УДК 543.544.45

ДИССОЦИАТИВНАЯ СОРБЦИЯ ЭТАНОЛА НА ХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАНОМ СЛОЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Ж.В. Малышева, М.А. Гавриленко, А.Г. Кузьмина, И.И. Устименко

Томский государственный университет
E-mail: gavrilenko@mail.tsu.ru

Сравнением ИК-спектров поверхностных слоев ацетилацетоната никеля, полученных сорбционным способом и методом молекулярного наслаивания, доказана их идентичность. Показано, что сорбция этанола на химически синтезированный слой ацетилацетоната никеля носит частично диссоциативный характер.

Иммобилизация комплексов металлов на органические полимеры, цеолиты и другие природные и синтетические материалы в настоящее время применена для решения многих задач в катализе, хроматографии, биохимическом синтезе, примеры которых описаны в литературе [1–7]. Наиболее распространена иммобилизация на поверхности силикагелей и кремнеземов вследствие их высокой удельной поверхности и существенной механической устойчивости. Силикагели стабильны в воде, инертны к химическим реагентам, растворителям и излучениям, обладают хорошими кинетическими характеристиками. Основой закрепления адсорбционных слоев и комбинированных фаз на силикагеле является наличие на поверхности силанольных групп, которые служат активными центрами при контакте с различными органическими, неорганическими и органосиликоновыми веществами. Силикагели являются хорошим носителем для создания селективных сорбентов с привитым слоем комплекса металла [8–10].

Актуальной проблемой является исследование высокоселективных сорбционных слоев для избирательной твердофазной экстракции целевого компонента из сложных органических смесей [11]. Наиболее распространенными методами изучения являются УФ- и ИК-спектроскопия [12, 13]. Для селективных сорбционных слоев хелатов металлов необходимо изучение механизма сорбции, для чего их поверхность обрабатывают органическими молекулами и исследуют полученные спектральные характеристики.

Целью настоящей работы было исследование сорбции этанола на поверхностных слоях ацетилацетоната никеля (Ni-*acac*), нанесенных на силикагель различными способами.

Экспериментальная часть

Сорбенты на основе силикагеля марки Силипор 075 с площадью удельной поверхности 70...90 м^2/г и средним радиусом пор 30...45 нм были приготовлены двумя способами. В первом ацетилацетонат металла наносили на поверхность сорбента из раствора хлороформа с последующим испарением растворителя [14]. Во втором случае комплекс синтезировали на поверхности силикагеля путем нанесения $NiCl_2$ и последующего конструирования Ni-*acac* [15]. Затем сорбент выдерживали в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 70 °С и после заполнения колонки кондиционировали в течение 10 ч при 160 °С в токе гелия.

ИК-спектры исходного и модифицированного хелатным слоем силикагелей получены в таблетках KBr в диапазоне от 4000 до 600 см$^{-1}$ с использованием спектрофотометра Николет-3700 (Франция). Характеристики поверхности определяли методом ртутной порометрии на приборе PoreMaster 60 GT (табл.).

Таблица. *Характеристика поверхности модифицированного силикагеля*

Силипор 075	$S_{уд}$, м^2/г	Средний объем пор, см^3/г	Средний диаметр пор, нм
Исходный	82,3	1,2	16,6
+адсорб. слой Ni-*acac*	74,2	0,8	9,4
+синтез. слой Ni-*acac*	71,6	0,9	11,4

Результаты и их обсуждение

Проведено сравнение ИК-спектров исходных веществ, адсорбированного и поверхностно-привитого слоя Ni-*acac*, спектры адсорбированного на поверхности привитого слоя этилового спирта, а также проведено вычитание спектров с целью установления межмолекулярных связей, рис. 1. Область карбонильной группы на ИК-спектрах отчетливо видна в диапазоне 1500...1800 см$^{-1}$. Спектр химически синтезированного хелата соответствует спектру адсорбированного слоя Ni-*acac* с искажениями от частичного освобождения карбонильной группы вследствие образования нековалентной связи металла с поверхностью силикагеля через гидроксильную группу. Поскольку синтез проведен на активированной HNO_3 поверхности, то количество гидроксильных групп возросло и приводит к появлению структуры 1, рис. 2.

Полосы кетонных групп зафиксировали при 1723, 1700 см$^{-1}$ для синтезированного Ni-*acac* и при 1724, 1694 см$^{-1}$ для адсорбированного комплекса. Присутствие данного дублета является специфичным для β-дикетонатов [16]. Сдвиг в область более низких частот обусловлен формированием водородных связей.

