

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ  
С ПРИВИТЫМИ КОМПЛЕКСАМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2018 г. Е. А. Пахнутова\*, Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

\*e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2017 г.

Газохроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства поверхности Силипора 200 и химически модифицированных на его основе сорбционных материалов, содержащих ацетилацетонаты никеля, кобальта и меди. В качестве тестовых соединений применяли *n*-алканы (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>), а также адсорбаты, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Из экспериментальных данных по удерживанию адсорбатов рассчитаны их дифференциальные молярные теплоты адсорбции  $\bar{q}_{\text{dif},1}$ , изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии  $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$  а для полярных адсорбатов вклады  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$  в энергии дисперсионных и специфических взаимодействий. Показано влияние иона металла в структуре ацетилацетоната на термодинамические характеристики удерживания.

**Ключевые слова:** адсорбенты, хелаты, газовая хроматография, ацетилацетонаты, термодинамические характеристики адсорбции

**DOI:** 10.7868/S0044453718010181

В настоящее время в аналитической практике газовой хроматографии получил широкое распространение новый класс поверхностно-модифицированных материалов на основе пористых оксидных носителей – кремнеземов с химически привитыми слоями хелатов металлов. Такие адсорбенты, обладающие механической прочностью, химической и термической устойчивостью, отсутствием набухания в большинстве растворителей, возможностью регулирования хроматографических свойств и природы взаимодействий адсорбат–адсорбент путем изменения структуры и состава модификатора применяются для сорбционного концентрирования летучих органических соединений, аналитического разделения различных классов органических веществ [1–5]. В связи с этим проблема синтеза и исследования свойств хелатсодержащих материалов является весьма актуальной.

Одной из основных задач при синтезе адсорбентов является выбор хелатного комплекса, обладающего, с одной стороны, сорбционно-обменными характеристиками, с другой – селективностью и термической устойчивостью. При этом, ион переходного металла определяет в первую очередь формирование хелатного ансамбля и селективность через донорно-акцепторные взаимодействия, а органический лиганд – высо-

кие кинетические характеристики и термостабильность материала [6].

Варьирование природы и взаимного расположения ионов металла и лигандов обеспечивает широкие возможности регулирования кислотно-основных центров на поверхности, термической устойчивости, хроматографических свойств, скорости установления сорбционного равновесия, параметров десорбции и элюирования веществ. Координационная сфера иона металла, в зависимости от насыщения, позволяет активно влиять на структуру сопряженных лигандов на поверхности носителя и создавать многофункциональные материалы с различным диапазоном физико-химических и сорбционных характеристик. Сочетание нескольких механизмов удерживания и избирательность реакций комплексообразования дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, синтетическими полимерами, используемыми для концентрирования и разделения смесей различных органических соединений [7–9].

Цель данной работы – изучение термодинамических характеристик адсорбции органических соединений различных типов на силикагеле Силипор 200 с химически привитыми хелатами ацетилацетонатов никеля, кобальта и меди.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химически модифицированные адсорбенты получали на основе силикагеля марки Силипор 200 (0.16–0.20 мм), являющегося продуктом поликонденсации кремниевых кислот, методом последовательной сборки через стадию хлорирования кремнезема с использованием тионилхлорида при комнатной температуре. Для проведения химической реакции на поверхности  $\text{SiO}_2$  синтезировали натриевую соль ацетилацетона, которую на стадии введения растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя. На заключительном этапе модифицированный Силипор 200 обрабатывали этанольным раствором хлоридов меди, никеля, кобальта [10].

Для подтверждения строения хелатов и доказательства их закрепления на поверхности  $\text{SiO}_2$  использовали метод ИК- и КР-спектроскопии с применением фурье-спектрометра “Nicolet 6700” в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  и КР-спектрометра “Nicolet NXR 9650” в диапазоне 4000–200  $\text{см}^{-1}$ .

Оценку параметров площади удельной поверхности и пористости адсорбентов проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора “TriStar II” с применением объемного варианта сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200°C в течение 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

Термическую устойчивость адсорбентов определяли по результатам термогравиметрического анализа на приборе “Netzsch STA 449 C” в интервале температур 25–1000°C.

