На правах рукописи

ПАХНУТОВА ЕВГЕНИЯ АНДРЕЕВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ПРИВИТЫМИ ХЕЛАТАМИ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре органической химии и в лаборатории химической экологии.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Слижов Юрий Геннадьевич

Официальные оппоненты:
Буряк Алексей Константинович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, заведующий лабораторией

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», научно-исследовательская часть, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный университет»

Защита состоится 17 декабря 2015 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, ауд. № 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:

http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/PahnutovaEA17122015.html

Автореферат разослан «_____» октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук  Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время объектами повышенного внимания исследователей являются поверхностно-модифицированные силикагели, которые находят широкое применение в качестве высокоэффективных сорбентов в газохроматографическом анализе для концентрирования и селективного разделения сложных органических смесей. Особый интерес при этом представляют хроматографические материалы с привитым слоем различных химических, в том числе комплексных соединений, которые позволяют в широком диапазоне варьировать их физико-химические и хроматографические свойства.

β-дикарбонильные соединения и хелаты металлов на их основе изучаются и используются в качестве катализаторов органических реакций, с целью получения пленок и металлсодержащих покрытий, а также в практике газовой хроматографии для очистки, разделения и анализа следов металлов, сложных органических смесей различного состава, сорбционного концентрирования микропримесей из атмосферного воздуха и жидких сред.

Химическое модифицирование поверхности SiO_2 хелатами β-дикарбонильных соединений позволяет получать материалы, сорбционные свойства поверхности которых зависят от целого ряда факторов, самыми значимыми среди которых являются природа лиганда и центрального иона металла, а также распределение электронной плотности в структуре привитого комплекса. Одновременное существование нескольких активных центров в комплексном соединении, частичная компенсация электродефицитного атома металла за счет включения его в хелатное кольцо, создают возможность разнообразных специфических взаимодействий таких сорбентов с сорбатами различных типов, что позволяет расширить аналитические возможности газохроматографического метода.

Несмотря на наличие большого количества экспериментальных работ в области создания и применения различных типов адсорбентов, неподвижных жидких фаз и аналитических колонок, содержащих β-дикарбонильные комплексы 3d-металлов, систематического исследования физико-химических свойств силикагелей с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, а также их сравнительной характеристики, не проводилось. В связи с этим является актуальным создание хелатсодержащих материалов, изучение их текстурных, сорбционных и хроматографических свойств, исследование закономерностей взаимодействия с сорбатами различных типов в процессе хроматографирования и диапазона возможностей направленного изменения свойств сорбентов.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, установление влияния природы

модифицирующего комплекса на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства полученных материалов.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Получить термически стабильные газохроматографические сорбенты с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} путем химического модифицирования поверхности силикагелей марок Силохром С-120 и Силипор 200 через стадию хлорирования.
2. Изучить влияние химического модифицирования адсорбентов на их текстурные характеристики, установить содержание привитых групп на поверхности силикагелей.
3. Исследовать кислотно-основные свойства поверхности хелатсодержащих сорбентов в зависимости от химической природы модифицирующего комплекса.
4. Выявить закономерности хроматографического удерживания сорбатов, провести сравнительную оценку полярности и селективности по отношению к различным классам органических соединений.
5. Изучить возможности применения сорбентов для газохроматографического разделения сложных органических смесей, газоэкстракционного и твердофазного концентрирования примесей летучих органических соединений из водных объектов.

Научная новизна. С привлечением комплекса физико-химических методов (адсорбционная порометрия, элементный анализ, ИК-, КР-спектроскопия, РЭМ, газовая хроматография, термогравиметрический анализ, pH-метрия и др.) *впервые* проведено комплексное исследование газохроматографических сорбентов на основе Силохрома С-120 и Силипора 200, модифицированных ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами 3d-металлов (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}) через стадию хлорирования поверхности SiO_2, их сравнительная характеристика.

Установлено, что применение термически стабильных до 300 °С ацетилацетонатов 3d-металлов (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}), способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, позволяет селективно разделять смеси высококипящих ароматических углеводородов, этилацетоацетатов (200 °С) и малонатов (220 °С) – кислородсодержащие органические вещества.

Впервые показано, что в ряду сорбентов: $SiO_2 + M^{II}(АА)$ - $SiO_2 + M^{II}(АУЭ)$ - $SiO_2 + M^{II}(МЭ)$ варьирование природы металла или лиганда в составе привитого комплекса приводит к изменению содержания кислотно-основных центров, хроматографических параметров: время удерживания, эффективность колонки, термодинамические характеристики адсорбции, полярность и селективность по отношению к различным классам органических веществ.

Впервые показана возможность применения SiO_2 с привитым слоем ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} для

экспрессного сорбционного концентрирования микропримесей летучих органических соединений из водных объектов.

Практическая значимость работы заключается в создании высокоэффективных газохроматографических сорбентов с привитым слоем хелатов металлов, которые могут быть использованы для аналитического разделения алифатических, олефиновых, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, а также в процессе пробоподготовки методами динамической газовой экстракции и твердофазной экстракции летучих органических соединений при анализе природных и сточных вод.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние природы органического лиганда (ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры) и 3d-металла (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}) в составе привитого хелата на кислотно-основные свойства поверхности силикагелей.
2. Связь термодинамических характеристик сорбции, полярности и селективности по отношению к различным классам органических соединений с природой модифицирующего комплекса.
3. Роль хелатов металлов на поверхности SiO_2 при использовании сорбентов для газоэкстракционного и твердофазного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлены на Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 2012 г.); 50, 51 Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», (г. Новосибирск, 2012, 2013 г.); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2012, 2013 г.); VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и технология» (Украина, г. Днепропетровск, 2013 г.); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2012, 2015 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (г. Самара, 2015 г.).

Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР № 3. 3831.2011, 8.1.37.2014, гос. задания (№ гос. регистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432 «Изучение физико-химических закономерностей формирования и свойств неорганических, органических, гибридных веществ и создание на их основе перспективных полифункциональных материалов с заданными свойствами».

Публикации. По результатам исследований опубликовано 6 статей, входящих в перечень ВАК РФ, 4 из которых входят в базы данных Scopus и Web of Science, 14 материалов конференций и тезисов докладов.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, обработке и интерпретации результатов физико-химических методов исследования, обсуждении результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Материалы диссертации изложены на 162 страницах, включая 38 таблиц и 52 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации проведен аналитический обзор и обсуждение данных в области создания газохроматографических сорбентов, модифицированных металлсодержащими соединениями. Обобщены сведения о структуре и свойствах аморфных кремнеземов, применяемых в хроматографии, представлены основные подходы к изучению кислотно-основной природы поверхности SiO_2. Приведены данные о методах химического модифицирования силикагелей, о свойствах поверхностно-привитых слоев, рассмотрены способы оценки полярности и селективности сорбционных материалов. Представлены сведения о химической природе, строении и свойствах β-дикарбонильных соединений, перспективные области применения сорбентов в практике газохроматографического анализа, а также сделаны общие выводы по литературному обзору.

Во второй главе описана методическая часть работы: объекты исследования, способ получения сорбентов с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений, физико-химические методы изучения их свойств.

