

На правах рукописи



Фаустова Жанна Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО β – ДИКЕТОНАТАМИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Слизов Юрий Геннадьевич

Официальные оппоненты:

Ланин Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра физической химии, профессор

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», научная лаборатория № 2, старший научный сотрудник

Гуськов Владимир Юрьевич, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», кафедра аналитической химии, доцент

Защита состоится 16 декабря 2021 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.02.01», созданного на базе химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 402).

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: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/87a430c4-90ca-41fa-bc8e-8e7b999b1d02>

Автореферат разослан « ____ » ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аксенова Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Материалы на основе диоксида кремния находят широкое применение в процессах концентрирования и разделения веществ. Успешное использование SiO_2 обусловлено его химической стойкостью, термической стабильностью, природой и распределением функциональных групп на поверхности, а также возможностью создания на его основе материалов с определенными текстурными характеристиками, которые регулируются условиями синтеза и модифицированием поверхности.

Микропористые сорбенты на основе SiO_2 , полученные с использованием темплатов, как правило, имеют большую удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$), что в ряде случаев ограничивает возможность их применения в газохроматографическом анализе и сорбционном концентрировании органических соединений вследствие неоптимального повышенного времени удерживания сорбатов. Создание материалов с однородным слоем мезопористого SiO_2 на поверхности носителя позволит повысить эффективность и экспрессность газохроматографического разделения органических соединений. Особый практический интерес представляет исследование закономерностей формирования сорбентов с заданной морфологией и $S_{\text{уд}}$, изучение их хроматографических и сорбционных свойств и возможности дальнейшего модифицирования.

Для получения высокоэффективных сорбентов для газовой хроматографии перспективными модификаторами являются хелатные β -дикарбонильные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ). Способность таких соединений принимать дополнительные донорные молекулы во внешнюю координационную сферу лантаноида обеспечивает селективное комплексообразование при разделении и концентрировании органических соединений.

Степень разработанности темы. Управление морфологией и физико-химическими параметрами поверхности пористых материалов на основе SiO_2 возможно путем изменения условий синтеза и дополнительного введения модификаторов на поверхность сорбента. Получившая в последние годы развитие золь-гель технология и темплатный синтез силикатных материалов привели к созданию методологии целенаправленного формирования поверхности для решения задач хроматографии и материаловедения в области сорбционных процессов (С. J. Brinker, K. Nakanishi). Путем модифицирования поверхности материалов удается получать новые сорбенты с требуемыми элементами и функциональными группами, варьировать число и типы адсорбционных центров носителей для решения конкретных задач хроматографии (С. Н. Ланин, В. Н. Сидельников, Л. А. Онучак). В качестве модификаторов применяют разнообразные низкомолекулярные, комплексные и полимерные соединения, жидкие кристаллы или ионные жидкости с металлсодержащими соединениями. Существует достаточное количество работ по модифицированию сорбентов β -дикарбонильными соединениями переходных металлов и РЗЭ (W. Wasiak, S. Harvey, I. Rykowska). Однако отсутствуют работы, посвященные комплексному изучению химической природы и физико-химических свойств хроматографических материалов на основе мезопористого SiO_2 , модифицированного β -дикетонатами La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III} , и их связи с хроматографическими свойствами. Таким образом, исследовательская работа по созданию и изучению упорядоченных сорбентов с заданными морфологическими характеристиками и адсорбционными свойствами представляется перспективным и актуальным исследованием.

Цель работы – установление связи между условиями синтеза сорбентов с мезопористыми слоями SiO_2 , природой модификаторов – комплексов β -дикетонатов La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III} – и их распределением на поверхности мезопористого сорбента и морфологией, пористой структурой, сорбционными свойствами синтезированных

материалов в отношении алифатических, ароматических углеводов, спиртов, карбонильных и нитросоединений.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику синтеза сорбентов с узким распределением пор по размерам с заданной $S_{уд}$ в кислой и щелочной средах на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW. Установить связь между количеством введенного тетраэтоксисилана (ТЭОС) и пористой структурой, распределением ОН-групп на поверхности и хроматографическими свойствами полученных материалов.

2. Синтезировать композитные газохроматографические сорбенты на основе носителя Хроматон N-AW+SiO₂ с введенными комплексами ацетилацетонатов (АА) и бензоилацетонатов (БА) La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III}. Определить пористые характеристики модифицированных адсорбентов, исследовать закономерности изменения полярности, селективности и термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений в зависимости от природы лиганда и металла в составе вводимого комплекса, оценить сорбционные свойства полученных материалов для концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) различных классов.

3. Исследовать хроматографические свойства и возможность использования β-дикетонатов РЗЭ в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) для получения полых капиллярных колонок для газовой хроматографии. Определить возможность их практического применения для разделения близких по физико-химическим свойствам циклических терпенов.

4. Разработать способ получения капиллярных колонок на основе упорядоченного мезопористого SiO₂, модифицированного β-дикетонатами РЗЭ. Изучить влияние относительного содержания модификатора на текстурные и хроматографические свойства полученных колонок. Исследовать возможность их практического применения для разделения изомеров лактида.

Научная новизна. Разработан новый подход к синтезу пористых сорбентов со слоями мезопористого SiO₂ на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW с контролируемой $S_{уд}$ 54–200 м²/г и мономодальным распределением пор с диаметром 2–4 нм в кислой среде и 9–16 нм в щелочной среде. Установлено, что при формировании мезопористого слоя SiO₂ величина $S_{уд}$ синтезированных сорбентов линейно зависит от количества введенного ТЭОС. С увеличением $S_{уд}$ уменьшается количество ОН-групп на поверхности синтезируемых материалов, уменьшаются значения индексов Ковача, дифференциальной мольной теплоты адсорбции и изменения энтропии адсорбции тестовых соединений.

Экспериментально установлено, что иммобилизация β-дикетонатов La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III} на поверхности носителя Хроматон N-AW+SiO₂ осуществляется в порах носителя (более 60 %) и на поверхностных ОН-группах, а также за счет образования ковалентных связей Si–O–Me, возникновение которых сопровождается потерей лигандов и раскрытием хелатных циклов. С увеличением порядкового номера РЗЭ и уменьшением ионного радиуса вероятность раскрытия хелатных циклов уменьшается. Иммобилизация β-дикетонатов Yb^{III} на поверхности SiO₂ происходит с сохранением хелатной структуры.

Впервые определено, что хроматографические свойства сорбентов, модифицированных РЗЭ^{III}(АА/БА) главным образом зависят от природы комплексообразующего катиона РЗЭ (на примере La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III}). С увеличением порядкового номера РЗЭ увеличивается хроматографическая полярность, селективность и адсорбционная способность по отношению к гомологам и структурным изомерам ароматических УВ, спиртов, кетонов, нитросоединений.

Впервые приготовлены полые капиллярные колонки для газовой хроматографии с Eu^{III}БА, проявляющими высокую селективность при разделении легколетучих фракций терпеновых углеводов, а также капиллярные колонки со слоем

упорядоченного мезопористого SiO_2 , модифицированного Eu^{III} БА, для разделения изомеров лактида.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования расширяют научные знания о способах регулирования $S_{\text{уд}}$ путем формирования упорядоченных слоев SiO_2 при получении сорбционных материалов, дополняют теоретические представления при выборе модификаторов для получения сорбентов с прогнозируемыми хроматографическими свойствами и открывают новые направления и перспективы применения β -дикарбонильных комплексных соединений в качестве НЖФ.

Практическая значимость работы. Разработанный способ получения сорбентов с регулируемыми значениями $S_{\text{уд}}$ и размера пор путем формирования слоев SiO_2 на поверхности макропористого носителя Хроматон N-AW позволяет синтезировать материалы с заданными текстурными характеристиками. Практическая значимость подтверждена патентом РФ № 2593768.

Созданные сорбенты на основе Хроматон N-AW+ SiO_2 могут быть использованы для эффективного сорбционного концентрирования в динамических условиях и селективного газохроматографического разделения легких предельных, непредельных углеводородов по сравнению с промышленными кремнеземными и полимерными сорбентами.

Разработан способ концентрирования и разделения ЛОС, выделяющихся из полимерных материалов с применением композитных сорбентов на основе Хроматон N-AW+ SiO_2 , модифицированных β -дикетонатами La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III}

Полученные новые капиллярные колонки могут применяться для газохроматографического анализа изомеров лактида (выделение мезолактида из смеси от D- и L-формы), близкокипящих изомеров кетонов и циклических терпенов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология диссертационной работы заключалась в:

- системном подходе к анализу современного состояния материалов с упорядоченным распределением пор, применяемых в сорбционных процессах, выявлении проблем использования данных материалов в газовой хроматографии и поиска путей их решения;
- разработке и реализации теоретически обоснованных экспериментов получения упорядоченных мезопористых сорбентов с заданной $S_{\text{уд}}$ и их модифицирования β – дикарбонильными соединениями РЗЭ;
- комплексном исследовании полученных материалов физико-химическими методами анализа, их интерпретации и сопоставлении с литературными данными.