Для изучения распределения ацетилацетонатов на поверхности Силипора 200 проводили элементный анализ на автоматизированном HCNS-элементном анализаторе “Euro EA-3000” с программным обеспечением Callidus 5.1. Количество привитого соединения, поверхностную концентрацию привитых групп, толщину привитого слоя определяли по данным о содержании углерода в образцах, изменении площади удельной поверхности адсорбентов до и после химического модифицирования [5].

Газохроматографическим методом на полученных сорбентах изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали стеклянные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) – 30  $\text{см}^3/\text{мин}$ .

Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента  $V_{g,1}$ , которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции  $K_{1,C}$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) [11]. Термодинамические характеристики адсорбции  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}$  рассчитывали, исходя из линейной зависимости [12]:

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

где  $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\bar{U}$  – дифференциальная молярная теплота адсорбции,  $\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0} = \bar{S}_1^{S^0} - \bar{S}_{g,C}^0$  – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

Для всех тестовых соединений погрешность определения  $V_{g,1}$ ,  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}$  на исследованных образцах не превышала 10%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные процессы с участием хроматографических адсорбентов зависят не только от химической природы материала, но и от текстурных свойств поверхности. Пористую структуру исследуемых материалов на основе Силипора 200 изучали по полученным экспериментальным данным о статической низкотемпературной адсорбции азота. Соответствующая изотерма, представленная на рис. 1, отличается наличием петли гистерезиса, расположенной в области относительного давления  $p/p^0 = 0.6–1.0$ , ветви которой вертикальны и параллельны друг другу, что характеризует пористые адсорбенты. Наблюдаемая петля гистерезиса относится к типу H1 по классификации ИЮПАК, который описывает ансамбли жестко связанных друг с другом глобул, однородно упакованных и одинаковых по размеру [13].

Кривая распределения пор (рис. 2), построенная по анализу десорбционной ветви изотермы сорбции – десорбции показывает, что Силипор 200 характеризуются мезопористостью, при этом имеет узкое распределение пор в интервале 5–20 нм. При максимальном объеме 0.2  $\text{см}^3/(\text{г нм})$  диаметр пор составляет 17 нм.

Химическое модифицирование исходного кремнезема хелатами металлов приводит к изменению геометрии поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых адсорбентов, представленные в табл. 1.

В результате нанесения комплексных соединений происходит уменьшение площади удельной поверхности от 200 до 171  $\text{м}^2/\text{г}$ , при этом объем и средний размер пор изменяются незначи-

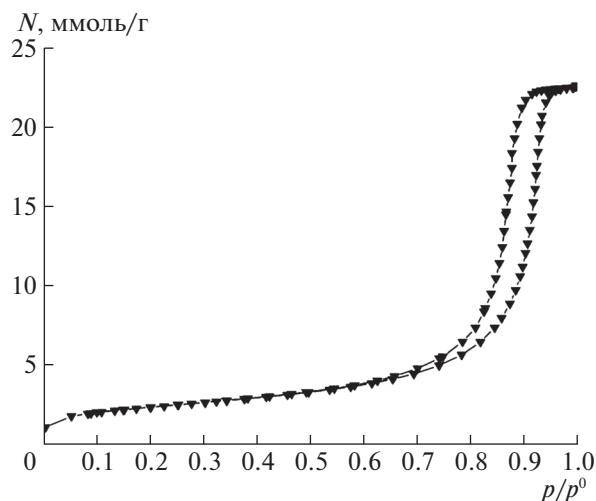


Рис. 1. Изотерма статической низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на Силипоре 200:  $N$  – адсорбированное количество азота (ммоль) на 1 г адсорбента.