Объектами исследования в работе являлись силикагели марок Силохром С-120 и Силипор 200, активацию поверхности которых проводили путем кипячения в разбавленной HNO_3 с последующей сушкой. Далее поверхность сорбентов подвергали хлорированию с использованием $SOCl_2$ в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Для проведения химической реакции на поверхности сорбентов использовали натриевые соли ацетилацетона (АА), ацетоуксусного (АУЭ) и малонового эфиров (МЭ), которые путем растворения в ДМФА наносили на поверхность хлорированного SiO_2. Модифицированные лигандами носители обрабатывали спиртовым раствором хлоридов никеля, кобальта и меди. Стадии синтеза и структура полученных хелатсодержащих материалов представлены на схеме **(рис. 1.):**

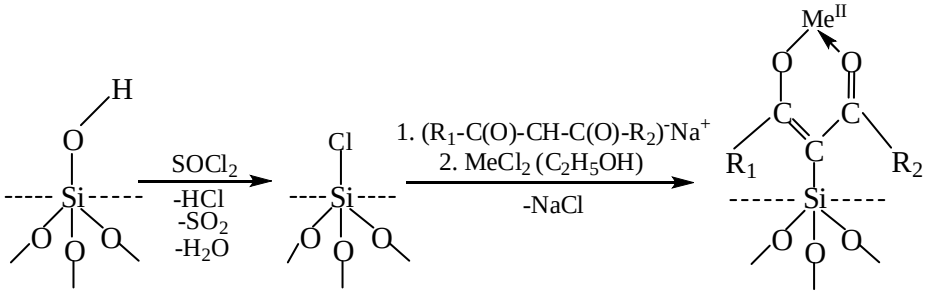


Рисунок 1 – Схема синтеза и структура полученных сорбентов с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений

Второй раздел главы посвящен описанию физико-химических методов исследования свойств поверхностно-модифицированных сорбентов.

Оценку параметров пористой структуры и площади удельной поверхности силикагелей проводили методом БЭТ по изотерме низкотемпературной адсорбции N_2 («TriStar II»). Для расчета концентрации привитых групп, толщины поверхностно-привитого слоя использовали данные элементного анализа («Euro EA-3000»). ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре «Nicolet 6700» в области 400 - 4000 $см^{-1}$. КР-спектры записывали на КР-спектрометре «Nicolet NXR 9650» в области 100 - 2000 $см^{-1}$. Термическую устойчивость хелатов определяли по результатам термогравиметрического анализа («Netzsch STA 449C»). Для исследования морфологии поверхности силикагелей применяли растровый электронный микроскоп «Hitachi TM-3000». Кислотно-основные свойства изучали с помощью метода pH-метрии (pH-метр «Мультитест ИПЛ-111»). Заключение о силе и концентрации активных центров делали на основе данных изучения адсорбции индикаторов Гаммета в интервале pKa от - 0,29 до + 16,8 (спектрофотометр «ПЭ-5400 ВИ/УФ»). Хроматографические исследования сорбентов проводили на приборах «Chrom 5» и «Agilent 6890N» с применением стеклянных насадочных и кварцевых капиллярных колонок. Хроматографическую полярность сорбентов оценивали с использованием констант Роршнайдера, а также значениями дифференциальной молярной свободной энергии адсорбции ΔG_i. Термодинамические характеристики, такие как изостерическая теплота адсорбции *(Q)*, парциальная мольная энтальпия растворения *(ΔH)*, рассматривали на примере соединений, способных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий. Селективность хелатсодержащих материалов по отношению к соединениям одного гомологического ряда определяли с помощью коэффициента селективности α_R, рассчитанного как отношение приведенных времен удерживания соседних гомологов. Сорбционные характеристики полученных сорбентов изучали с применением динамической газовой экстракции летучих органических соединений из водных растворов по данным выходных кривых удерживания. Для оценки сорбционных свойств также использовали метод динамического офф-лайн концентрирования (ТФЭ) путем пропускания анализируемых водных растворов ЛОС через исследуемый сорбент. Извлечение

сконцентрированных органических веществ осуществляли термодесорбцией с последующим ГХ и ГХ-МС анализом.

Третья глава посвящена анализу экспериментальных данных, полученных при изучении свойств сорбентов с привитым слоем хелатов металлов.

Методом ИК-спектроскопии исследованы стадии химического модифицирования, доказано закрепление модификаторов на поверхности силикагелей. В ИК-спектре SiO_2 (1) интенсивная полоса поглощения в области 1081 $см^{-1}$ соответствует колебанию связей ν_{as}(Si-O-Si) (**рис.2**). Полоса малой интенсивности 794 $см^{-1}$ отвечает валентным симметричным ν_s(Si-O-Si), а 465 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям связи δ(Si-O-Si) в тетраэдрах SiO_4. В результате гидроксилирования на поверхности происходит образование значительного количества ОН-групп. Колебания связи Si-O в Si-OH (2) описываются полосой поглощения в области 970 $см^{-1}$. Широкий пик в области 3400-3700 $см^{-1}$ демонстрирует наложение полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и адсорбированных молекул воды. Дальнейшее хлорирование кремнеземов приводит к замещению гидроксильных групп на атомы хлора, о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения в ИК-спектре (3) 3400-3700 $см^{-1}$. Содержание ионов хлора после контакта SiO_2 с водой по данным титрования в присутствии метилового оранжевого составляет (0,96 ± 0,02) ммоль/г для Силохрома С-120 и (0,89 ± 0,02) ммоль/г для Силипора 200.

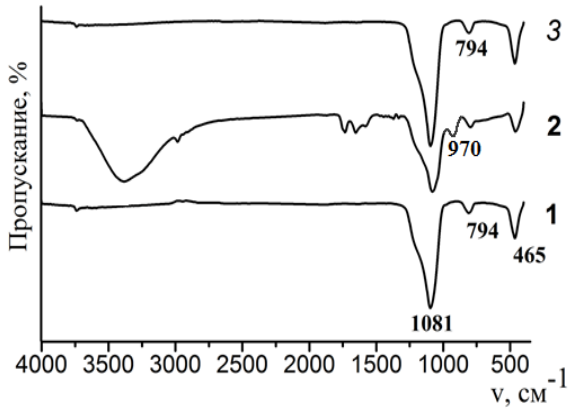


Рисунок 2 – ИК-спектры Силохрома С-120
до модифицирования (1),
после гидроксилирования (2),
после хлорирования (3)

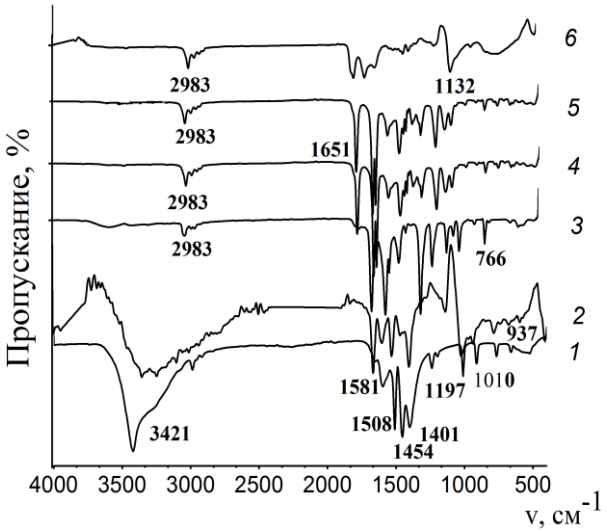


Рисунок 3 – ИК-спектры ацетилацетоната (1), этилацетоацетата (3), малоната натрия (5) и результат вычитания (2,4,6) Si-L – Si-Cl на Силохроме С-120

Доказательством закрепления лигандов на стадии их введения служили ИК-спектры вычитания (**рис. 3**), в которых проявляются колебания основных

функциональных групп модификаторов, совпадающие с колебаниями натриевых солей ацетилацетона, ацетоуксусного и малонового эфиров.