Методы исследования. Морфология поверхности образцов исследована методом низкотемпературной адсорбции азота на газоадсорбционном анализаторе «TriStar 2030» (Micromeritics, США) и с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi TM-3000» с приставкой для энергодисперсионного микроанализа «Quantax 70». Состав и строение комплексных соединений и модифицированных сорбентов установлены методами ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии на спектрометрах « Cary 600» (Agilent Technologies), «Nicolet 6700» (Thermo Scientific), Avance III HD 400 MHz (Bruker) соответственно. Элементный состав определен на CHNS-элементном анализаторе «EURO EA 3000» (EuroVector) и на атомно-эмиссионном спектрофотометре микроволновой плазмы «Agilent 4100 MP-AES». Термическая устойчивость хелатов исследована на термоанализаторе «Netzsch STA 449C» (Netzsch), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром «QMS 403 D Aeolos» (Netzsch). Газохроматографические исследования проведены на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» Agilent Technologies с пламенно-ионизационным детектором.

Концентрирование ЛОС осуществляли методом динамической газовой экстракции с использованием стальных патронов-концентраторов (Markes International) 90 мм × 5 мм, заполненных полученными сорбентами. Определение микропримесей проводили ГХ/МС анализом на хроматографе «GC System 7890/VL MSD 5975C» (Agilent Technologies). Ввод пробы в колонку осуществляли с использованием термодесорбера «Unity 2» (Markes International). Определение летучих компонентов эфирных масел проводили на капиллярных колонках SiO₂+Eu^{III}БА с использованием приставки для парафазного анализа «Agilent 7694E Headspace Sampler» (Agilent Technologies), сопряженной с ГХ/МС системой «GC System 7890/VL MSD 5975C».

Положения, выносимые на защиту:

1. При формировании мезопористого слоя SiO₂ с узким распределением пор по размерам на поверхности диатомитового носителя Хроматон N-AW величина удельной площади поверхности сорбентов и число поверхностных ОН-групп линейно зависят от количества тетраэтоксисилана, введенного на стадии синтеза.

2. С увеличением порядкового номера РЗЭ при иммобилизации β-дикетонатов La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III} на поверхности Хроматон N-AW+SiO₂ повышается стабильность хелатных циклов комплексных соединений, адсорбция β-дикетонатов Yb^{III} осуществляется с сохранением хелатной структуры, что приводит к увеличению термодинамических характеристик адсорбции нуклеофильных адсорбатов.

3. При увеличении количества модификатора более 4 масс%, термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на капиллярных колонках со слоем мезопористого SiO₂, модифицированного Eu^{III}БА, снижаются, вследствие ассоциации β-дикарбонильных комплексов и перекрытия мезопор.

Достоверность полученных результатов обусловлена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением современного оборудования, согласованностью выявленных закономерностей, определенных на основании анализа экспериментальных и расчетных данных и данных в современных литературных источниках, а также оценкой экспертов и рецензентов международных и российских научных журналов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на: международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2012, 2015, 2019 г.); XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Saint Petersburg, 2019); международной научной студенческой конференции (г. Новосибирск, 2018, 2019 г.); XXIII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2018 г.); международной научной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2016, 2017, 2018 г.); всероссийской научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии, и материалы» (г. Улан-Удэ, 2017 г.); «XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» (г. Екатеринбург, 2016 г.); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2017 г.); всероссийской конференции с международным участием «Теория и практика хроматографии» (г. Самара, 2015 г.).

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по проекту № 0721-2020-0037 «Создание фундаментальных основ получения наноструктурированных и композиционных

оксидных материалов с заданными функциональными свойствами», 01.01.2020–31.12.2024, руководитель – В. В. Козик.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 работа, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования основных результатов диссертаций (из них 4 статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science, 1 статья в научном журнале, входящем в Scopus), 2 статьи в сборниках материалов конференций, входящих в Web of Science, 1 статья в прочем научном журнале, 12 публикаций в сборниках материалов конференций различного уровня, получен 1 патент Российской Федерации.

Личный вклад автора состоял в подготовке и выполнении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов. Цели и задачи работы определены соискателем совместно с научным руководителем.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка условных обозначений, символов, сокращений, списка литературы (196 наименований), трех приложений, изложена на 211 страницах, содержит 94 рисунка, 54 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описана методическая часть работы: синтез слоев SiO_2 на поверхности носителя Хроматон N-AW, синтез комплексных соединений ацетилацетонатов и бензоилацетонатов La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III} , и получение сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 , модифицированных РЗЭ^{III}АА и РЗЭ^{III}БА. Представлен способ получения кварцевых капиллярных колонок с НЖФ Eu^{III} БА и мезопористого SiO_2 , модифицированного Eu^{III} БА.

Для получения сорбентов использовали макропористый диатомитовый носитель Хроматон N-AW с $S_{\text{уд}} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\text{pH}_{\text{иис}} = 7,8$. На его поверхности синтезировали слои SiO_2 с применением различного количества ТЭОС (0,0015–0,04 моль в расчете на 1 г носителя) в присутствии HCl или водного раствора аммиака.

С использованием HCl получены сорбенты Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{HCl})$ при следующем мольном соотношении компонентов: 1,0 ТЭОС:0,3 C_{16} -ЦТАБ:0,1 HCl :5,4 H_2O :20,0 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В спиртово-аммиачной среде образцы получали при одновременном смешении компонентов (Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH})$) и добавлении ТЭОС порциями (метод Штобера) (Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH}, \text{ш})$) при мольном соотношении реагентов 1,0 ТЭОС:0,015 C_{16} -ЦТАБ:0,2 NH_4OH :67,5 H_2O :15,0 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Для получения сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III} , использовали носитель Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH}, \text{ш})$. Комплексы наносили на поверхность носителя из раствора CHCl_3 методом постепенного испарения растворителя.

Для приготовления капиллярных колонок со слоем мезопористого SiO_2 получали золь на основе ТЭОС в кислой среде, при том же соотношении компонентов, что и для насадочных колонок. Золь наносили на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра динамическим методом, колонку прогревали в течение 6 ч при температуре 350°C в потоке гелия, затем модифицировали Eu^{III} БА из раствора CH_2Cl_2 .

Во второй главе представлены результаты изучения физико-химических свойств сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 в зависимости от pH среды синтеза и количества введенного ТЭОС.

На основании исследования морфологии поверхности сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 , установлено, что диаметр пор в значительной степени зависит от кислотности среды. В кислой среде формируются образцы с размерами пор 2–4 нм, в щелочной – 13–16 нм (рис. 1). С увеличением количества ТЭОС происходит возрастание $S_{\text{уд}}$ и суммарного объема пор, диаметр пор (d) изменяется от 2,1 до 2,6 нм в кислой среде и от 10,1 до 15,5 нм в щелочной среде (табл. 1).

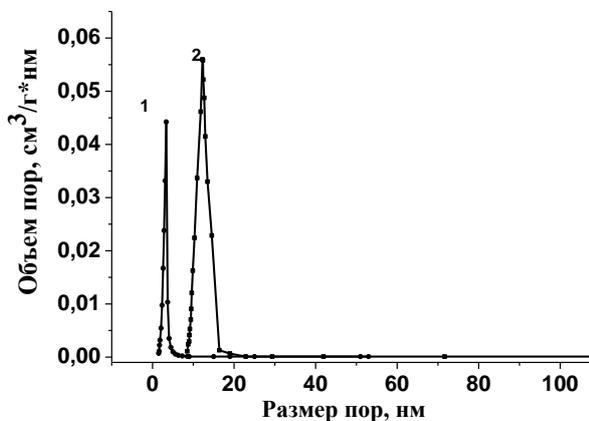


Рисунок 1 – Распределение пор по размерам для сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 полученных в кислой (1) и щелочной средах (2)

Таблица 1 – Текстульные характеристики сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 , синтезированных с различным количеством ТЭОС

Образец	Кол-во ТЭОС, моль	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}^*$	V , $\text{см}^3/\text{г}^{**}$	d, нм ^{**}
в кислой среде (pH = 2)				
$\text{SiO}_2(\text{HCl})$	-	1023	0,27	2,1
Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{HCl})$	0,03	622	0,17	2,5
	0,015	310	0,11	2,5
	0,006	165	0,06	2,5
	0,003	87	0,05	2,6
	0,0015	54	0,03	2,5
в щелочной среде (pH = 10)				
Хроматон $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH}, \text{III})$	0,03	324	0,91	10,1
Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH})$	0,03	110	0,51	15,5
Хроматон N-AW+ $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{OH}, \text{III})$	0,02	89	0,34	12,4
	0,03	133	0,52	13,4
	0,04	154	0,52	12,6

*По методу БЭТ, **По методу ВДН

Установлена линейная зависимость $S_{\text{уд}}$ от количества ТЭОС (рис. 2) при синтезе сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 в кислой и щелочной среде, что позволяет получать материалы с требуемой $S_{\text{уд}}$ и пористостью.