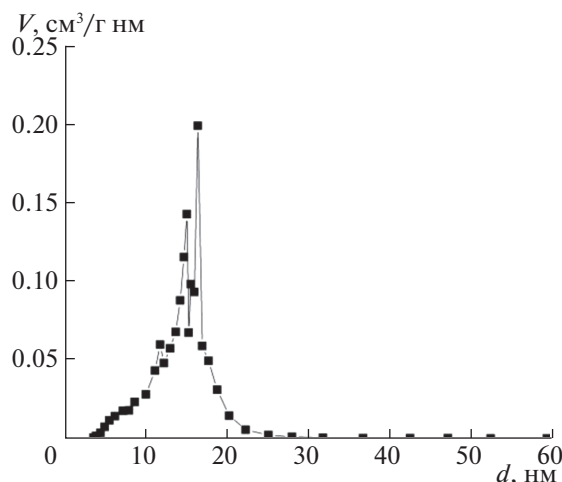


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам для Силипора 200.

тельно. Согласно данным расчета констант Генри адсорбции ( $K_H$ ) и константы БЭТ ( $C_{БЭТ}$ ), характеризующих силу взаимодействия адсорбат – адсорбент, модель БЭТ хорошо описывает адсорбцию азота на исследуемых адсорбентах, о чем свидетельствуют достаточно высокие численные значения  $K_H$  и  $C_{БЭТ}$ , а также значения коэффициентов корреляции  $R$ , близких к единице ( $R = 0.999$ ) для изучаемых хелатсодержащих адсорбентов.

По данным термогравиметрического анализа ацетилацетонаты никеля на поверхности силикагелей устойчивы до 300°C, кобальта и меди – до 290°C.

Согласно результатам элементного анализа количество привитого слоя ацетилацетонатов составляет 0.50 ммоль/г, поверхностная плотность привитых хелатов – 1.60 групп/нм<sup>2</sup> (2.66 мкмоль/м<sup>2</sup>), объем и толщина привитого слоя –  $1.77 \times 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г и 0.089 нм соответственно.

Для доказательства закрепления комплексов на поверхности Силипора 200 получали ИК-спектры вычитания, в которых проявляются колебания основных функциональных групп модификатора, совпадающие с колебаниями натриевой соли ацетилацетона (рис. 3).

Полоса поглощения 1618 см<sup>-1</sup> в спектрах ацетилацетона относится к валентным симметричным  $\nu(C=O)$ . Валентные колебания сопряженной системы связей  $\nu(C=C-C-O)$  проявляются в виде полосы 1583 см<sup>-1</sup>. Набор полос поглощения 1490 см<sup>-1</sup> и 1515 см<sup>-1</sup> характеризует систему валентных  $\nu(C=O)$  и деформационных  $\delta(C-H)$  колебаний. Сумма  $\nu(C-C=C-O) + \delta(OH) + \delta(C-H) + \nu(C-CH_3)$  представлена полосами 1397 и

1420 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектрах ацетилацетоната присутствует полоса поглощения в области 1260 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным ассиметричным колебаниям связей  $\nu_{as}(C-O)$ . Деформационным колебаниям  $\delta(C-H)$  соответствует полоса 1175 см<sup>-1</sup>. Колебания 1010, 1020 см<sup>-1</sup> описывают деформационные колебания метильных групп. В области 980 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания  $\nu(C-CH_3)$  [14, 15].

На рис. 4 представлены КР-спектры ацетилацетона и хелатов на его основе, привитых к поверхности Силипора 200. Колебания в области 1467 см<sup>-1</sup> описывает  $\delta(CH_3)$ , полоса 1405 см<sup>-1</sup> характеризует  $\nu(C-C=C-O) + \delta(OH) + \delta(C-H) + \nu(C-CH_3)$ . Поглощение в области 1082 и 1009 см<sup>-1</sup> принадлежит  $\nu(C-C)$  и  $\rho(CH_3)$ . Колебания в области 884, 826 и 813 см<sup>-1</sup> относятся  $\nu(C-CH_3) +$

Таблица 1. Текстурные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{ср}$ , нм	$C_{БЭТ}$	$K_H$
Силипор 200	200	0.91	17	130	28
Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	173	0.71	16	123	24
Силипор 200 + ацетилацетонат кобальта	171	0.70	15	121	23
Силипор 200 + ацетилацетонат меди	171	0.70	15	121	23

Обозначения:  $V$  – суммарный объем пор,  $d_{ср}$  – средний размер проб. Для  $S_{уд}$  относительная погрешность составляет  $\Delta \pm 10\%$ .