После обработки кремнеземов с привитыми β-дикарбонильными соединениями хлоридами никеля, меди и кобальта формируется хелатное кольцо, при этом связи Me-O (Me = Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}) по данным КР-спектроскопии, проявляются в виде соответствующих колебаний в низкочастотной области 484-490 $см^{-1}$ **(рис. 4).**

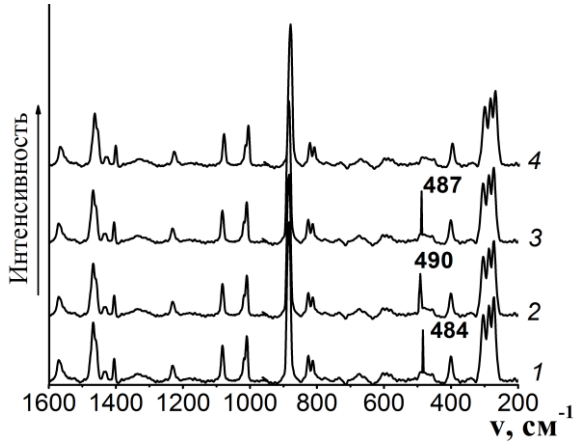


Рисунок 4 – КР-спектры этилацетоацетатов никеля (1), кобальта (2), меди (3), ацетоуксусного эфира (4), привитых к поверхности Силохрома С-120

Результаты исследования текстурных характеристик сорбентов **(табл. 1)**, показывают, что исходные и модифицированные Силохром С-120 и Силипор 200 относятся к мезопористым сорбентам. В результате нанесения хелатов металлов происходит уменьшение площади удельной поверхности сорбентов и пористости, что обусловлено заполнением пор хелатом.

Синтез хелатов Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} на поверхности SiO_2 приводит к получению термически стабильных комплексов, максимальные рабочие температуры которых представлены в **табл. 1.**

Таблица 1 – Характеристики пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых сорбентов

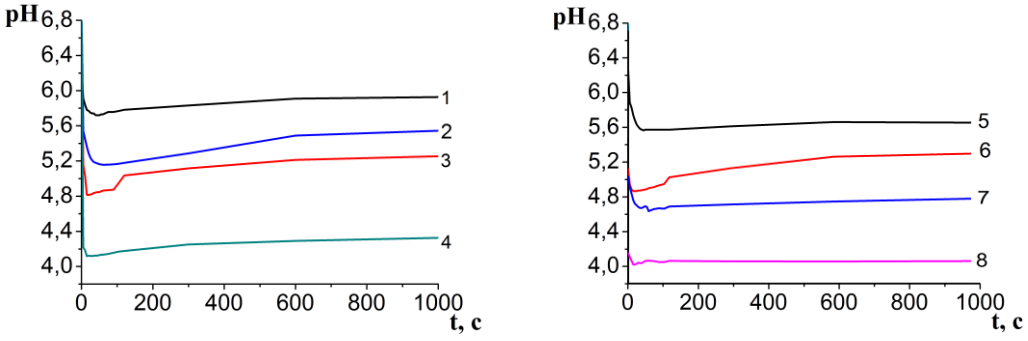
Сорбент	$S_{уд}$, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	$C_{БЭТ}$	T_{max}, °C
Силохром С-120	112	1,08	38	119	-
Силохром + Ni(АА)	98	0,98	36	116	300
Силохром + Ni(АУЭ)	98	0,95	32	116	210
Силохром + Ni(МЭ)	93	1,01	38	114	220
Силохром + Co(АА)	89	0,92	33	113	290
Силохром + Co(АУЭ)	88	0,81	32	113	200
Силохром + Co(МЭ)	84	0,80	32	112	220
Силохром + Cu(АА)	99	0,81	33	116	290
Силохром + Cu(АУЭ)	83	0,83	32	112	210
Силохром + Cu(МЭ)	77	0,90	31	110	200
Силипор 200	200	0,91	17	130	-
Силипор 200 + Ni(АА)	173	0,71	15	123	300
Силипор 200 + Ni(АУЭ)	169	0,70	15	121	210
Силипор 200 + Ni(МЭ)	174	0,78	14	123	220

Отмечено, что при одинаковом количестве модификатора для сорбентов с меньшим размером пор плотность прививки уменьшается, что отчетливо прослеживается при сравнении Силохрома С-120 (средний размер пор 38 нм) и Силипора 200 (средний размер пор 17 нм). Такая же закономерность наблюдается для толщины привитого слоя (**табл. 2**).

Таблица 2 – Количество, поверхностная плотность, толщина привитых слоев на исследуемых силикагелях

Количество привитых групп (ммоль/г)			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	0,52	0,43	0,56
Силипор 200	0,50	0,42	0,56
Поверхностная плотность привитых групп / $нм^2$			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	2,73	2,26	3,09
Силипор 200	1,60	1,38	1,86
Поверхностная плотность привитых групп (мкмоль/$м^2$)			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	4,53	3,74	5,12
Силипор 200	2,66	2,29	3,09
Толщина привитого слоя, нм			
	Ацетилацетонаты	Этилацетоацетаты	Малонаты
Силохром С-120	0,103	0,101	1,102
Силипор 200	0,089	0,087	0,088

Четвертая глава посвящена исследованию влияния природы хелата на кислотно-основные свойства поверхности исследуемых хроматографических сорбентов. Данные pH-метрии для Силохрома С-120 и Силипора 200 свидетельствуют о слабокислом состоянии их поверхности (**рис. 5**), при этом химическое модифицирование поверхности с образованием поверхностно-привитых слоев приводит к общему увеличению кислотности в ряду: $SiO_2 < SiO_2 + Me^{II}(АА) < SiO_2 + Me^{II}(АУЭ) < SiO_2 + Me^{II}(МЭ)$. На изменение pH суспензии также оказывает влияние природа металла в структуре хелата, в частности, в



а б

Рисунок 5- Изменение pH суспензий: а) 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром + Ni(АА), 3 – Силохром + Ni(АУЭ), 4- Силохром + Ni(МЭ), б) 5 – Силипор 200, 6 – Силипор + Ni(АУЭ), 7 – Силипор + Ni(АА), 8 – Силипор + Ni(МЭ)

ряду SiO_2 < SiO_2 + Ni(L) < SiO_2 + Co(L) < SiO_2 + Cu(L) наибольшей кислотностью обладают силикагели, в состав привитого комплекса которых входит ион меди.

Данные исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам с использованием индикаторного метода Гаммета указывают на преобладание кислотных и основных центров Бренстеда на поверхности исходных силикагелей. При этом суммарное содержание кислотно-основных центров для Силипора 200 (8,6 мкмоль/г) значительно ниже по сравнению с Силохромом С-120 (23,2 мкмоль/г). Для модифицированных сорбентов наблюдается изменение количества центров кислотного или основного характера (**табл. 3**).

Таблица 3 – Содержание кислотно-основных центров на поверхности модифицированного Силохрома С-120, мкмоль/г

SiO_2 +Ni(АА)	SiO_2 +Co(АА)	SiO_2 +Cu(АА)	SiO_2 +Ni(АУЭ)	SiO_2 +Co(АУЭ)	SiO_2 +Cu(АУЭ)	SiO_2 + Ni(МЭ)	SiO_2 + Co(МЭ)	SiO_2 + Cu(МЭ)
Основания Льюиса								
0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	1,8	1,8	2,7
Кислоты Бренстеда								
4,0	9,3	10,1	8,8	9,9	10,2	7,5	15,5	25,8
Нейтральные центры								
1,1	0,3	0,7	1,6	2,0	0,2	0,9	0,8	2,9
Основания Бренстеда								
14,9	32,4	33,6	12,9	23,7	28,9	10,7	18,7	20,9
Кислоты Льюиса								
1,4	3,3	6,9	1,7	2,9	7,8	1,9	4,1	8,9
Суммарное содержание центров								
21,6	45,5	51,4	25,3	38,8	47,3	22,8	40,9	61,2

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что количество кислотных и основных центров Бренстеда, а также кислотных центров Льюиса, в качестве которых выступают атомы металлов в хелатном кольце, возрастает в ряду: SiO_2 < SiO_2 + Ni(L) < SiO_2 + Co(L) < SiO_2 + Cu(L). Центрами максимальной кислотной силы обладают сорбенты с привитым слоем этилацетоацетата и малоната меди. В ряду $SiO_2 + Me^{II}$(АА) − $SiO_2 + Me^{II}$(АУЭ) − $SiO_2 + Me^{II}$(МЭ) ацетилацетонаты металлов характеризуются значительным количеством основных центров, а малонаты – кислотных. С увеличением донорных атомов кислорода в структуре хелата при переходе от ацетилацетона к малоновому эфиру повышается количество основных центров Льюиса, при этом сорбенты с малонатами металлов характеризуются их максимальным числом. Центры адсорбции нейтрального характера изменяются на поверхности сорбентов не закономерно. Смещению равновесия в сторону проявления этими центрами протонодонорных или протоноакцепторных свойств могут служить увеличение температуры в процессе хроматографирования, а также поляризующее действие молекул сорбатов.