При помощи ТГ/ДТА анализа установлено закономерное уменьшение плотности ОН-групп на поверхности синтезируемых материалов с увеличением $S_{уд}$ и упорядоченности пор (табл. 2). Методом ИК-спектроскопии доказано, что образцы Хроматон N-AW+SiO₂ полученные в щелочной среде содержат меньшее количество свободных ОН-групп по сравнению с образцами, синтезируемыми в кислой среде.

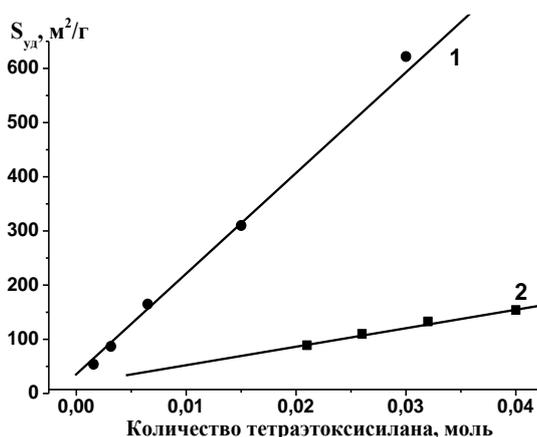


Рисунок 2 – Зависимость $S_{уд}$ от количества ТЭОС при синтезе сорбентов Хроматон N-AW+SiO₂(HCl) (1), Хроматон N-AW+SiO₂(NH₄OH, Ш) (2)

Таблица 2 – Содержание ОН-групп на поверхности синтезированных сорбентов по данным ТГ/ДТА анализа

Образец	Кол-во ТЭОС, моль	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание физически сорбированной воды			Содержание ОН-групп		
			Потеря массы H ₂ O, %	Кол-во молекул H ₂ O, ммоль/г	Число молекул H ₂ O/мм ²	Потеря массы ОН, %	Кол-во групп ОН, ммоль/г	Число групп ОН/мм ²
Хроматон N-AW+SiO ₂ (HCl)	0,0015	54	0,30	0,17	1,86	0,25	0,28	3,10
	0,003	87	0,28	0,16	1,08	0,32	0,36	2,46
	0,006	165	0,23	0,13	0,47	0,52	0,58	2,11
Хроматон N-AW+SiO ₂ (NH ₄ OH, Ш)	0,03	133	0,19	0,11	0,48	0,38	0,42	1,91

Значения дифференциальной мольной теплоты адсорбции ($\bar{q}_{dif,1}$) тестовых соединений на синтезированных сорбентах, рассчитанные из графических зависимостей логарифмов констант Генри от обратной температуры, представлены на рис. 3. Результаты свидетельствуют об уменьшении $\bar{q}_{dif,1}$ с увеличением $S_{уд}$ сорбентов Хроматон N-AW+SiO₂(HCl). При адсорбции молекул кетонов, спиртов, алкенов, ароматических и нитросоединений максимальные значения $\bar{q}_{dif,1}$ наблюдаются на сорбенте Хроматон N-AW+SiO₂(HCl, 0,0015) с $S_{уд}=54$ м²/г. На данных материалах слой SiO₂ не полностью покрывает поверхность исходного носителя Хроматон N-AW, и адсорбция молекул аналита осуществляется на кислотных центрах Льюиса, в качестве которых выступают катионы металлов, присутствующих в виде примесей на исходном носителе.

В третьей главе описаны морфология поверхности модифицированных сорбентов, термическая устойчивость, способ закрепления β -дикетонатов La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III} на поверхности носителя Хроматон N-AW+SiO₂. Изучены селективные свойства, хроматографическая полярность и термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на полученных модифицированных сорбентах в зависимости от природы лигандов и РЗЭ, представлены области их практического применения для разделения и сорбционного концентрирования органических соединений различных классов.

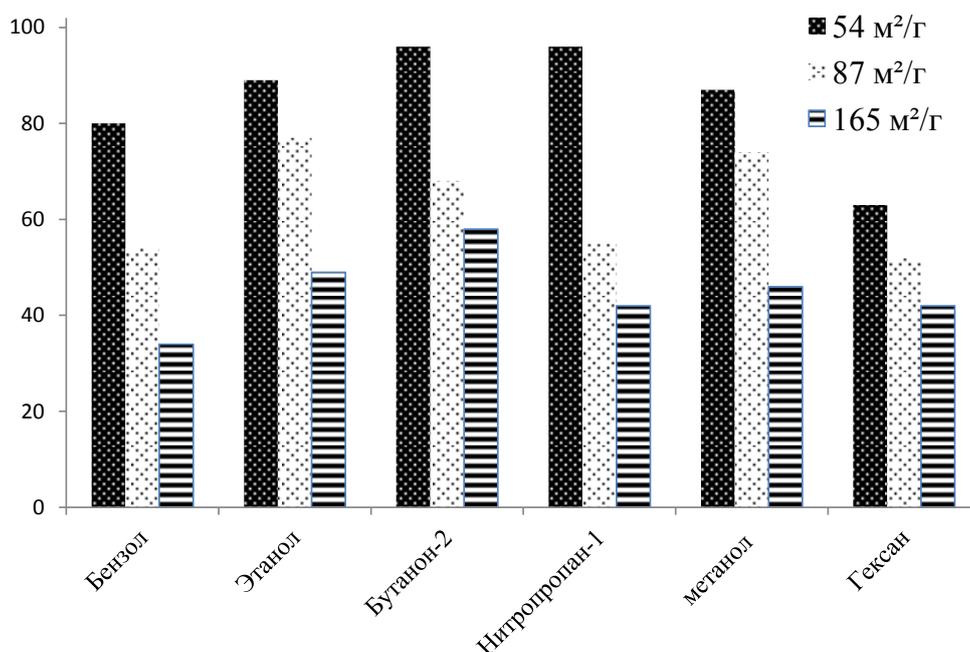


Рисунок 3 – Гистограммы значений дифференциальной мольной теплоты адсорбции тестовых соединений на сорбентах Хроматон N-AW+SiO₂(HCl) с различной S_{уд}

Сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами и бензоилацетонатами La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III}, получены на основе носителя Хроматон N-AW+SiO₂(NH₄OH, 0,03; III). Данный образец содержит меньшее количество OH-групп на поверхности (1,91 OH/нм²) и имеет подходящую пористую структуру со средним размером пор ≈13 нм, что позволяет молекулам модификатора локализоваться внутри пор. Выбранные катионы металлов La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III} расположены в начале, середине и конце ряда РЗЭ. Устойчивость хелатов β-дикетонатов РЗЭ^{III} увеличивается от La^{III} к Lu^{III}. С уменьшением ионного радиуса катиона связь металл – лиганд становится более прочной, т. к. увеличивается поляризующее действие катиона РЗЭ^{III} на лиганды и ковалентный вклад в химическую связь Me^{III}-O.

Термическая устойчивость модифицированных сорбентов составляет 243–320 °С, что позволяет успешно применять полученные сорбенты в газохроматографическом анализе для разделения и идентификации органических соединений (табл. 3). По результатам элементного и микрорентгеноспектрального анализа наблюдается равномерное распределение РЗЭ^{III}(AA/BA) на поверхности сорбента Хроматон N-AW+SiO₂. Модифицирование приводит к снижению S_{уд} от 133 до 100 м²/г и сужению пор на 1,0–1,5 нм (рис. 4), при этом значения констант адсорбции уравнения БЭТ возрастают от 91 до 134, что свидетельствует об увеличении адсорбционных свойств хелатсодержащих сорбентов.