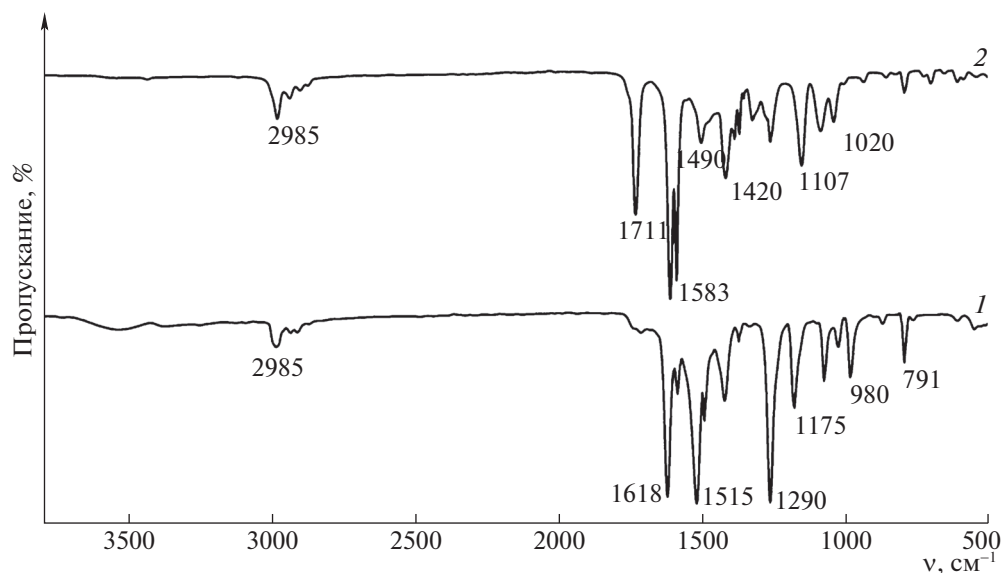


Рис. 3. ИК-спектры ацетилацетоната натрия (1) и вычитания Si-L – Si-Cl на Силипоре 200 (2).