Пятая глава посвящена исследованию хроматографических свойств сорбентов с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений.

Сопоставление данных по кислотно-основным и хроматографическим свойствам исследуемых материалов **(табл.4)** показывает, что донорно-акцепторные свойства сорбентов существенно зависят от природы комплекса на поверхности, количества активных центров и текстурных свойств носителя. Так, варьирование природы лиганда в ряду $SiO_2 + Me^{II}(AA) - SiO_2 + Me^{II}(АУЭ) - SiO_2 + Me^{II}(МЭ)$ и металла в ряду $SiO_2 + Ni(L) < SiO_2 + Co(L) < SiO_2 + Cu(L)$, приводящее к увеличению содержания кислотных центров Льюиса, обусловливает рост хроматографических параметров удерживания электронодонорных молекул сорбатов.

Таблица 4 – Индексы удерживания Ковача *(I)* и константы Роршнайдера (*x, y. z, u*), 150 °С

Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол		$\Sigma_{(x, y. z, u)}$
	I	*x*	*I*	*z*	*I*	*u*	*I*	*y*	
Силохром С-120	641	0,80	1013	5,37	860	5,02	862	5,66	16,85
Силохром + Ni(АА)	611	0,50	950	4,74	830	4,72	806	5,10	15,06
Силохром + Ni(АУЭ)	613	0,52	969	4,93	847	4,89	861	5,65	15,99
Силохром + Ni(МЭ)	639	0,78	977	5,01	880	5,22	893	5,97	16,98
Силохром + Co(АА)	711	1,50	1027	5,51	882	5,24	906	6,37	18,62
Силохром + Co(АУЭ)	719	1,58	1156	6,80	887	5,29	910	6,41	20,08
Силохром + Co(МЭ)	735	1,74	1268	7,92	890	5,32	1051	7,82	22,80
Силохром + Cu(АА)	757	1,96	1117	6,41	901	5,43	946	6,77	20,57
Силохром + Cu(АУЭ)	748	1,87	1126	6,50	927	5,69	1011	7,42	21,48
Силохром + Cu(МЭ)	759	1,98	1432	9,56	932	5,74	1068	7,99	25,27
Силипор 200	730	1,69	1154	6,78	934	5,76	1075	7,79	22,02
Силипор + Ni(АА)	712	1,34	1120	6,44	927	5,69	952	6,56	20,03
Силипор + Ni(АУЭ)	722	1,61	1135	6,59	931	5,73	986	6,90	20,83
Силипор + Ni(МЭ)	728	1,67	1144	6,68	952	5,94	998	7,02	21,31

Индексы удерживания Ковача и константы Роршнайдера, определенные для стандартных соединений (**табл. 4**), указывают на изменение хроматографической полярности сорбентов с привитыми хелатами металлов ко всем тестовым веществам и отражают индивидуальный характер поведения по отношению к тому или иному соединению. В частности, модифицирование поверхности комплексами никеля приводит к снижению хроматографической полярности по сравнению с исходными силикагелями: уменьшается вклад донорно-акцепторных *(z)* и ориентационных взаимодействий (*u)*, способность к образованию водородной связи (*y)*, π-комплексообразования (*x)*. Суммарная полярность сорбентов с привитыми ацетилацетонатами и этилацетоацетатами

никеля не превышает полярности исходных сорбентов, малонат никеля на поверхности обусловливает ее увеличение. Нанесение на поверхность силикагеля хелатов кобальта и меди приводит к образованию центров, обладающих повышенной способностью к донорно- и протоно-акцепторному (*u, z),* π-π-взаимодействию *(x),* образованию водородных связей с электроноакцепторами *(y)* в ряду SiO_2 < SiO_2 + Me^{II}(АА) < SiO_2 + Me^{II}(АУЭ) < SiO_2 + Me^{II}(МЭ).

Установлено, что при одинаковой природе лигандов в ряду SiO_2 + Ni(L) < SiO_2 + Co(L) < SiO_2 + Cu(L) возрастает адсорбционная способность по отношению к сорбатам различного типа. При этом взаимное влияние природы металла и лиганда, распределение электронной плотности в структуре хелата приводит к тому, что наибольшей полярностью обладают сорбенты с привитыми малонатами и этилацетоацетатами кобальта и меди.

Значения дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции **(табл. 5),** характеризующие силу специфических и неспецифических межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбент, свидетельствуют об изменении сорбционных свойств поверхности в зависимости от природы привитого комплекса.

Таблица 5 – Дифференциальная мольная свободная энергия адсорбции *(ΔG)* веществ на полученных сорбентах, кДж/моль

Сорбент	-ΔG, кДж/моль				
	бензол	бутанон-2	нитрометан	этанол	-CH_2-
Силохром С-120	3,75	11,72	10,05	10,12	0,65
Силохром + Ni(АА)	3,05	10,15	8,27	8,38	0,84
Силохром + Co(АА)	4,04	11,89	10,35	10,07	0,88
Силохром + Cu(АА)	4,97	12,23	11,12	10,44	0,91
Силохром + Ni(АУЭ)	3,69	11,69	8,37	9,04	0,91
Силохром + Co(АУЭ)	4,21	13,18	10,52	10,28	0,95
Силохром + Cu(АУЭ)	5,02	13,07	11,48	11,44	0,97
Силохром + Ni(МЭ)	4,54	12,36	10,98	9,89	0,95
Силохром + Co(МЭ)	4.88	14,22	11,64	11,57	0,96
Силохром + Cu(МЭ)	5,27	16,11	12,54	11,63	0,98
Силипор 200	4,58	13,45	11,36	12,65	0,63
Силипор + Ni(АА)	4,08	11,58	11,29	10,15	0,85
Силипор + Ni(АУЭ)	4,45	12,31	11,03	11,09	0,91
Силипор + Ni(МЭ)	4,54	13,02	12,12	12,18	0,96

Для сорбентов с привитыми малонатами металлов характерны наибольшие значения величины ΔG всех тестовых соединений и способность к взаимодействиям с электронодонорными молекулами. Нанесение хелатов никеля

приводит к уменьшению мольной энергии адсорбции, в то время как, хелаты кобальта и меди повышают полярность исследуемых материалов. Так, для всех модифицированных сорбентов характерно увеличение ΔG бутанона-2 и нитрометана, что говорит о сильном донорно-акцепторном и ориентационном взаимодействии. Энергия адсорбции этанола возрастает при переходе от хелатов никеля к меди, при этом этилацетоацетаты и малонаты металлов за счет донорных свойств атомов кислорода сложноэфирных группировок образуют прочные водородные связи. Незначительное увеличение ΔG бензола обусловлено слабым π-π-взаимодействием π-системы ароматического углеводорода с хелатами переходных металлов на поверхности матрицы. Наименьшее влияние на полярность исходных материалов оказывает способность к проявлению дисперсионных взаимодействий -ΔG (-CH_2-), вклад которых в общую энергию сорбции является минимальным. Средние значения величин парциальной мольной энтальпии составляют 36-80 кДж/моль, теплоты адсорбции – 3-9 кДж/моль, что указывает на физическую адсорбцию тестовых соединений **(табл. 6).**