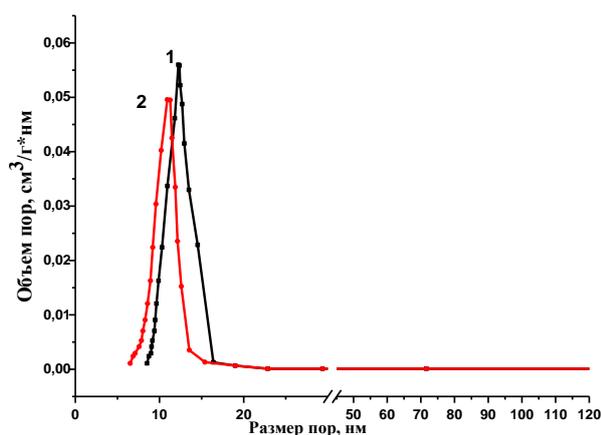


Рисунок 4 – Распределение пор по размерам для сорбентов Хроматон N-AW+SiO₂ (1) и Хроматон N-AW+SiO₂+Ce^{III}AA (2)

Таблица 3 – Характеристики пористой структуры, удельной площади поверхности и термической устойчивости исследуемых сорбентов

Хроматон N-AW+SiO ₂ с модификатором	S _{уд} , м ² /г*	V, см ³ /г**	d, нм**	Константа БЭТ	T _{max} , °C***
-	133	0,52	13,4	91	
La ^{III} АА	100	0,46	12,1	110	247
Ce ^{III} АА	109	0,36	12,6	101	265
Eu ^{III} АА	101	0,26	13,7	128	260
Yb ^{III} АА	101	0,38	11,8	134	272
La ^{III} БА	102	0,36	11,1	108	243
Ce ^{III} БА	117	0,41	13,6	97	260
Eu ^{III} БА	104	0,35	13,8	127	268
Yb ^{III} БА	100	0,47	11,9	132	320

* по методу БЭТ, ** по методу ВЛН, *** по данным термического анализа

На основании результатов ТГ/ДТА анализа и ИК-спектроскопии установлено, что в процессе модифицирования поверхности носителя Хроматон N-AW+SiO₂ β-дикетонатами РЗЭ, молекулы модификатора локализованы на стенках пор носителя (60 %) и адсорбируются на поверхностных ОН-группах путем межмолекулярных взаимодействий, а также за счет образования ковалентных связей Si–O–Me (полоса поглощения в ИК-спектре в области ν(Si–O–Me) 1400–1550 см⁻¹), возникновение которых сопровождается потерей лигандов и раскрытием хелатных циклов (появление полосы поглощения ν(C=O) при 1742 см⁻¹ монодентатно-координированного бензоилацетона). С увеличением порядкового номера РЗЭ и уменьшением его ионного радиуса вероятность раскрытия хелатных циклов уменьшается (рис. 5).

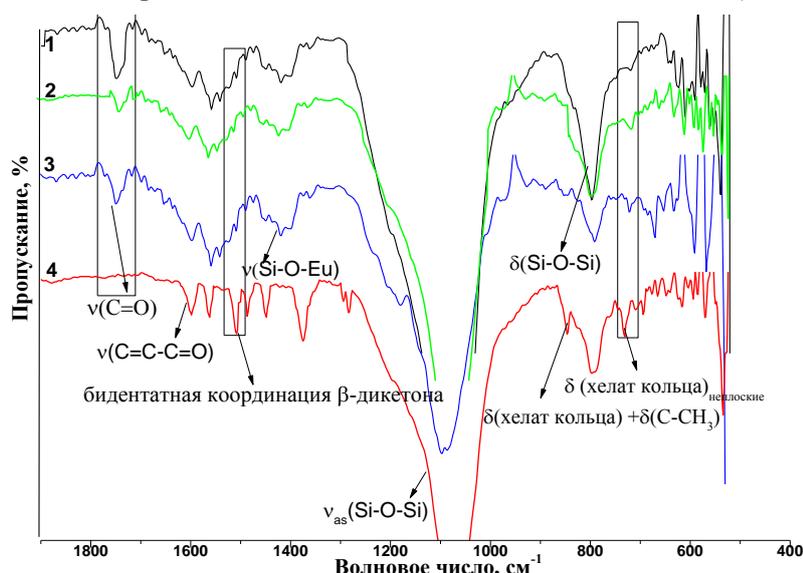


Рисунок 5 – ИК-спектры Хроматон N-AW+SiO₂+La^{III}БА – 1, Хроматон N-AW+SiO₂+Ce^{III}БА – 2, Хроматон N-AW+SiO₂+Eu^{III}БА – 3, Хроматон N-AW+SiO₂+Yb^{III}БА – 4

Введенные бензоил- и ацетилацетонаты РЗЭ обуславливают повышенную способность упорядоченных модифицированных сорбентов к проявлению межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. Варьирование природы лиганда и/или катиона металла в составе нанесенного комплекса приводит к различию в индексах удерживания Ковача тестовых соединений по сравнению с исходным носителем. Наиболее сильными взаимодействиями с поверхностью сорбентов отличаются кислородсодержащие органические соединения. Индексы удерживания адсорбатов возрастают при переходе от БА к АА и при изменении природы металла в ряду Ce^{III} < La^{III} < Eu^{III} < Yb^{III} (табл. 4). Катион Yb^{III} в составе комплексного соединения имеет максимальную полярность и донорно-акцепторные взаимодействия при образовании водородных связей. Рассчитанная суммарная полярность для сорбентов с

нанесенными слоями РЗЭ^{III}АА металлов превышает общую полярность сорбентов, модифицированных РЗЭ^{III}БА на 2–4 единицы.

Таблица 4 – Индексы удерживания Ковача (I) и константы Роршнайдера (x,y,z,u) на исходном и модифицированных сорбентах, 150 °С

Хроматон N-AW+SiO ₂ с модификатором	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитропропан-1*		Σ(x,y,z,u)
	I	x	I	y	I	z	I	u	
-	661	1,00	790	4,94	1081	6,05	927	5,69	17,68
Ce ^{III} АА	680	1,19	812	5,16	1232	7,56	1193	8,35	22,26
Ce ^{III} БА	671	1,10	935	6,39	1086	6,10	947	5,89	19,48
La ^{III} АА	679	1,18	851	5,55	1236	7,60	1190	8,32	22,65
La ^{III} БА	668	1,07	1070	7,74	1092	6,16	976	6,18	21,15
Eu ^{III} АА	676	1,15	948	6,52	1315	8,39	1207	8,49	24,55
Eu ^{III} БА	669	1,08	1076	7,80	1093	6,17	1015	6,57	21,62
Yb ^{III} АА	694	1,33	972	6,76	1322	8,46	1219	8,61	25,16
Yb ^{III} БА	673	1,12	1232	9,36	1114	6,38	1035	6,77	23,63

* Вещество системы Мак-Рейнольдса
Отсутствие тестового соединения пиридина связано с невозможностью его элюирования при данных условиях

Отличия в процессах элюирования тестовых соединений на исследуемых сорбентах обусловлены строением и распределением электронной плотности в лигандах (рис. 6). Поскольку фенильный заместитель находится в сопряжении с хелатным кольцом в БА, связь Me–O (Me–металл) в комплексном соединении становится прочнее, что приводит к компенсации недостатка электронной плотности на катионе Me^{III} и уменьшению его акцепторных свойств. С этим связано увеличение удерживания кетонов на сорбентах с Me^{III}АА по сравнению с Me^{III}БА.

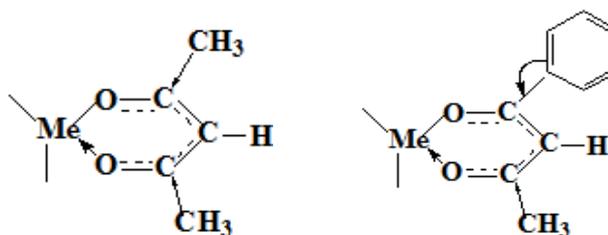


Рисунок 6 – Строение лигандов в ацетилацетонатах и бензоилацетонатах Me^{III}

Проведена количественная оценка способности поверхности образцов модифицированных сорбентов вступать в межмолекулярные взаимодействия с тестовыми молекулами адсорбатов. Для всех исследованных образцов, за исключением сорбента, модифицированного комплексами Yb^{III}, преобладающими являются дисперсионные и электроноакцепторные взаимодействия, для сорбентов Хроматон N-AW+SiO₂+Yb^{III}(АА/БА) преобладающими являются индукционно-ориентационные и электроноакцепторные взаимодействия (рис. 7).