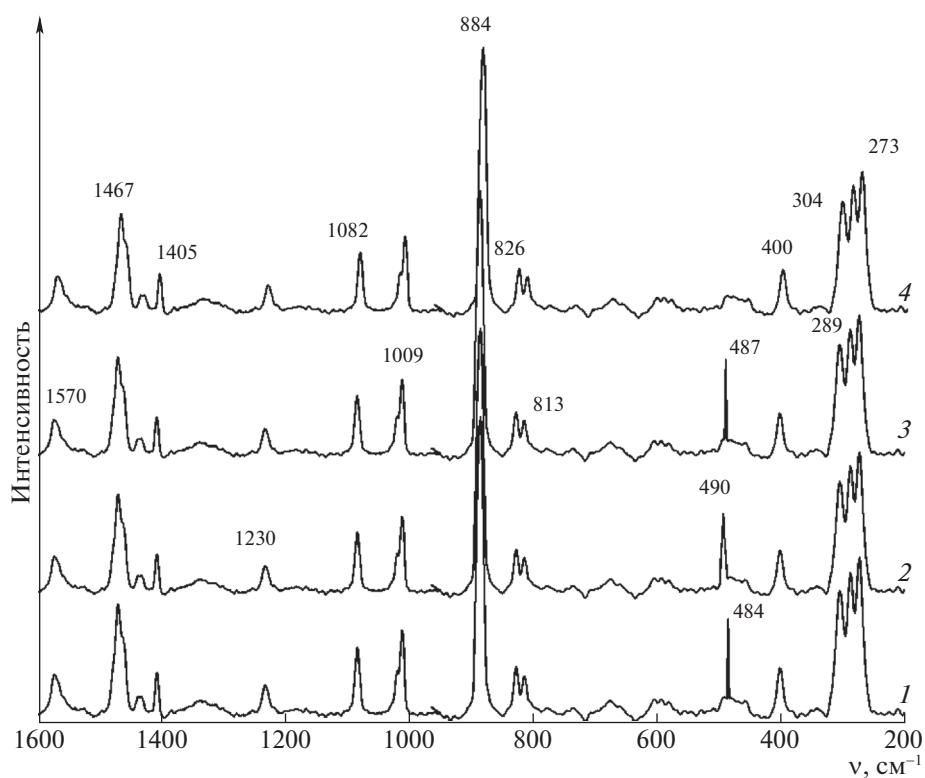


Рис. 4. КР-спектры ацетилацетонатов никеля (1), кобальта (2), меди (3), ацетилацетона (4), привитых к поверхности Силипора 200.

+  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  соответственно. В КР-спектрах ацетилацетона и хелатов металлов в области  $273-274 \text{ см}^{-1}$  наблюдается образование трехгорбого пика, колебания которого соответствует колебаниям хелатного кольца. Образование связей

металл-кислород подтверждается наличием полос в КР-спектре в области  $484-490 \text{ см}^{-1}$  [16, 17].

При изучении термодинамики адсорбции органических веществ на исследуемых материалах методом газовой хроматографии при достаточно

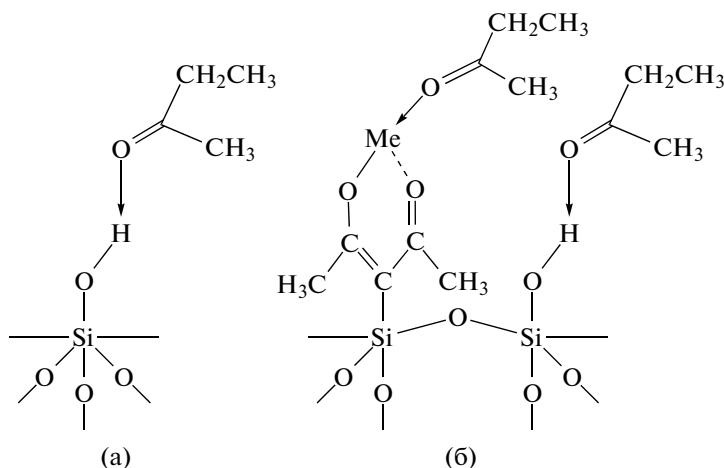


Рис. 5. Возможные центры адсорбции бутанона-2 на поверхности исходного Силипора 200 (а) и модифицированного ацетилацетонатами металлов (б).

высоких температурах колонки, малых объемах проб изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия  $K_{1,C}$  [18]. Для оценки термодинамических параметров адсорбции в качестве тестовых соединений были выбраны вещества, способные к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий: алканы – дисперсионные, бутанон-2 и нитропропан – протонно-акцепторные и ориентационные, бензол –  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие, этанол – ориентационные и образование водородных связей. Адсорбенты на основе Силипора 200, относящиеся по классификации А.В. Киселева ко II типу, с локализованными на их поверхности положительными зарядами и электроноакцепторными центрами, в качестве которых выступают атомы металла хелатного кольца, специфически взаимодействуют с электронодонорными молекулами адсорбатов согласно схеме, представленной на рис. 5.

По данным времен удерживания сорбатов при разных температурах рассчитаны дифференциальные молярные изменения внутренней энергии адсорбции  $-\Delta\bar{U}$ , равные дифференциальной теплоте адсорбции  $\bar{q}_{dif,1}$  при постоянном объеме. Для специфически сорбирующихся веществ определяли также вклад энергии специфического взаимодействия  $\Delta\bar{q}_{dif,1(спец)}$  в общую энергию адсорбции, который оценивали по разности  $\bar{q}_{dif,1}$  сорбата и неспецифически сорбирующего нормального алкана с тем же значением поляризуемости  $\alpha$  [18]:

$$\Delta\bar{q}_{dif,1(спец)} = \bar{q}_{dif,1(сорбата)} - \bar{q}_{dif,1(н-алкана)}$$

В табл. 2 приведены данные по константам Генри адсорбции при 150°C на адсорбентах на основе Силипора 200 с химически привитыми ацетилацетонатами металлов.

