric molecules. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* [Liquid Crystals and their Application], 2010, no. 1, pp. 68–78 (in Russ.).
- [12] Roshchina T.M., Zhiryakova M.V., Tiflova L.A., Ermilov A.Yu. Praktikum po fizicheskoy khimii [Physical chemistry practicum]. Moscow, MSU Publ., 2010. 91 p.
- [13] Minakova T.S. Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnosti tverdykh tel [Adsorption processes on surfaces of solid bodies]. Tomsk, Tomsk University Publ., 2007. 284 p.
- [14] Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G. Adsorption properties of silica modified by stable palladium nanoparticles on gas chromatography data. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, vol. 10, no. 5, pp. 713–722 (in Russ.).
- [15] Belyakova L.D., Bulanova A.V., Kolomiets L.N., et al. Research on surface properties of silica gel, modified by Ag nanoparticles using gas chromatography method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 98–105 (in Russ.).

Faustova Zh.V. — post-graduate student, Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Pakhnutova E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Research Engineer, Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Matveeva T.N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Slizhov Yu.G. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Faustova Zh.V., Pakhnutova E.A., Matveeva T.N., Slizhov Yu.G. Adsorption Properties of Silica Surface Layers Modified with Acetylacetonates of Transition Metals. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 2, pp. 114–125 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2018-2-114-125



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие авторов

А.В. Чашкина, Д.А. Жукова

**«Элементы конечной алгебры: группы,
кольца, поля, линейные пространства»**

Рассмотрены основные алгебраические структуры и их свойства. Все утверждения снабжены подробными доказательствами и проиллюстрированы большим числом примеров. Основное внимание уделено конечным полям и линейным пространствам над конечными полями.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

+7 (499) 263-60-45

press@bmstu.ru

www.baumanpress.ru