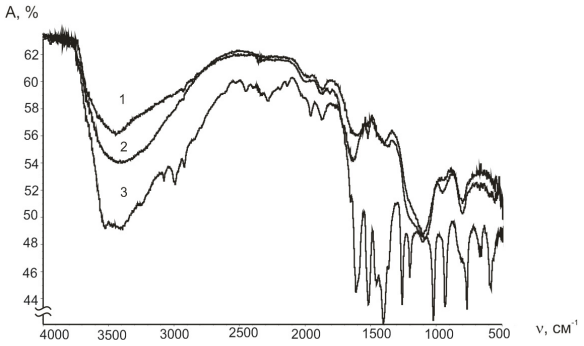

Рис. 1. *ИК-спектры слоя Ni-acac на силикагеле: 1) адсорбированный; 2) синтезированный; 3) механическая смесь*

Наличие заметной енольной полосы при 1631 $см^{-1}$ для синтезированного Ni-*acac* объясняется формированием дополнительных структур 1 по сравнению с целевой структурой 2, рис. 2.

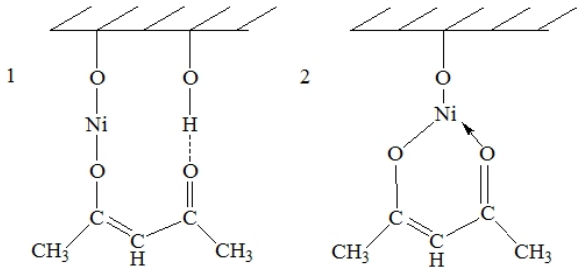

Рис. 2. *Структура поверхностного ансамбля Ni-acac: 1) дополнительная и 2) основная*

Сравнение спектроскопических и химических характеристик привитых слоев позволяет установить способ взаимодействия активных центров сорбционной поверхности с органическими веществами. Детальное изучение такого механизма позволит осуществлять синтез сорбентов с заранее заданной селективностью.

При переходе от спектра поверхностного слоя Ni-*acac* к спектру адсорбированного на его поверхности этанола EtOH наблюдается появление полос при 2000 и 1925 $см^{-1}$, отнесенных к оксиду углерода, хемосорбированного на никеле, вероятно, в виде линейной карбонильной структуры M=C=O, рис. 3. Кроме того, увеличилась интенсивность полос поглощения при 2950 и 2915 $см^{-1}$. Основываясь на относительных интенсивностях последних полос, можно предположить, что на никеле были хемосорбированы углеводородные радикалы: $M–CH_3$, $M–CH_2–CH_3$ и $M–O–CH_2–CH_3$.

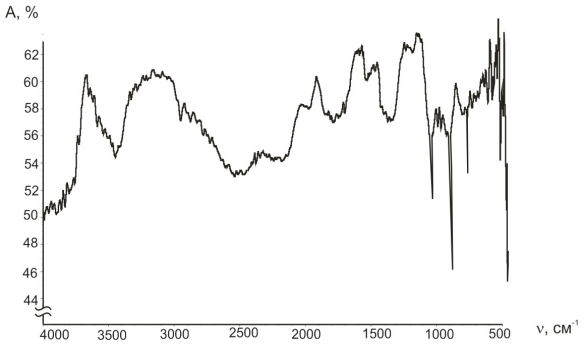

Рис. 3. *ИК-спектр после вычитания из спектра силикагеля с химически синтезированным Ni-acac и сорбированным этанолом последовательно спектров силикагеля с Ni-acac и этанола*

Спирты образуют нестабильные поверхностные соединения через координационную связь с участием свободной пары электронов адсорбата и *d*-орбиталей металла. Предполагается, что первичной реакцией на поверхности является дегидрирование спирта до альдегида. Последнее соединение затем диссоциативно адсорбируется с образованием хемосорбированной окиси углерода и углеводородных остатков, что может объяснить относительную инертность диэтилового эфира по отношению к поверхности привитого комплекса металла. Кроме того, этанол способен диссоциативно адсорбироваться на поверхности никеля, давая хемосорбированный CO [17].

Полосы поглощения CO, хемосорбированнго на никеле, должны иметь частоту 2030 и 1905 $см^{-1}$, однако, в экспериментальном спектре наблюдается смещение этих полос в область более высоких частот. Это связано с влиянием боковых метильных групп в ацетилацетонате, что уменьшает π-характер связи металл-углерод и приводит к соответствующему сдвигу.