Согласно полученным результатам, значения  $K_{1,C}$  *n*-алканов (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>), адсорбирующихся за счет

Таблица 2. Константы Генри адсорбции ( $K_{1,C}$ ) тестовых соединений и значения  $K_{1,C(модиф)}/K_{1,C(I)}$  на исходном Силипоре 200 (I) и модифицированном ацетилацетонатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) при 150°C

Соединение	$K_{1,C}$ (см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> )				$K_{1,C(модиф)}/K_{1,C(I)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	0.040	0.051	0.062	0.068	1.52	1.55	1.7
<i>n</i> -Гептан	0.043	0.062	0.065	0.071	1.44	1.51	1.65
<i>n</i> -Октан	0.046	0.065	0.068	0.073	1.41	1.48	1.59
<i>n</i> -Нонан	0.051	0.068	0.070	0.076	1.33	1.37	1.49
Бензол	0.056	0.057	0.069	0.079	1.02	1.23	1.41
Этанол	0.328	0.381	0.415	0.456	1.17	1.27	1.39
Бутанон-2	0.379	0.410	0.479	0.480	1.08	1.26	1.27
Нитропропан	0.430	0.432	0.480	0.549	1.02	1.12	1.28

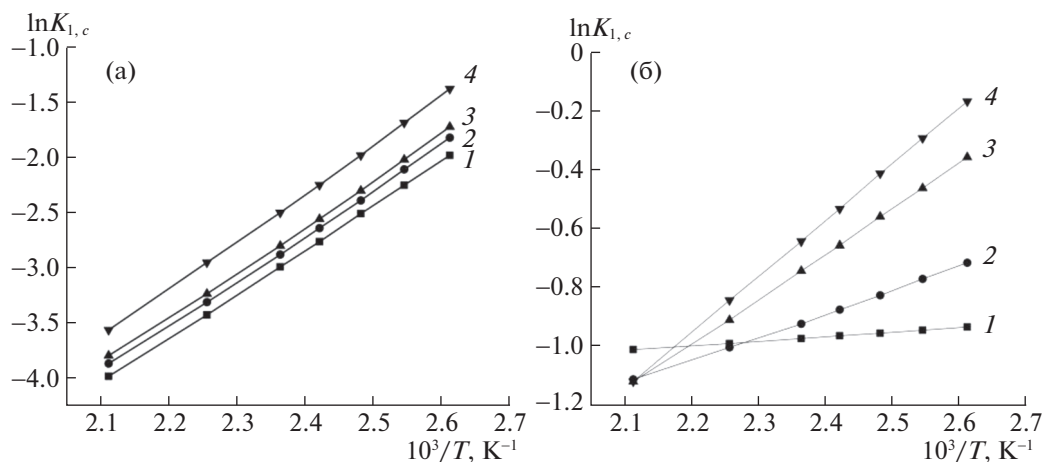


Рис. 6. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силипоре 200 (1) и химически модифицированном ацетилацетонатами никеля (2), кобальта (3) и меди (4).

дисперсионных взаимодействий, на исходном и модифицированном кремнеземе существенно отличаются, при этом наблюдается увеличение констант Генри адсорбции ( $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(\text{исх})}$ ) в 1.5–1.7 раза, что может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Ароматические углеводороды, помимо дисперсионных взаимодействий с поверхностью гидроксильированного Силипора 200, способны к взаимодействиям  $\pi$ -электронов ароматического ядра с группами –ОН. Поэтому бензол сорбируется на гидрофильных кремнеземах значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле (табл. 2). Удаление части гидроксильного покрова кремнезема путем химического модифицирования не приводит к снижению удерживания бензола, что свидетельствует о специфическом взаимодействии с модификатором, при этом SiO<sub>2</sub> с привитыми слоями ацетилацетоната кобальта и меди характеризуются  $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(\text{исх})} = 1.23\text{--}1.41$ . Для этанола, бутанона-2 и нитропропана, адсорбирующихся на поверхности химически модифицированных кремнезёмов за счет донорно-акцепторных, электростатических взаимодействий и образования водородных связей, константы Генри увеличиваются в ряду: ацетилацетонат никеля < ацетилацетонат кобальта < ацетилацетонат меди. Значения  $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(\text{исх})}$  при этом возрастают в 1.02–1.39 раза.