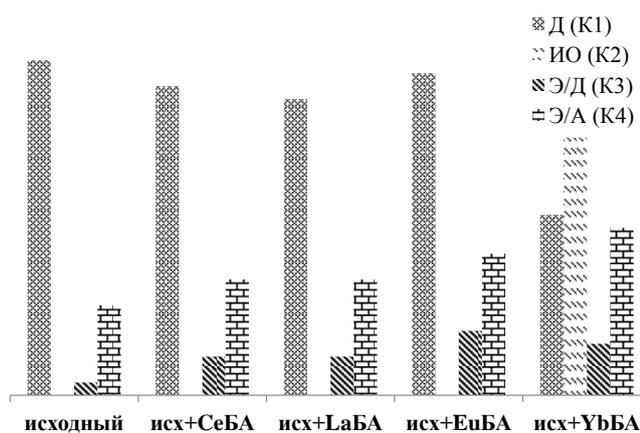


Рисунок 7 – Гистограммы типов взаимодействия, проявляющих исходным сорбентом Хроматон N-AW+SiO₂ и модифицированным ацетилацетонатами Ce^{III}, La^{III}, Eu^{III}, Yb^{III}, рассчитанные по уравнению О. Г. Ларионова

Значительные изменения типов взаимодействия сорбентов, модифицированных комплексами Yb^{III} , связаны с увеличением ковалентного вклада в химическую связь металл–лиганд, вследствие уменьшения ионного радиуса в ряду $\text{La}^{\text{III}} > \text{Ce}^{\text{III}} > \text{Eu}^{\text{III}} > \text{Yb}^{\text{III}}$ и увеличения устойчивости хелатных фрагментов плоского строения. При этом координационные числа $\text{KЧ}=8$ способствуют проявлению максимальных акцепторных свойств данных хелатов.

Синтезированные сорбенты применены для газохроматографического разделения смесей органических соединений различного состава (алканов, алкенов, ароматических УВ, спиртов, карбонильных соединений). Модифицирование исходного сорбента комплексами $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$ позволяет повысить селективность и эффективность разделения спиртов (рис. 8): на сорбенте Хроматон N-AW+ SiO_2 + $\text{Eu}^{\text{III}}\text{АА}$ наблюдается успешное разделение структурных изомеров кетонов (рис. 9).

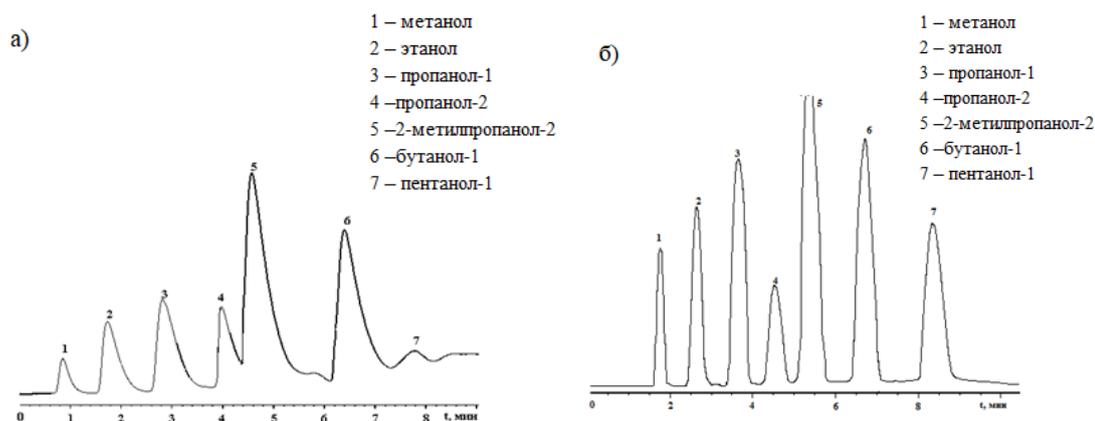


Рисунок 8 – Хроматограммы смеси спиртов на колонке Хроматон N-AW+ SiO_2 (а) и Хроматон N-AW+ SiO_2 + $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$ (б); режим программирования температуры: 120–150 °С, скорость нагрева 4 °/мин.

Модифицированные сорбенты применяли для сорбционного концентрирования ЛОС. По графическим зависимостям удерживания тестовых соединений, характеризующих закономерности динамической сорбции, рассчитаны объем до проскока, объем удерживания, динамическая сорбционная емкость (25 °С) и степень десорбции концентрируемых тестовых соединений (180 °С) (табл. 5). Сорбенты, модифицированные РЗЭ^{III}БА обладают повышенной способностью в удерживании спиртов и ароматических УВ, хелаты РЗЭ^{III}АА – кетонов.

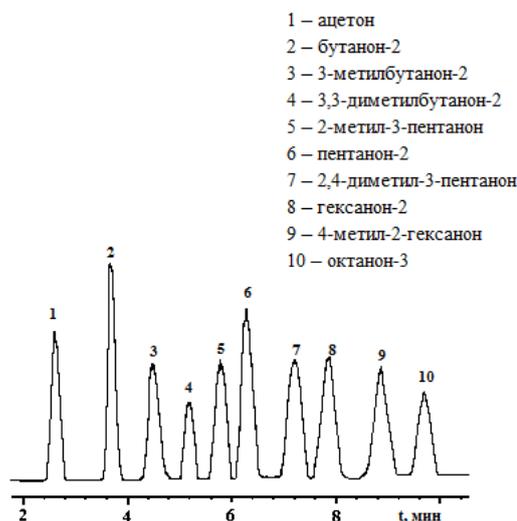


Рисунок 9 – Хроматограмма смеси кетонов на колонке Хроматон N-AW+ SiO_2 + $\text{Eu}^{\text{III}}\text{АА}$; режим программирования температуры: 150–170 °С, скорость нагрева 4 °/мин.

Таблица 5 – Сорбционные характеристики исследуемых сорбентов

Тестовое соединение	Хроматон N-AW+SiO ₂ с модификатором	Объем до проскока, см ³	Объем удерживания, см ³	Динамическая емкость, мг/г	Степень десорбции, %
Толуол	–	50,2	226,3	71,3	91
	Eu ^{III} AA	20,2	114,1	33,9	100
	Eu ^{III} БА	31,3	147,4	30,4	99
	Yb ^{III} AA	68,1	147,1	38,6	100
	Yb ^{III} БА	87,1	155,2	39,6	98
Ацетон	–	158,2	207,4	55,4	97
	Eu ^{III} AA	783,5	998,4	201,8	100
	Eu ^{III} БА	588,2	781,9	118,3	100
	Yb ^{III} AA	985,0	1209,7	311,5	100
	Yb ^{III} БА	820,8	1084,1	138,6	100
Нонан	–	199,3	380,6	25,1	96
	Eu ^{III} AA	174,3	273,2	25,1	99
	Eu ^{III} БА	173,5	275,0	26,2	100
	Yb ^{III} AA	133,4	200,1	23,9	99
	Yb ^{III} БА	114,6	239,4	27,4	98
Этанол	–	131,2	187,4	49,1	85
	Eu ^{III} AA	541,2	804,4	83,7	100
	Eu ^{III} БА	625,6	897,1	88,4	99
	Yb ^{III} AA	572,1	823,2	94,8	99
	Yb ^{III} БА	654,4	904,2	108,3	98

Полученные сорбенты применяли при пробоподготовке для определения ЛОС выделяемых ПВХ линолеумами ЗАО ТАРКЕТТ, «Дельта Сорбона 4» и «Винисин» с последующим ГХ и ГХ-МС анализом.

Согласно СанПиН 2.1.2.729-99 «Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции», регламентируется контроль ограниченного числа ЛОС. Сорбционное концентрирование с применением полученных сорбентов позволило существенно увеличить число определяемых летучих компонентов. В табл. 6 представлены суммарные концентрации по классам органических соединений – загрязнителей воздуха, обнаруженные образцах ПВХ линолеума.