Выводы

Методом ИК-спектроскопии проведено сравнение спектров химически синтезированного ацетилацетоната никеля и того же комплекса, нанесенного сорбцией из раствора. Сходство спектров подтверждает образование ацетилацетоната никеля методом молекулярного наслаивания. Сделаны предположения о механизме диссоциативной сорбции этанола на его поверхности, в том числе об образовании комплекса никеля с карбонильной группой и метильными фрагментами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
2. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит, 2003. – 140 с.
3. Гавриленко М.А. Использование адсорбционного слоя фталоцианина меди для вычитания спиртов в газохроматографическом анализе // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 98–101.
4. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журнал координационной химии. – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.
5. Yeh C.F., Chyueh S.D., Chen W.S. Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography // J. Chromatogr. – 1992. – V. 630. – P. 275–285.

6. Гавриленко М.А. Разделение кислородсодержащих соединений на слоях диэтилдитиокарбаматов металлов // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 4. – С. 36–41.
7. Гавриленко М.А. Использование фазового перехода диалкилдитиокарбаматов никеля для разделения замещенных бензолов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5. – № 5. – С. 690–695.
8. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 184 p.
9. Fadeev A.Y., Lisichkin G.V. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1995. – V. 99. – P. 191–213.
10. Кудрявцев Г.В., Вировец Ю.П., Лисичкин Г.В. Направленный синтез твердых веществ. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та. – 1992. – 52 с.
11. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 2. – С. 159–179.
12. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
13. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твёрдой фазе // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 3. – С. 280–283.
14. Rykowska I., Wasiak W. The synthesis and characterisation of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu(II) and Cr(III) complexes // Z. Chemia Analityczna. – 2003. – V. 48. – № 3. – P. 495–507.
15. Пат. 2314153 РФ. МПК[7] B01J 20/283. Способ получения композитного сорбента / М.А. Гавриленко, Ю.Г. Слижов. Заявлено 14.04.2006; Опубликовано 10.01.2008, Бюл. 1. – 12 с.
16. Kendall D.S., Leyden D.E., Burggraf L.W. et al. Infrared and photoacoustic spectroscopic studies of a silica-immobilized β-diketone // J. Applied spectroscopy. – 1982. – V. 36. – № 4. – P. 436–440.
17. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.

Поступила 01.04.2008 г.

УДК 541.182:546.56:536.66

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ В ТЕСТОВЫХ РЕАКЦИЯХ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.В. Микубаева, Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: see@ipc.tsc.ru

Для изучения реакционной способности нанопорошков меди, полученных электрическим взрывом проводника и механической обработкой, предложены три тестовые реакции: взаимодействие с ледяной уксусной кислотой с образованием основного ацетата меди, взаимодействие с ацетилацетоном с образованием ацтилацетоната меди и взаимодействие с тетрафенилпорфином с образованием тетрафенилпорфина меди. О реакционной способности нанопорошков меди судили по величине теплового эффекта реакции, которую определяли микрокалориметрическим методом. Показано, что реакционная способность нанопорошков меди зависит от способа и условий получения порошков: от среды, в которой происходит электрический взрыв проводника, от длительности механической обработки и типа добавки, в присутствии которой обрабатывается медный порошок.

Высокодисперсные материалы обладают избыточной по сравнению с компактными материалами энергией, поэтому их часто называют энергонасыщенными системами или средами [1, 2]. С высокой энергонасыщенностью дисперсных частиц, в частности, из-за вклада поверхностной энергии, связана очень важная особенность ультрадисперсных сред – их высокая реакционная способность.

Методы получения высокодисперсных материалов, в том числе нанопорошков (НП) металлов, можно условно разделить на физико-химические и механические [3]. К первым относятся процессы, в результате которых получение порошков сопровождается изменением химического состава исходного сырья или его агрегатного состояния, например, метод электрического взрыва проводника (ЭВП). Для механических методов характерно измельчение исходного сырья в порошок без изменения химического состава. Методом получения обусловлены размеры и морфология частиц, химический состав, физические и физико-химические свойства порошков.

Электрический взрыв проводника представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности [4, 5]. На стадии взрыва металл перегревается выше температуры плавления, при этом часть материала проволочки может испариться, а другая часть разлетается в виде жидких капель. Из первой фазы за счет процесса конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малого размера. Таким образом, частицы формируются как за счет конденсации (более мелкие частицы), так и за счет диспергирования (более крупные частицы). Соотношение этих компонент зависит от характера разрушения проводника, которое определяется процессом введе-