На рис. 6 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном и химически модифицированном Силипоре 200 для бензола и бутанона-2.

Следует отметить, что для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между  $\ln K_{1,C}$  сорбатов и  $1000/T$  и монотонное уменьшение зна-

чений  $K_{1,C}$  с ростом температуры. При переходе от исходных к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции бензола (рис. 5а) и гексана не наблюдается изменения угла наклона прямой зависимости  $\ln K_{1,C}$  от  $1000/T$ . Модифицирование адсорбентов хелатами никеля, кобальта и меди (рис. 5б) в случае адсорбции полярных органических соединений (на примере бутанона-2) приводит к изменению угла наклона прямой зависимости  $\ln K_{1,C}$  от  $1000/T$ , что объясняется изменением силы и концентрации активных центров поверхности, способных к проявлению ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий [19]. При этом силикагели со слоями ацетилацетонатов меди отличаются самыми высокими значениями  $K_{1,C}$ . Аналогичные зависимости наблюдаются для этанола и нитропропана.

Причины изменения  $K_{1,C}$  при нанесении комплексных соединений связаны с действием энергетического и энтропийного факторов. Значения  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$  представлены в табл. 3.

Химическое модифицирование поверхности Силипора 200 ацетилацетонатами металлов приводит к росту теплот адсорбции органических веществ с 22 до 48 кДж/моль. Сравнивая величины изменения энтропии одного соединения при переходе от исходного к адсорбенту со слоем ацетилацетонатов металлов, можно сделать вывод об изменении подвижности молекул адсорбатов в адсорбированном состоянии. Увеличение  $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$  при переходе от SiO<sub>2</sub> к хелатсодержащим материалам свидетельствует об уменьшении подвижности молекул на поверхности модифицированных адсорбентов. При этом для SiO<sub>2</sub> со слоями ацетилацетонатов при варьировании иона металла

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики адсорбции на исходном Силипоре 200 (I) и модифицированном ацетилацетонатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV)

Соединение	$\bar{q}_{\text{dif},1}$				$-\Delta S_{1,C}^{S^0}$			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	34.6	36.7	39.1	44.1	117.1	123.7	127.7	134.5
<i>n</i> -Гептан	34.9	37.2	39.6	44.5	119.2	124.5	128.4	135.6
<i>n</i> -Октан	35.6	37.5	40.3	45.6	119.8	126.3	129.3	137.1
<i>n</i> -Нонан	37.1	37.8	40.8	45.9	120.4	127.8	130.1	138.2
Бензол	34.7	36.9	39.1	43.2	114.9	118.4	126.6	131.5
Этанол	21.9	26.8	28.2	29.8	82.2	83.8	85.7	87.8
Бутанон-2	22.3	27.6	32.8	35.7	89.4	84.7	88.9	90.8
Нитропропан	33.6	41.9	42.7	47.7	93.6	103.5	105.6	108.9

**Таблица 4.** Значения энергии специфического взаимодействия  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$  для исходного Силипора 200 (I) и модифицированного ацетилацетонатами никеля (II), кобальта (III), меди (IV) и их вклад (%) в общую энергию адсорбции

Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$		$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$		$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$		$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$	
	I	%	II	%	III	%	IV	%
Бензол	7.4	21	9.1	25	10.1	26	13.2	31
Этанол	16.1	73	22.3	83	24.8	88	27.1	91
Бутанон-2	17.2	77	22.9	84	29.6	90	32.9	92
Нитропропан	26.8	79	34.6	82	37.5	88	42.8	90