Таблица 6 – Парциальная мольная энтальпия адсорбции (ΔH, кДж/моль) и изостерическая теплота адсорбции (Q, кДж/моль) тестовых соединений на полученных сорбентах

Сорбент	бензол		бутанон-2		нитрометан		этанол	
	ΔH	Q	ΔH	Q	ΔH	Q	ΔH	Q
Силохром С-120	53,16	6,83	64,56	9,06	31,95	5,31	54,74	7,03
Силохром + Ni(АА)	46,05	5,58	59,32	7,57	28,66	3,85	48,97	6,33
Силохром + Co(АА)	47,12	7,08	63,44	9,44	33,15	5,41	53,23	8,09
Силохром + Cu(АА)	49,03	7,36	67,17	9,88	34,12	6,21	55,68	8,91
Силохром + Ni(АУЭ)	48,58	5,64	61,13	7,96	29,58	4,00	49,88	6,56
Силохром + Co(АУЭ)	49,85	7,15	64,21	9,67	34,21	5,98	54,41	8,27
Силохром + Cu(АУЭ)	51,27	7,83	72,48	10,05	35,22	6,44	56,03	9,14
Силохром + Ni(МЭ)	51,14	5,98	63,67	8,15	32,76	5,56	53,22	6,75
Силохром + Co(МЭ)	52,71	7,74	71, 18	9,91	35,84	6,76	55,97	9,27
Силохром + Cu(МЭ)	53,11	8,02	73,91	11,37	37,18	8,27	58,08	10,22
Силипор 200	46,78	7,07	71,13	10,45	61,84	6,22	62,67	8,78
Силипор + Ni(АА)	39,03	6,04	65,67	8,28	55,32	5,48	56,44	6,89
Силипор + Ni(АУЭ)	42,45	6,58	68,01	9,87	58,45	6,10	59,37	7,47
Силипор + Ni(МЭ)	45,17	6,97	70,12	10,18	61,87	6,32	61,09	8,65

В таблице 7 представлены значения коэффициентов селективности модифицированных сорбентов по отношению к модельным смесям н-алканов (C_6-C_9), аренов (бензол, толуол, ксилолы, мезитилен) и спиртов (C_1-C_3). Так, для SiO_2 + Ni(АА) и SiO_2 + Ni(АУЭ) увеличиваются интервалы элюирования н-

алканов и спиртов. Силохром С-120 с привитым к поверхности малонатом никеля способен к более селективному разделению смеси спиртов.

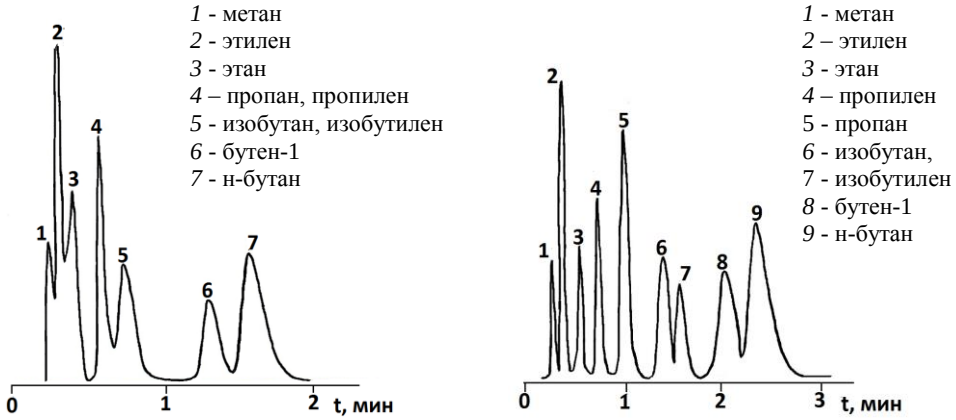
Таблица 7 – Коэффициенты селективности (α_R) тестовых соединений для сорбентов на основе Силохрома С-120

Вещество	SiO_2 + Ni(АА)	SiO_2 + Ni(АУЭ)	SiO_2 + Ni(МЭ)	SiO_2 + Co(АА)	SiO_2 + Co(АУЭ)	SiO_2 + Co(МЭ)	SiO_2 + Cu(АА)	SiO_2 + Cu(АУЭ)	SiO_2 + Cu(МЭ)
	Температура колонки 150 °С								
Гексан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Гептан	1,67	1,66	1,73	1,45	1,18	2,10	1,17	1,34	1,84
Октан	1,62	1,71	1,66	1,78	1,85	1,52	1,73	1,46	1,46
Нонан	1,77	1,59	1,75	1,70	1,71	1,72	1,58	1,56	1,77
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Этанол	1,08	1,13	1,49	2,35	2,81	1,91	1,42	2,64	2,40
Пропанол	2,31	2,30	2,19	1,51	1,15	1,94	1,68	4,02	1,81
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	2,78	2,42	2,93	1,84	1,69	1,75	1,84	1,22	1,62
п-Ксилол	1,74	1,45	1,80	1,69	1,84	1,90	1,76	1,68	1,78
м-Ксилол	1,91	2,72	2,65	2,24	1,89	2,02	2,01	1,85	2,01
о-Ксилол	1,82	2,83	2,75	1,92	1,82	2,07	1,92	1,71	1,96
Мезитилен	1,50	1,69	1,49	1,45	1,58	1,62	1,42	2,71	1,58

В ряду хелатов кобальта наибольшая селективность разделения н-алканов наблюдается для сорбента со слоем малоната, а спиртов – этилацетоацетата. Силикагели, модифицированные Cu(АУЭ) и Cu(МЭ), отличаются своей повышенной разделяющей способностью по отношению к гомологическим рядам н-алканов и спиртов. Отметим также, что все полученные материалы селективно разделяют смеси ароматических углеводородов.

В шестой главе представлены области практического применения сорбентов с привитым слоем хелатов металлов.

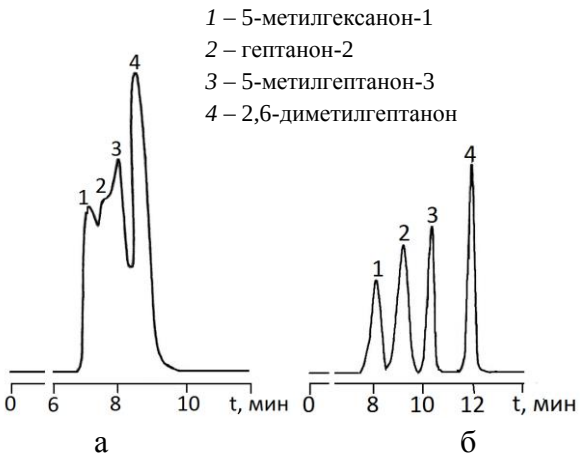
Синтезированные сорбенты апробировались для разделения смесей различных органических соединений, значительная часть которых также относится к загрязнителям окружающей среды и является токсичными. Например, разделение смеси легких и непредельных углеводородов состава C_1-C_4, которое является важным газохроматографическим анализом производства полиолефинов, приводит к увеличению времени анализа, при этом удается добиться селективного разделения по сравнению с немодифицированными силикагелями **(рис. 6).** Компоненты смеси углеводородов элюируются в порядке роста их молекулярных масс и температур конденсации. Вклад в удерживание алкенов вносят дисперсионные взаимодействия, а также взаимодействие π-электронов кратной связи с активными центрами привитых слоев хелатов металлов. Благодаря этому на химически модифицированных кремнеземах удается разделить пропан и пропилен, изобутан и изобутилен.



а б

Рисунок 6 – Хроматограммы смеси углеводородов на насадочных колонках, заполненных исходным Силохромом С-120 (а), модифицированным этилацетоацетатом кобальта (б) в режиме программирования температуры от 40 до 80 °С

Показана возможность успешного использования модифицированных хелатсодержащих сорбентов для газохроматографического селективного разделения смесей полярных органических веществ, в частности, спиртов и карбонильных соединений **(рис. 7)** за счет преимущественного донорно-акцепторного взаимодействия и способности к образованию водородной связи молекул сорбата с поверхностью сорбента.