Таблица 6 – Результаты ГХ/МС анализа содержания ЛОС (мкг/м³) в образцах линолеума с предварительным сорбционным концентрированием на исследуемых сорбентах

Классы соединений	Линолеум ПВХ «Дельта Сорбона4»			Tenax TA
	SiO ₂	Хроматон N-AW +SiO ₂ +Eu ^{III} AA	Хроматон N-AW +SiO ₂ +Yb ^{III} БА	
Галогеналканы	0,65±0,04	0,79±0,06	0,88±0,05	0,48±0,02
Предельные и непредельные УВ	3,10±0,15	3,21±0,11	3,55±0,09	3,00±0,13
Ароматические УВ	2,71±0,09	2,83±0,09	3,99±0,11	2,73±0,09
Карбонильные соединения	3,62±0,14	3,94±0,11	3,78±0,08	2,62±0,07
Спирты	0,19±0,01	0,20±0,02	0,29±0,02	0,18±0,01
Эфиры	1,16±0,07	1,19±0,05	1,27±0,04	1,14±0,10
Суммарное содержание	11,43	12,16	13,76	10,15

Результаты ГХ-МС анализа свидетельствуют о преобладании алифатических и ароматических углеводородов во всех образцах данных линолеумов. Максимальное содержание углеводородов и кислородсодержащих органических соединений отмечено при сорбционном концентрировании на сорбенте Хроматон N-AW+SiO₂+Yb^{III}БА. По результатам ГХ-МС анализа установлено, что основные контролируемые компоненты ЛОС находятся в пределах ПДК, за исключением фенола – его содержание в исследуемых марках линолеума превышает ПДК в 7–10 раз.

В четвертой главе представлены хроматографические свойства капиллярных колонок со слоями SiO₂, Eu^{III}БА и SiO₂+Eu^{III}БА, приведены результаты их применения для разделения смесей близкикопящих изомеров кетонов, лактидов (разделение мезо-лактида от D- и L-формы), спиртов, ароматических соединений, циклических терпенов, легких углеводородов. Характеристики полученных капиллярных колонок представлены в табл. 7

Таблица 7 – Характеристики капиллярных колонок

Геометрические параметры колонки	Сорбент/неподвижная фаза	Тип колонки	Механизм сорбции
14 м×0,53мм	Eu ^{III} БА	WCOT	абсорбционный
5 м×0,21мм	SiO ₂	PLOT	адсорбционный
5 м×0,21 мм	SiO ₂ +Eu ^{III} БА	SCOT	адсорбционно-абсорбционный

Капиллярные колонки со слоем SiO₂

Динамическим методом получены капиллярные колонки со слоем SiO₂ толщиной 2,43–2,70 мкм на внутренней поверхности капилляра (рис. 10). S_{уд} слоя SiO₂ капиллярной колонки по

данным низкотемпературной адсорбции N₂ составила 256 м²/г со средним размером пор 2,2 нм.

Показана возможность применения капиллярных колонок с мезопористым слоем SiO₂ для экспрессного и эффективного разделения легких предельных и непредельных углеводородов C₁–C₄ (рис. 11).

Капиллярные колонки с НЖФ Eu^{III}БА. Способность катионов РЗЭ в составе β-дикетонатных соединений образовывать комплексы с донорными фрагментами органических молекул дает возможность селективного разделения сложных смесей органических соединений. Исследованы капиллярные колонки со слоем Eu^{III}БА толщиной 1,57 мкм в

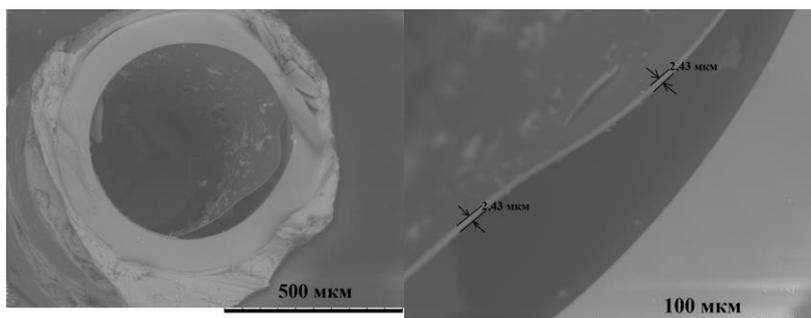


Рисунок 10 – Микрофотографии поперечного среза капиллярной колонки с пористым слоем SiO₂

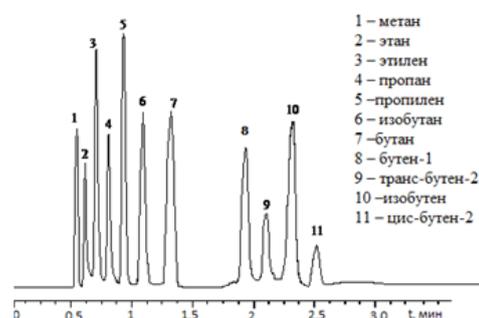


Рисунок 11 – Хроматограмма смеси углеводородов C₁-C₄ на капиллярной колонке со слоем SiO₂, t=40°C; газ-носитель – гелий

качестве НЖФ на внутренней поверхности кварцевого капилляра. Слой плотно прилегает к стенкам капилляра, образуя липкую пленку (рис. 12). При сравнении индексов удерживания Ковача тестовых соединений на этой колонке с широко применяемыми фазами SE-30 и CBWX 20M выявили, что $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$ относится к фазам средней полярности со способностями к протоно-акцепторным взаимодействиям и проявлению водородных связей с электронно-акцепторными группами сорбатов. Селективность колонки $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$ к различным классам органических соединений представлена на рис. 13.

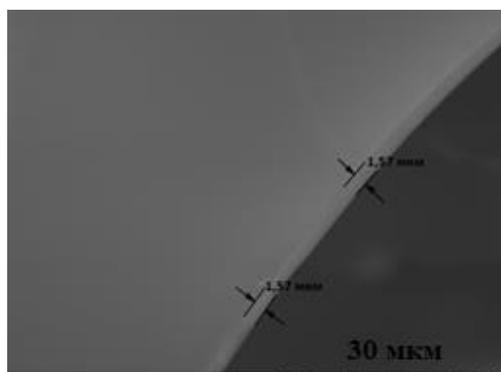


Рисунок 12 – Микрофотография поперечного среза капиллярной колонки со слоем $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$

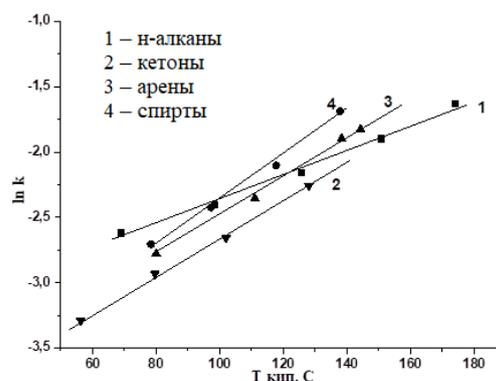


Рисунок 13 – Зависимости логарифма коэффициента емкости от $T_{\text{кип}}$ адсорбатов на колонке со слоем $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$, $14 \text{ м} \times 0,53 \text{ мм}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, газ-носитель He 1 мл/мин

Установлена линейность зависимостей для соединений, принадлежащих одному гомологическому ряду, удерживание увеличивается в ряду: кетоны \rightarrow ароматические соединения \rightarrow спирты. Повышенное удерживание спиртов обусловлено возникновением водородных связей НЖФ, арены удерживаются за счет π -взаимодействий с ароматическими фрагментами лигандов $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$. На рис. 14 представлены хроматограммы разделения эфирного масла «Олеос» эвкалипта шаровидного на полученной капиллярной колонке с $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$ (а) и промышленной колонке HP-5MS (б), на которой обнаружено меньшее число компонентов.

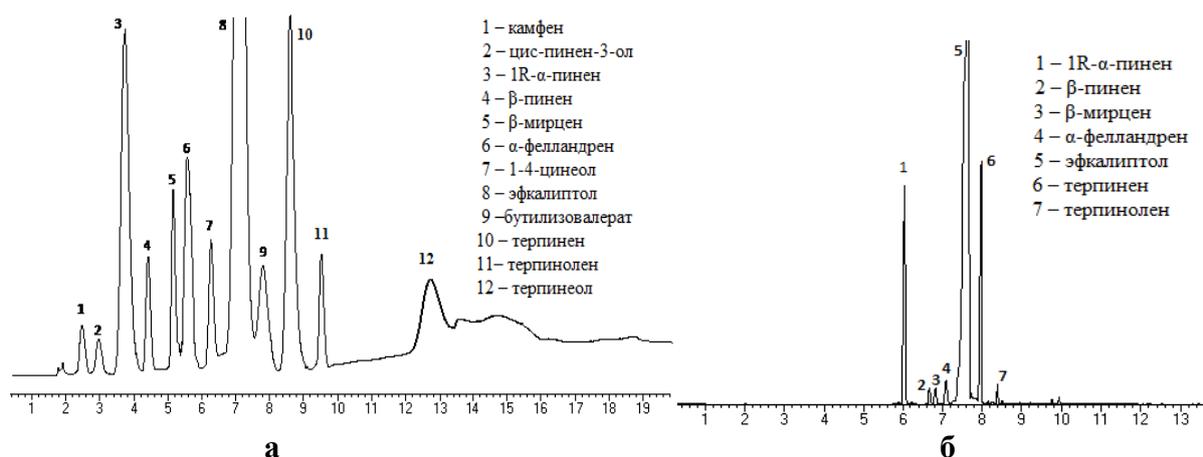


Рисунок 14 – Легколетучая фракция эфирного масла эвкалипта шаровидного: а – на капиллярной колонке со слоем $\text{Eu}^{\text{III}}\text{БА}$, $14 \text{ м} \times 0,53 \text{ мм}$; б – на капиллярной колонке HP-5MS, 5% фенилметилсилоксан, $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$; режим программирования температуры $40\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$

Капиллярные колонки со слоем SiO₂+Eu^{III}БА

Характеристики капиллярных колонок SiO₂+Eu^{III}БА приведены в табл. 8. Отмечено незначительное снижение S_{уд} и увеличение константы БЭТ, характеризующей силу взаимодействий поверхности сорбентов SiO₂+Eu^{III}БА с молекулами адсорбатов.

