

**ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
СИЛОХРОМА С-120 С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НИКЕЛЯ,
КОБАЛЬТА И МЕДИ**

Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнutowa

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

**THERMODYNAMICS OF ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS ON C-120
SILOCHROME SURFACE WITH PRECISE LAYERS OF NICKEL ACIDYL ACETONEATES,
COBALT AND COPPER**

E.A. Vaschenko, E.A. Pakhnutova

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

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Abstract. Studied the adsorption properties of the surface Silochrom C-120 and chemically modified on the basis of its sorption materials containing acetylacetonates of nickel, cobalt and copper. As test compounds were used *n*-alkanes (C₆-C₉) and the adsorbates whose molecules have different electron-withdrawing and electron donating properties. From the experimental data on the retention of adsorbates designed their differential molar heat of adsorption $q_{dif, 1}$, change the standard differential molar entropy $\Delta S_{S1, c}$ and for polar adsorbates contributions $\Delta q_{dif, 1(spec)}$ for energy dispersive and specific interactions.

Введение. Основные направления развития газовой хроматографии, как широко используемого метода качественного и количественного анализа, связаны с разработкой способов целенаправленного синтеза сорбентов с заданным набором текстурных и сорбционных свойств, а также методов модифицирования их поверхности [1].

Наиболее интересным и новым направлением исследований в области модифицированных комплексами металлов хелатного типа материалов является изучение химически привитых поверхностных слоев. Способность поверхностных слоев к удерживанию органических веществ различных классов обусловлено физической адсорбцией и формированием центров, способных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Модификаторы поверхности, представленные комплексами переходных металлов, химически связанных с поверхностью силикагелей позволяют разделять соединения, проявляющие электроно-донорно-акцепторные свойства.

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет смены лигандов или атомов металлов и использование носителей с различными текстурными и сорбционными характеристиками поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг возможностей разделения сложных смесей органических соединений [2, 3].

Экспериментальная часть. Объектом исследования в данной работе был выбран SiO₂ марки Силохром С-120, химически модифицированный ацетилацетонатами никеля, кобальта и меди [4]. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых адсорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	T_{max} , °С
Силохром С-120	112	1,08	38	-
Силохром С-120 ацетилацетонат никеля	98	0,98	36	300
Силохром С-120 + ацетилацетонат кобальта	89	0,92	33	290
Силохром С-120 + ацетилацетонат меди	77	0,90	31	200

Газохроматографическим методом на исследуемых материалах на основе Силохроме С-120 изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе «Сhrom 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 см³/мин.

Результаты. Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,i}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ (см³/м²) [5]. Термодинамические характеристики адсорбции рассчитывали, исходя из линейной зависимости [6]:

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

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

На рис. 1 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном и химически модифицированном Силохроме С-120 для бензола и бутанона-2.

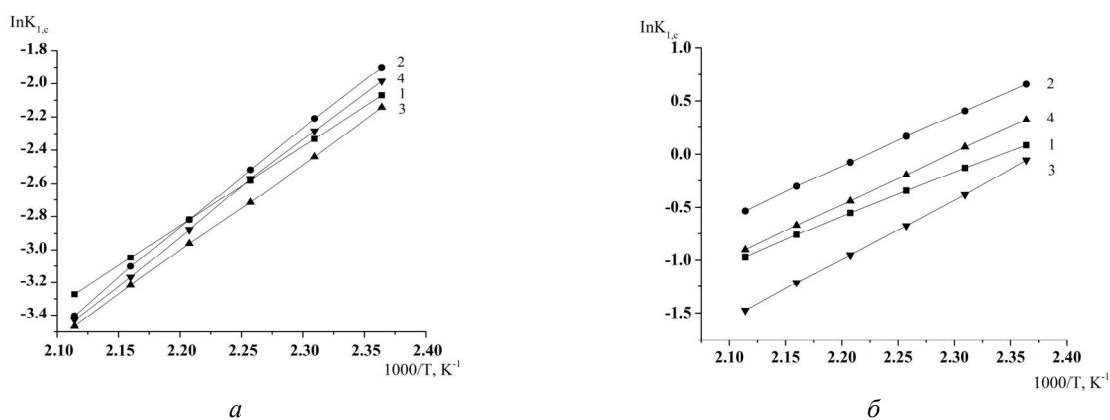


Рис. 1. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силохроме С-120 (1) и химически модифицированном ацетилацетонатом никеля (2), кобальта (3) и никеля (4)

Для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{I,C}$ и $1000/T$ и монотонное уменьшение значений $K_{I,C}$ с ростом температуры. При переходе от исходных к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции бензола не наблюдается изменение угла наклона прямой зависимости $\ln K_{I,C}$ от $1000/T$ (рис. 1а). Варьирование природы металла в составе модифицирующего комплекса способствует повышению констант Генри за счет увеличения межмолекулярных π - π -взаимодействий в ряду ацетилацетонат никеля < ацетилацетонат кобальта < ацетилацетонат меди. Модифицирование адсорбентов хелатами металлов (рис. 1б) в случае адсорбции полярных органических соединений (на примере бутанона-2) приводит к незначительному изменению угла наклона прямой зависимости $\ln K_{I,C}$ от $1000/T$, что объясняется строением комплексов на поверхности SiO_2 , а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла [7].

При этом силикагели со слоями ацетилацетоната меди отличаются самыми высокими значениями $K_{I,C}$. Аналогичные зависимости наблюдаются для этанола и нитропропана.

В случае *n*-алканов незначительное увеличение $K_{I,C}$ при близких значениях удельного удерживаемого объема адсорбатов, способного только к дисперсионным взаимодействиям, обусловлено снижением площади удельной поверхности хелатсодержащих адсорбентов в результате модифицирования Силохрома С120.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 451. – № 2. – P. 271-278.
2. Слизов Ю.Г., Гавриленко М. А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – Т.: Изд-во ТГУ. – 2000. – 140 с.
3. Bazylak G., Maslowska J. Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // *Technologia i Chemia*. – 1994. – Vol. 657. – № 51. – P. 139-148.
4. Пахнutowa Е. А., Слизов Ю. Г. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 567–572.
5. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов CARBOPACK В И Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т.7. – № 1. – С. 140-147.
6. 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.
7. Пахнutowa Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β -дикарбонильных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2015. – 26 с.