а б

Рисунок 7 – Хроматограмма смеси кетонов на насадочных колонках, заполненных исходным (а) и модифицированным Силохромом С-120 с привитым малонатом кобальта в режиме программирования температуры от 130 до 200 °С (скорость нагрева 10 °С/мин)

Полученные сорбенты с привитыми хелатами металлов применяли для разделения смеси и алкилзамещенных бензолов и полиароматических углеводородов. Следует отметить, что на исходном SiO_2 наблюдается перекрывание хроматографических пиков алкилзамещенных бензолов (ксилолы, этилбензол и декалин, нафталин и дурол, мезитилен и псевдокумол) и некоторых ПАУ (аценафтен и дифенил, антрацен и фенантрен) с близкими параметрами удерживания. Модифицированные кремнеземы характеризуются увеличением времени удерживания аренов за счет сильного π-π – комплексообразования с компонентами смеси. Таким образом, применение Силипора 200 с хелатом Co(AA) позволяет разделить компоненты анализируемой смеси: п-ксилол и о-, м-ксилолы, дифенил и аценафтен, мезитилен и псевдокумол, нафталин и дурол.

При этом улучшается симметричность хроматографических пиков и увеличивается селективность разделения по отношению к таким высококипящим веществам, как фенантрен, антрацен, флуорен **(рис. 8)**.

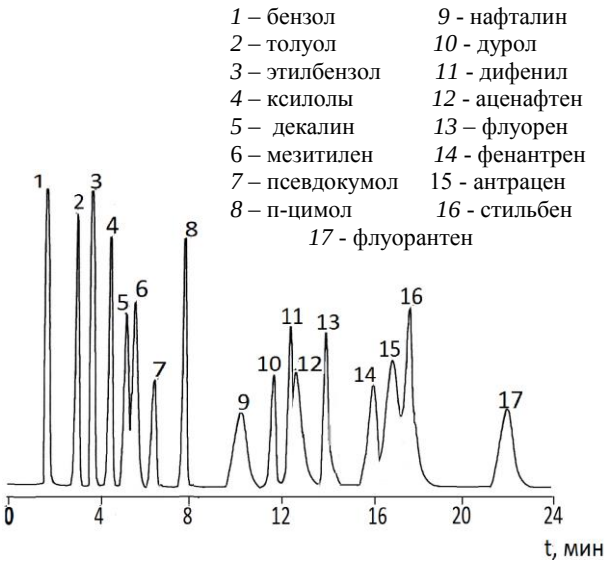


Рисунок 8 – Хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке, заполненной Силипором 200 с Co(AA) в режиме программирования температуры от 150 до 250 °С (скорость нагрева 10°С / мин)

Второй раздел главы посвящен оценке применимости полученных хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования микропримесей органических соединений из водных объектов. Сорбенты на основе Силохрома С-120, обладающие, наряду с развитой поверхностью, значительным количеством активных центров, определяющих их сорбционную емкость, использовали для динамической газовой экстракции летучих органических соединений из их водных растворов с последующим газохроматографическим определением.

Для изучения влияния природы комплекса на характеристики концентрирования исследованы Силохром С-120 с привитым слоем ацетилацетонатов металлов и хелатов никеля. Применение Силохрома С-120 ограниченно для газовой экстракции, поскольку степень извлечения сконцентрированных компонентов термодесорбцией не превышает 70 %, что обусловлено, прежде всего, большой удельной поверхностью и затруднением десорбции из мелких пор.

Модифицирование поверхности сорбента позволяет уменьшить параметры удерживания анализируемых веществ, увеличить степень извлечения сорбатов до 100 % и использовать полученные материалы для экспрессного сорбционного концентрирования. При этом в ряду SiO_2 + Ni(AA) < SiO_2 + Ni(АУЭ) < SiO_2 + Ni(МЭ) изменение природы лиганда обусловливает рост параметров удерживания и количества сконцентрированных веществ, а варьирование природы металла в ацетилацетонатах приводит к снижению вклада донорных и π-π – взаимодействий в ряду: SiO_2 + Cu(AA) > SiO_2 + Co(AA) > SiO_2 + Ni(AA) **(рис. 9, 10).**

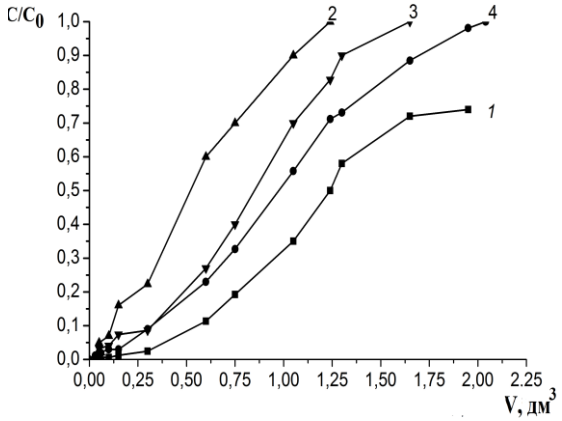


Рисунок 9 – Выходные кривые удерживания толуола на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном Ni(АА) (2), Co(АА) (3) Cu(АА) (4) из водных растворов (C_0 = 20 мг/дм^3, F(He) = 30 см^3/мин, $t_{экстр}$ = 1-60 мин)

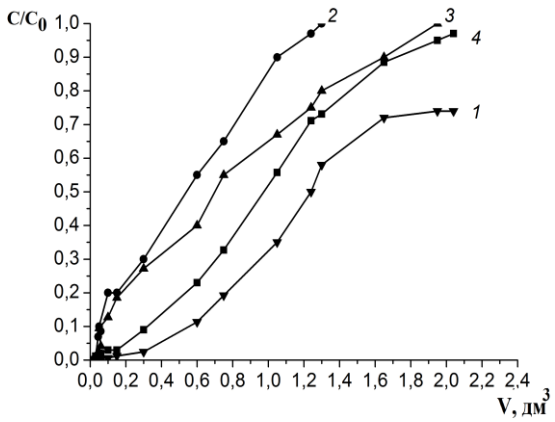
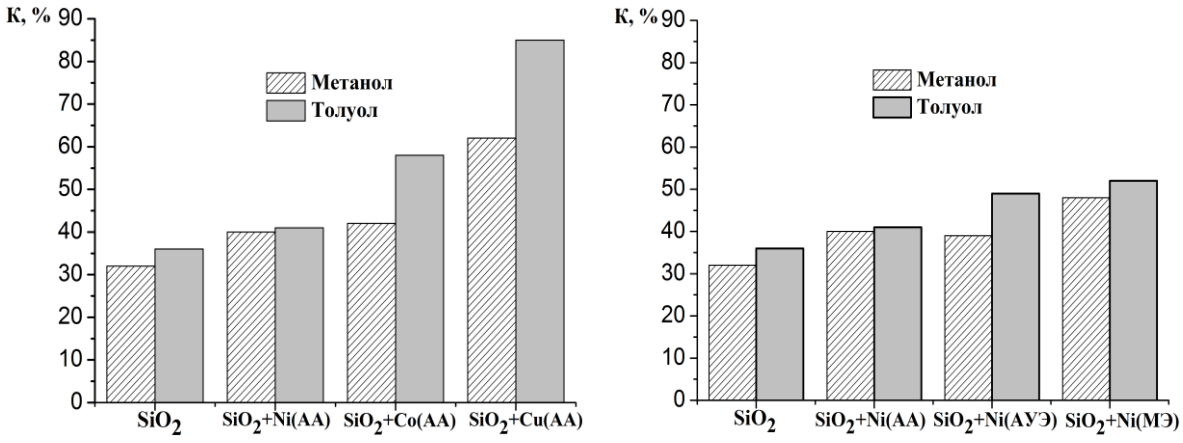


Рисунок 10 – Выходные кривые удерживания толуола на исходном Силохроме С-120 (1) и модифицированном Ni(АА) (2), Ni(АУЭ) (3) и Ni(МЭ) (4) из водных растворов (C_0 = 20 мг/дм^3, F(He) = 30 см^3/мин, $t_{экстр}$ = 1-60 мин)

Исследуемые сорбенты использовали для проведения твердофазной экстракции ЛОС из водных растворов в сочетании с термодесорбцией и газохроматографическим анализом. Следует отметить гидролитическую устойчивость комплексов на поверхности Силохрома С-120 к действию воды, что доказано методом ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.