увеличение значений  $\bar{q}_{\text{dif},1}$  и  $|\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}|$  наблюдается в ряду Ni(II) < Co(II) < Cu(II). Такой эффект, по-видимому, обусловлен электронным строением и свойствами ионов металлов, входящих в состав хелата, а также образованием координационно-ненасыщенных комплексов  $\beta$ -дикетонатов металлов на поверхности SiO<sub>2</sub> различной стехиометрии, преимущественно состава Me : L = 1 : 2 для ионов никеля и кобальта с плоско-квадратной координацией. Межмолекулярные взаимодействия плоских хелатов в этом случае осуществляются за счет электростатических сил на близком расстоянии. Комплексы ацетилацетонатов меди с конфигурацией иона  $d^9$  и 17-электронной оболочкой, характеризующиеся плоско-квадратной и тетрагонально-искаженной октаэдрической координацией, в основном состоянии, вследствие вырожденности, претерпевают изменения согласно эффекту Яна–Теллера [19] с образованием хелатов состава преимущественно Me : L = 1 : 1, что подтверждается данными по изучению кислотно-основных центров поверхности исследуемых адсорбентов и газовой хроматографии [20].

Для оценки вклада индукционных, диполь-дипольных и специфических межмолекулярных

взаимодействий в общую энергию адсорбции рассчитывали значения  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$ , сопоставляя полученные экспериментальные данные с теплотой адсорбции гипотетического *n*-алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул исследуемого адсорбата. Полученные значения  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$  для исследуемых хелатсодержащих адсорбентов (табл. 4), свидетельствуют о том, что вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции на поверхности исходного SiO<sub>2</sub> для бензола составляет 20%, а на образце с химически привитым ацетилацетонатом меди – до 31%.

Наибольшие значения  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$  на Силипоре 200, модифицированном ацетилацетонатами металлов, наблюдается для нитропропана и бутанона-2: величина  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{специ})}$  достигает 77–90%, что свидетельствует о проявлении сильных донорно-акцепторных взаимодействий, а также для этанола – 91%, что указывает на образование водородных связей.

Таким образом, для хелатсодержащих адсорбентов на основе Силипора 200 определены значения параметров площади удельной поверхности, пористости, концентрации привитых групп. По результатам термического анализа проведена

оценка термической устойчивости хелатов, максимально допустимая температура синтезированных материалов составляет 290°C.

Установлено, что на адсорбционные свойства поверхности хелатсодержащих хроматографических материалов оказывает влияние состав ацетилацетонатного комплекса. При варьировании иона металла в ряду Ni(II) < Co(II) < Cu(II) наблюдается рост констант Генри, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем сорбатам, обусловленный стехиометрией образующихся хелатов. Химическое модифицирование Силипора 200 ацетилацетонатами металлов приводит к увеличению вклада специфических взаимодействий в теплоту адсорбции, при этом наибольшие значения  $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{снел})}$  характерны для органических соединений, склонных к образованию водородных связей и донорно-акцепторному комплексообразованию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasiak W.* // J. Chromatogr. A. 1993. V. 653. P. 63.
2. *Snow N.H.* Trends Analytical Chemistry. 2001. V. 21. № 9. P. 608.
3. *Rykowska I., Wasiak W.* // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 451. № 2. P. 271.
4. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
5. *Лисичкин Г.В.* Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
6. *Schurig V.* // J. Chromatogr. 2002. V. 965. P. 315.
7. *Rykowska I., Wasiak W.* // Z. Chemia Analytyczna. 2003. V. 48. № 3. P. 495.
8. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
9. *Wasiak W.* // J. Chromatogr. A. 1995. V. 690. № 1. P. 93.
10. *Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г.* // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 567.
11. *Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 140.
12. *Лопаткин А.А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
13. *Минакова Т.С.* Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
14. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
16. *Tayyari S.F.* Spectrochimica Acta Part A. 2000. № 56. P. 2679.
17. *Ristova M.* // J. of molecular structure. 2009. P. 93.
18. *Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 713.
19. *Гринвуд Н.* Химия элементов: в 2 т. М.: Бином, 2011. Т. 2. 670 с.
20. *Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г.* // Журн. неорганич. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 634.