При модифицировании колонок SiO₂ хелатами Eu^{III}БА наблюдали увеличение значений $\bar{q}_{dif,1}$ по сравнению с исходной колонкой (рис. 15). Максимальные значения $\bar{q}_{dif,1}$ тестовых соединений наблюдали на колонках с Eu^{III}БА от 2 до 4 мас%. При увеличении содержания Eu^{III}БА, значения $\bar{q}_{dif,1}$ уменьшаются, что связано с ассоциацией и димеризацией комплексов Eu^{III}БА.

На исследованных капиллярных колонках SiO₂+Eu^{III}БА достигнуто разделение мезо-лактида от D- и L-формы, и разработаны рекомендации по их использованию для аналитического контроля производства биоразлагаемых полилактидных полимерных материалов (рис. 16).

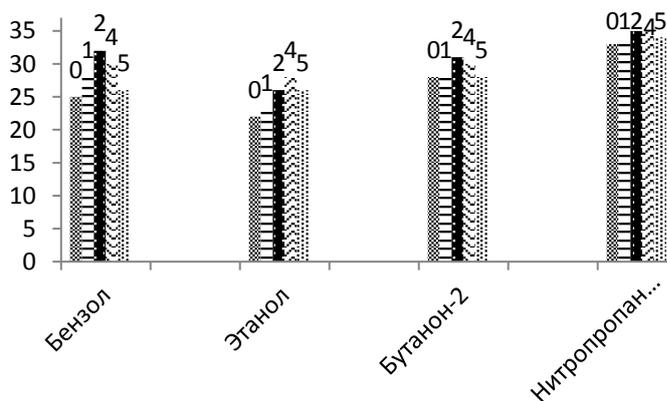
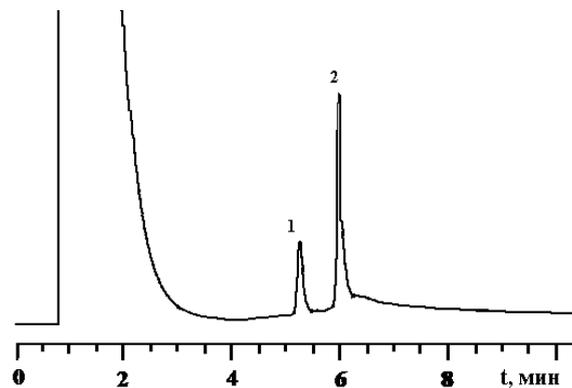


Рисунок 15 – Дифференциальные мольные теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ (кДж/моль) тестовых соединений на колонках SiO₂, модифицированных Eu^{III}БА от 0 до 5 масс%

Таблица 8 – Текстульные характеристики пористых слоев полученных капиллярных колонок

Содержание Eu ^{III} БА, мас%	S _{уд} , м ² /г*	Константа БЭТ	Емкость монослоя по N ₂ ммоль/г
0	256	38	2,63
1	245	48	2,52
2	238	69	2,31
4	224	66	2,13
5	201	52	2,05



1 – мезо-лактид, 2 – D- и L-лактид

Рисунок 16 – Хроматограмма изомеров лактида на колонке SiO₂+2%Eu^{III}БА; режим программирования температуры: 50 (4 мин)–170 °С, скорость нагрева 35

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённое исследование позволяет сформулировать следующие **выводы**:

1. На основании комплекса проведенных исследований свойств новых сорбентов для газовой хроматографии, синтезированных на основе диатомитового носителя Хроматон N-AW со слоями мезопористого SiO₂, модифицированных β-дикетонатами La^{III}, Ce^{III}, Eu^{III}, Yb^{III}, установлены физико-химические закономерности сорбции некоторых классов органических соединений из газовой фазы, которые зависят от

текстурных характеристик мезопористого слоя SiO_2 , природы лиганда и комплексообразующего катиона, а также их распределения по поверхности сорбента.

2. Установлено, что при формировании мезопористого слоя SiO_2 с узким распределением пор по размерам на поверхности диатомитового носителя Хроматон N-AW величина $S_{\text{уд}}$ модифицированных сорбентов линейно зависит от количества ТЭОС, введенного на стадии синтеза. Разработан способ получения сорбентов с регулируемой $S_{\text{уд}}$ (54–200 $\text{м}^2/\text{г}$) и размерами пор 2–4 нм в кислой среде, 13–16 нм в щелочной. Показано, что с увеличением $S_{\text{уд}}$, упорядоченности пор и проведения синтеза в щелочной среде, уменьшается количество ОН-групп на поверхности синтезируемых материалов, вследствие чего уменьшается полярность сорбентов, дифференциальная мольная теплота адсорбции и изменения энтропии адсорбции тестовых соединений.

3. Показано, что иммобилизация β -дикетонатов La^{III} , Ce^{III} , Eu^{III} , Yb^{III} на поверхности Хроматон N-AW+ SiO_2 осуществляется в порах носителя (более 60%) за счет межмолекулярных взаимодействий (наблюдается уменьшение $S_{\text{уд}}$ на 16–33 $\text{м}^2/\text{г}$, сужение пор на 1,0–1,5 нм), а также при взаимодействии с силанольными группами с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$, возникновение которых сопровождается потерей лигандов и раскрытием хелатных циклов. На основании результатов ИК-спектроскопии установлено, что с увеличением порядкового номера РЗЭ и уменьшением его ионного радиуса вероятность раскрытия хелатных циклов снижается, иммобилизация β -дикетонатов Yb^{III} на поверхности модифицированного сорбента Хроматон N-AW+ SiO_2 + Yb^{III} (БА/АА) происходит с сохранением хелатной структуры.

4. Выявлено, что хроматографические свойства сорбентов Хроматон N-AW+ SiO_2 +РЗЭ^{III}(АА/БА) главным образом зависят от природы катиона РЗЭ. Максимальные адсорбционные свойства в процессе газохроматографического разделения проявляют сорбенты, модифицированные β -дикетонатами Yb^{III} за счет сохранения хелатной структуры комплексов в процессе иммобилизации на поверхности носителя. Установлено, что природа лиганда вносит существенный вклад в процесс газохроматографического разделения. Наличие бензольного кольца в РЗЭ^{III}БА приводит к увеличению адсорбционной способности и селективности разделения ароматических УВ и электроноакцепторных соединений.

5. Впервые приготовлены капиллярные колонки с Eu^{III} БА в качестве НЖФ и колонки со слоем мезопористого SiO_2 , модифицированного Eu^{III} БА 1–5 масс%. Установлено, что при увеличении количества модификатора более 4 масс% адсорбционная способность колонок снижается вследствие ассоциации β -дикарбонильных комплексов и перекрытия мезопор. На капиллярных колонках с мезопористым слоем SiO_2 +2 масс% Eu^{III} БА достигнуто отделение мезо-лактида от D- и L-формы, что может быть использовано для аналитического контроля получения полилактида. Доказана перспективность практического использования капиллярных колонок со слоем НЖФ Eu^{III} БА при хроматографическом разделении легколетучих фракций терпеновых углеводов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Фаустова Ж. В.** Получение поверхностно-пористых сорбентов на основе диоксида кремния и изучение их адсорбционных свойств / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, Т. Н. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 8. – С. 1170–1180. – DOI: 10.31857/S0044461820080137. – 0,81 / 0,27 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Faustova Zh. V. Synthesis of Surface-Porous Sorbents Based on Silicon Dioxide and Studying Their Adsorption Properties / Zh. V. Faustova, Yu. G. Slizhov, T. N. Matveeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 93, № 8. – P. 1211–1220. – DOI: 10.1134/S1070427220080145.