Эффективность сорбции оценивали с помощью коэффициента концентрирования *К*, зависимость которого от природы привитого комплекса представлена на **рис. 11**.



а б

Рисунок 11 – Влияние природы комплекса на коэффициент концентрирования (К) метанола и толуола на хелатсодержащих сорбентах

В ряду ацетилацетонатов металлов наибольшие значения *К* в отношении тестовых соединений наблюдаются для сорбента с привитыми группами Cu(АА), а в ряду хелатов никеля с различными лигандами – SiO_2, модифицированный Ni(МЭ).

Сорбенты с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений применяли также для газохроматографического определения органических соединений производственных сточных (ООО «Томскнефтехим») и речных (р. Ушайка) вод с предварительной газовой экстракцией. Анализ сконцентрированных микропримесей проводили на газовом хроматографе «Agilent 6890N», снабженным ДИП, с капиллярной колонкой HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) в режиме программирования температуры от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С / мин. Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе «Agilent Technologies 7890A» в тех же условиях, что и ГХ-ДИП. Содержание компонентов в образцах исследуемой воды определяли методом абсолютной калибровки **(табл. 8).**

Таблица 8 – Результаты ГХ и ГХ-МС определения содержания углеводородов в водных объектах (1 – производственная сточная вода ООО «ТНХ»; 2 – речная вода, р. Ушайка в черте г. Томска)

Соединение	1		2	
	Содержание, мг/л			
	SiO_2 + Cu(АА)	SiO_2 + Ni(МЭ)	SiO_2 + Cu(АА)	SiO_2 + Ni(МЭ)
Метанол	5,5±0,2	4,5±0,2	-	-
Алканы C_4-C_5	4,0±0,1	3,5±0,1	0,8±0,2	0,9±0,2
Бензол	2,3±0,1	2,0±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1
Толуол	2,0±0,1	1,1±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1
Этилбензол	1,7±0,1	1,6±0,1	-	-
м-Ксилол	2,0±0,1	1,8±0,1	-	-
Фенилацетилен	0,6±0,1	0,5±0,1	-	-
о, п - Ксилолы	6,0±0,2	5,5±0,2	-	-
Стирол	1,6±0,1	1,5±0,1	-	-
Аллилбензол	1,4±0,1	1,3±0,1	-	-
н-Пропилбензол	0,7±0,1	0,6±0,1	-	-
1-Этил-3-метилбензол	1,7±0,1	1,1±0,1	-	-
1,2,3-Триметилбензол	0,8±0,1	0,7±0,1	-	-
1-Этинил-4-метилбензол	-	-	0,5±0,2	0,4±0,1
5-Метил-1,6-гептадиен-3-ин	-	-	0,6±0,1	0,5±0,1
1-Этил-4-метилбензол	0,7±0,1	0,6±0,1	-	-
α-Метилстирол	1,9±0,1	2,0±0,1	-	-
2-Метилстирол	3,1±0,2	3,5±0,2	-	-
3-Метилстирол	2,2±0,1	2,0±0,1	-	-
3-Этилстирол	4,9±0,2	4,6±0,2	-	-
Индан	2,2±0,1	2,1±0,1	-	-
Инден	19,1±0,3	17,4±0,3	0,3±0,1	0,5±0,1
1,2-Дигдронафталин	2,1±0,1	2,0±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1
Нафталин	5,5±0,2	5,3±0,2	0,3±0,1	0,3±0,1

Основными загрязняющими компонентами производственных сточных вод ООО «Томскнефтехим» являются метанол, предельные и ароматические углеводороды. Сравнительный анализ данных позволяет сделать вывод, что содержание метанола, бензола, этилбензола и толуола не превышает предельно допустимой концентрации, регламентируемой ПНД Ф 14.1:2:4.57-96, ФР.1.31.2012.11959 ООО «Томскнефтехим». При этом содержание продуктов пиролиза, таких как нафталин, инден, ксилолы, значительно выше ПДК. Исследуемые сточные воды нефтехимического производства подвергаются в дальнейшем дополнительной очистке.

Анализ воды р. Ушайка с применением хелатсодержащих сорбентов показал, что основными органическими загрязнителями являются углеводороды, содержание которых превышает ПДК по ГН 2.1.5.1315-03 (0,3 мг/л), а также по нормативам ПДК вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,05 мг/л).

Таким образом, сорбенты с привитыми хелатами металлов могут успешно применяться для экспрессного концентрирования примесей ЛОС с последующим газохроматографическим анализом.

Выводы

1. Синтезированы новые поверхностно-модифицированные термически стабильные сорбенты на основе Силохрома С-120 и Силипора 200 с привитыми ацетилацетонатами, этилацетоацетатами и малонатами Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}. Впервые с применением комплекса физико-химических методов изучены их текстурные, сорбционные и хроматографические свойства, исследована кислотно-основная природа поверхности хелатсодержащих материалов. Показано влияние природы поверхностно-привитого комплекса на данные характеристики.

2. Химическое модифицирование кремнеземов хелатами металлов через стадию хлорирования приводит к снижению величины площади удельной поверхности (для Силохрома от 112 до 77 $м^2/г$ (32 %), для Силипора от 200 до 174 $м^2/г$ (23 %) и пористости, что связано с закрытием мелких пор хелатом.

3. Выявлена взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности сорбентов и природой поверхностно-привитого соединения. Изменение компонентов хелата за счет смены лиганда или иона металла позволяет варьировать концентрацию кислотно-основных центров. Показано, что центрами максимальной кислотной силы обладают сорбенты с привитым слоем этилацетоацетата и малоната меди, материалы на основе ацетилацетонатов металлов характеризуются значительным содержанием основных центров.

4. Установлена зависимость между параметрами удерживания тестовых соединений и кислотно-основными свойствами поверхности исследуемых сорбентов. Изменение природы лиганда от ацетилацетона к малоновому эфиру и металла в ряду Ni^{II} - Co^{II} - Cu^{II}, приводящее к росту количества кислотных

центров Льюиса, способствует увеличению времени удерживания, значений индексов Ковача электронодонорных молекул сорбатов. При этом максимальные параметры удерживания характерны для хелатов меди и малонатов металлов.

5. На основе данных по коэффициентам полярности Роршнайдера, дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции сорбатов на полученных сорбентах установлено, что модифицирование силикагелей приводит к увеличению хроматографической полярности сорбентов в ряду: SiO_2 + Me^{II}(АА) < SiO_2 + Me^{II}(АУЭ) < SiO_2 + Me^{II}(МЭ). При одинаковой природе лигандов с изменением природы металла в ряду SiO_2 + Ni(L) < SiO_2 + Co(L) < SiO_2 + Cu(L) возрастает адсорбционная способность по отношению к сорбатам различного типа. Среди исследованных сорбентов повышенной способностью к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий обладают материалы с привитым слоем этилацетоацетатов и малонатов кобальта и меди.

6. Определены области практического применения полученных сорбентов с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений. Показано, что хелатсодержащие материалы эффективны при решении широкого круга задач газоадсорбционной хроматографии, включающих совместное определение алкилзамещенных бензолов и ПАУ, легких и непредельных углеводородов состава C_1 – C_4, а также для сорбционного концентрирования микропримесей ЛОС из водных объектов.