2. **Фаустова Ж. В.** Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов / Ж. В. Фаустова, Е. А. Пахнутова, Т. Н. Матвеева, Ю. Г. Слизов // Вестник Московского государственного университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2018. – № 2. – С. 114–125. – DOI: 10.18698/1812-3368-2018-2-114-125. – 0,70 / 0,18 а.л.

Scopus: **Faustova Zh. V.** Adsorption properties of silica surface layers modified with acetylacetonates of transition metals / Zh. V. Faustova, E. A. Pakhnutova, T. N. Matveeva, Yu. G. Slizhov // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. – 2018. – № 2. – P. 114–125.

3. **Фаустова Ж. В.** Влияние pH среды на морфологию поверхности силикагеля, полученного золь-гель синтезом / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов // Неорганические материалы. – 2017. – Т 53, № 3. – С 276–280. – DOI: 10.7868/S0002337X17030058. – 0,48 / 0,24 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Faustova Zh. V. Effect of Solution pH on the Surface Morphology of Sol–Gel Derived Silica Gel / Zh. V. Faustova, Yu. G. Slizhov // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 287–291. – DOI: 10.1134/S0020168517030050.

4. **Фаустова Ж. В.** Синтез, изучение состава и структуры хелатных комплексов бензоилацетонатов редкоземельных элементов и их применение в газовой хроматографии / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 9. – С. 1115–1120. – 0,39 / 0,20 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Faustova Zh. V. Synthesis and Study of the Composition and Properties of Chelate Complexes of Benzoyl Acetonates of Rare-Earth Elements and Use of These in Gas Chromatography / Zh. V. Faustova, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, № 9. – P. 1409–1413. – DOI: 10.1134/S1070427216090044.

5. **Фаустова Ж. В.** Хроматографические свойства мезопористого силикагеля, модифицированного ацетилацетонатами европия и меди / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 7. – С. 1236–1238. – DOI: 10.7868/S0044453713060083. – 0,27 / 0,09 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Faustova Zh. V. Chromatographic Properties of Mesoporous Silica Gel Modified with Acetylacetonates of Europium and Copper / Zh. V. Faustova, Yu. G. Slizhov, M. A. Gavrilenko // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87, № 7. – P. 1215–1217. – DOI: 10.1134/S0036024413060083.

Патент Российской Федерации:

6. Патент № 2593768 С1 Российская Федерация. Способ получения мезопористого композитного сорбента / **Ж. В. Фаустова** (RU), Ю. Г. Слизов (RU), М. А. Гавриленко (RU) // патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (RU). – № 2015113285/05, заявл. 10.04.15; опубл. 10.08.2016., бюл. № 22 – 8 с.

Статьи в сборниках материалов конференций, входящих в Web of Science:

7. **Faustova Zh. V.** Effect of carrier properties on surface characteristics of sorbents modified with acetylacetonates Ni (II), Cu (II) [Electronic resource] / Zh. V. Faustova, T. N. Matveeva, Yu. G. Slizhov // AIP Conference Proceedings. – Vol. 1899 : 14th International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental

Sciences Development (PFSD). Tomsk, Russian Federation, April 25–28, 2017. – Article number 020010 – 7 p. – DOI: 10.1063/1.5009835. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5009835> (access date: 30.06.2021). – 0,67 / 0,22 а.л.

8. Gavrilenko M. A. Sol-Gel Synthesis of Chelate Containing Materials for Gas Chromatography / M. A. Gavrilenko, Yu. G. Slizhov, **Zh. V. Faustova**, T. A. Kasymova, N. A. Gavrilenko // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1040 : International Conference for Young Scientists on High Technology – Research and Applications. Tomsk, Russian Federation. March 26–28, 2014. – P. 448–452. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.448. – 0,30 / 0,06 а.л.

Публикации в прочих научных изданиях:

9. **Фаустова Ж. В.** Влияние параметров синтеза на структуру мезопористого силикагеля / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко // *Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы международной научной конференции*. Томск, 21–22 мая 2015 г. – Томск, 2015. – Т. 1. – С. 180–183. – 0,19 / 0,06 а.л.

10. **Фаустова Ж. В.** Влияние ацетилацетонатных комплексов металлов на селективность газохроматографического разделения органических веществ / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко // *Теория и практика хроматографии : материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти проф. М. С. Вигдергауза*. Самара, 25–30 мая 2015 г. – Самара, 2015. – С. 104. – 0,08 / 0,03 а.л.

11. **Фаустова Ж. В.** Зависимость текстурных характеристик силикагеля от кислотности среды / Ж. В. Фаустова, А. В. Владимирова, Ю. Г. Слизов // *Перспективы развития фундаментальных наук : труды XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Россия. Томск, 26–29 апреля 2016 г. – Томск, 2016. – С. 446–448. – 0,19 / 0,06 а.л.

12. **Фаустова Ж. В.** Влияние условий синтеза на свойства диоксида кремния, полученного золь-гель методом / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов*. Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г. – С. 398. – 0,05 / 0,03 а.л.

13. **Фаустова Ж. В.** Хроматографические исследования сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2016. – № 2 (4). – С. 45–53. – DOI 10.17223/24135542/4/5. – 0,50 / 0,17 а.л.

14. Федорова А. А. Влияние кислотно-основных свойств носителей на свойства хелатсодержащих сорбентов / А. А. Федорова, **Ж. В. Фаустова** // *Перспективы развития фундаментальных наук : материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Россия. Томск, 25–28 апреля 2017 г. – Томск, 2017. – С. 349–352. – 0,20 / 0,10 а.л.

15. **Фаустова Ж. В.** Хроматографические свойства сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ / Ж. В. Фаустова, Ю. Г. Слизов, Т. Н. Матвеева, Е. А. Пахнутова // *Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы III Всероссийской конференции*. Краснодар, 21–27 мая 2017 г. – Краснодар, 2017. – С. 170. – 0,05 / 0,02 а.л.

16. Селезнева О. А. Синтез и исследование физико-химических и хроматографических свойств сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами редкоземельных элементов / О. А. Селезнева, **Ж. В. Фаустова** // *Химия : материалы 56-й Международной научной студенческой конференции*. Новосибирск, 22–27 апреля 2018 г. – Новосибирск, 2018. – С. 158. – 0,05 / 0,03 а.л.

17. Селезнева О. А. Синтез, исследование и применение сорбентов, модифицированных ацетилацетонатными и бензоилацетонатными комплексами редкоземельных элементов / О. А. Селезнева, **Ж. В. Фаустова** // *Экология России*

и сопредельных территорий : материалы XXIII Международной экологической студенческой конференции МЭКС–2018. Новосибирск, 26–28 октября 2018 г. – Новосибирск, 2018. – С. 120. – 0,05 / 0,03 а.л.

18. Федорова А. А. Синтез хелатсодержащих сорбентов и их применение для сорбционного концентрирования летучих органических соединений, выделяемых полимерными строительными материалами / А. А. Федорова, **Ж. В. Фаустова** / Экология России и сопредельных территорий : материалы XXIII Международной экологической студенческой конференции МЭКС–2018. Новосибирск, 26–28 октября 2018 г. – Новосибирск, 2018. – С. 23. – 0,05 / 0,03 а.л.

19. Селезнева О. А. Исследование физико-химических и хроматографических свойств сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ / О. А. Селезнева, **Ж. В. Фаустова**, А. А. Федорова // Перспективы развития фундаментальных наук : труды XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 24–27 апреля, 2018 г. – Томск, 2018. – С. 291–293. – 0,19 / 0,06 а.л.

20. **Фаустова Ж. В.** Новые газохроматографические сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами и бензоилацетонатами РЗЭ / Ж. В. Фаустова, Т. Н. Матвеева, Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: тезисы всероссийской конференции с международным участием. Санкт-Петербург, 21–27 мая 2018 г. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 333. – 0,05 / 0,02 а.л.

21. Немцева В. А. Применение силикагелей, модифицированных бензоилацетонатами металлов, для анализа летучих органических соединений, выделяющихся из полимерных материалов // В. А. Немцева, **Ж. В. Фаустова**, Ю. Г. Слижов // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы международной научной конференции. Томск, 22–25 мая 2019 г. – Томск, 2019. – С. 119–120. – 0,05 / 0,02 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательства Томского государственного университета
Заказ № 7351 от «09» ноября 2021 г. Тираж 100 экз.
г. Томск Московский тр.8, тел. 53-15-28