7. Установлено, что Силохром С-120 с привитыми группами ацетилацетонатов 3d-металлов (Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}), устойчивыми до 290-300 °С и способными к проявлению специфических взаимодействий, может быть использован для селективного разделения смеси высококипящих ароматических углеводородов, с привитым слоем этилацетоацетатов (200 °С) и малонатов (220 °С) – для разделения кислородсодержащих органических веществ: спиртов и кетонов.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Пахнутова, Е. А. Получение сорбентов с привитыми слоями хелатов ацетоуксусного и малонового эфиров для газовой хроматографии / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слижов, Г. Л. Рыжова // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 179–182. – 0,47 / 0,24 п.л.

2. Пахнутова, Е. А. Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слижов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 58–61. – 0,47 / 0,24 п.л.

3. Пахнутова, Е. А. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей / **Е. А. Пахнутова**, Ю. Г. Слижов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 567–572. – 0,7 / 0,35 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova, E. A. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica gels / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86, Is. 4. – P. 529–533. – 0,7 / 0,35 п.л. – DOI: 10.1134/S1070427213040137

4. Пахнутова, Е. А. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7/8. – С. 1228–1232. – 0,58 / 0,30 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova, E. A. Acidic and basic properties of the surface of gas-chromatographic sorbents with grafted metal chelate layers / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, Is. 8. – P. 1408–1412. – 0,58 / 0,30 п.л. – DOI: 10.1134/S0036024414080214

5. Пахнутова, Е. А. Применение сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов для газохроматографического разделения ароматических углеводородов / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 1–5. – 0,58 / 0,30 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova, E. A. Using adsorbents with immobilized metal chelate layers for the gas-chromatographic separation of aromatic hydrocarbons / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 70, Is. 6. – P. 638–642. – DOI: 10.1134/S1061934815040139

6. Пахнутова, Е. А. Синтез и исследование кислотно-основных и хроматографических свойств Силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетонатов переходных металлов / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 1–6. – 0,7 / 0,35 п.л.

в переводной версии журнала:

Pakhnutova, E. A. Synthesis of Silokhrom S-120 grafted with transition-metal acetylacetonate layers and its acid-base and chromatographic properties / **E. A. Pakhnutova**, Yu. G. Slizhov // Inorganic materials. – 2015. – Vol. 51, Is. 6. – P. 572–577. – 0,7 / 0,35 п.л. – DOI: 10.1134/S002016851505012X

Публикации в других научных изданиях:

7. Слижов, Ю. Г. Синтез и исследование хелатсодержащих сорбентов для газовой хроматографии / Ю. Г. Слижов**, Е. А. Кириченко (Пахнутова),** Т. Н. Матвеева, М. А. Гавриленко, Ю. М. Волкова, А. И. Макарычева // 9 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник материалов.

Волгоград, 25-30 сентября 2011 г. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 181. – 0,06 / 0,03 п.л.

8. Кириченко (Пахнутова), Е. А. Исследование влияния природы модифицирующих хелатов на физико-химические и газохроматографические свойства силикагелей / **Е. А. Кириченко (Пахнутова),** Ю. Г. Слижов // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник материалов общероссийской с международным участием конференции. Томск, 22-24 мая 2012 г. – Томск, 2012. – С. 48–49. – 0,12 / 0,06 п.л.

9. Кириченко (Пахнутова), Е. А. Синтез и исследование структурных и хроматографических свойств хелатсодержащих сорбентов / **Е. А. Кириченко (Пахнутова),** А. И. Макарычева, Ю. М. Волкова // Студент и научно-технический прогресс: сборник материалов 50-й юбилейной научной студенческой конференции. Новосибирск, 13-19 апреля 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 214. – 0,06 / 0,03 п.л.

10. Пахнутова, Е. А. Синтез и физико-химические свойства хроматографических сорбентов на основе силикагелей, модифицированных хелатами металлов / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов всероссийской конференции. Кемерово, 21-23 ноября 2012 г. – Кемерово, 2012. – С. 100. – 0,06 / 0,03 п.л.

11. Пахнутова, Е. А. Хелатсодержащие хроматографические сорбенты на основе силикагелей / **Е. А. Пахнутова,** А. И. Макарычева // Наука. Технологии. Инновации: сборник материалов всероссийской научной конференции. Новосибирск, 29 ноября – 02 декабря 2012 г. – Новосибирск, 2012. – Т. 4. – С. 310–311. – 0,12 / 0,06 п.л.

12. Пахнутова, Е. А. Применение модифицированных хелатсодержащих сорбентов для определения примесей органических соединений методом твердофазной экстракции / **Е. А. Пахнутова,** А. И. Макарычева, К. С. Куликова // Студент и научно-технический прогресс: сборник материалов 51-й научной студенческой конференции. Новосибирск, 12-18 апреля 2013 г. – Новосибирск, 2013. – С. 176. – 0,06 / 0,03 п.л.

13. Пахнутова, Е. А. Синтез и применение сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля для сорбционного концентрирования органических соединений / **Е. А. Пахнутова,** А. И. Макарычева, К. С. Куликова, Ю. Г. Слижов // Химия и технология: сборник материалов VI научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых. Днепропетровск, 22-23 апреля 2013 г. – Днепропетровск, 2013. – Т. 4. – С. 99–100. – 0,12 / 0,06 п.л.

14. Пахнутова, Е. А. Синтез и исследование свойств сорбентов с привитыми слоями хелатов никеля / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Наука. Технологии. Инновации: сборник материалов всероссийской научной конференции. Новосибирск, 21-24 ноября 2013 г. – Новосибирск, 2013. – Ч. 4. – С. 187–189. – 0,18 / 0,09 п.л.

15. Пахнутова, Е. А. Структурные и хроматографические свойства сорбентов на основе силикагелей с привитыми слоями хелатов переходных металлов (Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}) / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Менделеев – 2014: сборник трудов VIII всероссийской конференции молодых ученых по химии. Санкт-Петербург, 01-04 апреля 2014 г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 160–161. – 0,12 / 0,06 п.л.

16. Пахнутова, Е. А. Разделение полициклических ароматических углеводородов и алкилзамещенных бензолов на Силохроме С-120 с привитыми слоями малоната меди / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Органическая химия сегодня: сборник материалов VI международной конференции молодых ученых. Санкт-Петербург, 23-25 сентября 2014 г. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 113. – 0,06 / 0,03 п.л.

17. Пахнутова, Е. А. Кислотно-основные свойства газохроматографических сорбентов на основе Силохрома С-120, модифицированного малонатами переходных металлов / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Современные проблемы химической науки и фармации: сборник трудов III Всероссийской конференции. Чебоксары, 10 октября 2014 г. – Чебоксары, 2014. – С. 31–32. – 0,12 / 0,06 п.л.

18. Пахнутова, Е. А. Твердофазное концентрирование летучих органических соединений из водных растворов с применением химически модифицированных кремнеземов / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Неделя науки – 2015: сборник тезисов V научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых. Санкт-Петербург, 24-31 марта 2015 г. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 24. – 0,06 / 0,03 п.л.

19. Пахнутова, Е. А. Физико-химические свойства сорбентов с привитыми слоями ацетилацетонатов переходных металлов / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник материалов международной научной конференции. Томск, 21-22 мая 2015 г. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 177–179. – 0,18 / 0,09 п.л.

20. Пахнутова, Е. А. Структурные и сорбционно-хроматографические свойства химически модифицированных кремнеземов с привитыми слоями хелатов металлов / **Е. А. Пахнутова,** Ю. Г. Слижов // Теория и практика хроматографии: сборник материалов всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти проф. М. С. Вигдергауза. Самара, 25-30 мая 2015 г. – Самара, 2015. – С. 187. – 0,06 / 0,03 п.л.