



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:544.723.23

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11570

Адсорбционные свойства поверхностно-слоистого адсорбента на основе широкопористого SiO₂ и металл-органического каркасного полимера MIL-100(Cr) по отношению к летучим органическим соединениям разных классов

Кирилл Александрович Копытин[✉], Юлия Вячеславовна Мартина, Михаил Юрьевич Парийчук, Людмила Артемовна Онучак

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия, kirko87@inbox.ru[✉]

Аннотация. С использованием метода обращенной газовой хроматографии проведено исследование адсорбционных и селективных свойств композиционного поверхностно-слоистого адсорбента SiO₂/MIL-100(Cr). Композит получали на основе диоксида кремния и MIL-100(Cr) – бензол-1,3,5-трикарбоксилата Cr(III), представляющего собой мезопористый металл-органический полимерный каркас (МОКП). Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определены текстурные характеристики исходного MIL-100(Cr) и композита с ним. Установлено резкое снижение удельной площади поверхности композита по сравнению с синтезированным МОКП, объясняющееся небольшим массовым содержанием последнего (15 %) относительно кремнеземного носителя. На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции различных углеводов и хлорпроизводных метана на поверхностно-слоистом адсорбенте. Анализ удельных удерживаемых объемов и термодинамических характеристик адсорбции позволяет сделать вывод, что композиционный адсорбент проявляет смешанный механизм адсорбции. В зависимости от природы адсорбата, формы и размеров его молекулы проявляются различные типы межмолекулярных взаимодействий, а также наблюдается ситовый эффект. На примере циклогексана продемонстрирована возможность прохождения его молекул только в поры одного типа каркаса из-за несоответствия размерам окна поры. Предложено рассматривать взаимодействие молекул адсорбатов с пористой структурой MIL-100(Cr) в рамках комплексообразования «гость-хозяин» по аналогии с макроциклическими соединениями. Поверхностно-слоистый адсорбент SiO₂/MIL-100(Cr) проявил селективные свойства по отношению к изомерным алканам и аренам. Фактор разделения для изомерных октанов при 160°C составил 1.4 для пары 2,3,4-триметилпентан/2,2,4-триметилпентан и 1.5 для пары 2,3-диметилгексан/2,2,4-триметилпентан. В случае изомеров ксилола наибольшее значение фактора разделения наблюдалось для о- и м-ксилолов ($\alpha_{o/m} = 1.2$).

Ключевые слова: металл-органический каркасный полимер, газовая хроматография, поверхностно-слоистые адсорбенты, термодинамические характеристики адсорбции, разделение изомеров, комплексы «гость-хозяин».

Для цитирования: Копытин К.А., Мартина Ю.В., Парийчук М.Ю., Онучак Л.А. Адсорбционные свойства поверхностно-слоистого адсорбента на основе широкопористого SiO₂ и металл-органического каркасного полимера MIL-100(Cr) по отношению к летучим органическим соединениям разных классов // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 4. С. 620-629.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11570>



Original article

Adsorption properties of a surface-layer adsorbent based on wide-pore SiO₂ and metal-organic framework polymer MIL-100(Cr) in relation to volatile organic compounds of different classes

Kirill A. Kopytin[✉], Yulia V. Martina,
Mikhail Yu. Pariychuk, Ludmila A. Onuchak

Samara National Research University, Samara, Russia, kirko87@inbox.ru[✉]

Abstract. The study of the adsorption and selective properties of the composite surface-layer adsorbent SiO₂/MIL-100(Cr) was performed using the inverse gas chromatography method. The composite was prepared on the basis of silicon dioxide and MIL-100(Cr) – benzene-1,3,5-tricarboxylate Cr(III), which is a mesoporous metal-organic coordination polymer (MOCP). The textural characteristics of the original MIL-100(Cr) and the composite with it were determined using the method of low-temperature nitrogen adsorption/desorption. A sharp decrease in the specific surface area of the composite compared to the synthesized MOCP was established, which is explained by the low mass content of the latter (15 %) relative to the silica support. Based on experimental data, the thermodynamic characteristics of the adsorption of various hydrocarbons and chlorinated methane derivatives on a surface-layer adsorbent were calculated. An analysis of the specific retention volumes and thermodynamic characteristics of adsorption demonstrated that the composite adsorbent exhibits a mixed adsorption mechanism. Depending on the nature of the adsorbate and the shape and size of its molecule, various types of intermolecular interactions appear, and a sieve effect was also observed. Using cyclohexane as an example, the possibility of the passage of its molecules only into the pores of one type of framework due to the discrepancy between the dimensions of the pore window was demonstrated. It is proposed to consider the interaction of adsorbate molecules with the porous structure of MIL-100(Cr) in the framework of “guest-host” complex formation by analogy with macrocyclic compounds. Surface layer adsorbent SiO₂/MIL-100(Cr) exhibited selective properties towards isomeric alkanes and arenes. Separation factor for isomeric octanes at 160 °C was 1.4 for the 2,3,4-trimethylpentane/2,2,4-trimethylpentane pair and 1.5 for the 2,3-dimethylhexane/2,2,4-trimethylpentane pair. In the case of xylene isomers, the highest separation factor was observed for o- and m-xylenes ($\alpha_{o/m} = 1.2$).

Keywords: metal-organic coordination polymer, gas chromatography, surface-layer adsorbents, thermodynamic characteristics of adsorption, separation of isomers, “guest-host” complexes

For citation: Kopytin K.A., Martina Yu.V., Pariychuk M.Yu., Onuchak L.A. Adsorption properties of a surface-layer adsorbent based on wide-pore SiO₂ and metal-organic framework polymer MIL-100(Cr) in relation to volatile organic compounds of different classes. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. 2023. 23(4): 620-629.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11570>

Введение

Получение и исследование новых материалов на основе самоорганизующихся систем является одним из передовых направлений современной химии и материаловедения [1-4]. К ним можно отнести монослои [5, 6], пленки [7, 8] и различные каркасные структуры [9-11]. Использование хиральных макроциклических соединений, обеспечивающих распознавание на молекулярном уровне, и металл-органических каркасных полимеров, имеющих разнообразную пористую структуру, позволяет получать материалы для раз-

личных отраслей науки и техники – сорбционных технологий, катализа, медицины, сенсорных технологий и т.д. Подобные структуры склонны к проявлению комплексообразования по типу «гость-хозяин» с соединениям различной природы [12]. Основная идея использования макроциклических соединений заключается в придании сорбентам изомер-селективных и энантиоселективных свойств за счет образования комплексов включения [13]. В свою очередь, металл-органические каркасные полимеры являются новым классом микро- и мезопористых материалов, обладающих большим

разнообразием структур и геометрии каналов и пор, что позволяет им находить широкое применение в сорбционных технологиях, мембранных технологиях, катализе и медицине [11, 14]. Для металл-органических каркасов проявляется поведение, свойственное для цеолитов – ситовый эффект, а также возможность образования комплексов включения, как и в случае макроциклических соединений. Одним из перспективных направлений использования металл-органических каркасов является разделение изомерных углеводородов [9, 15].

Целью исследования являлось получение поверхностно-слоистого адсорбента $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и определение его адсорбционных и селективных свойств газохроматографическим методом.

Экспериментальная часть

Для получения композиционного поверхностно-слоистого адсорбента в работе использовали бензо-1,3,5-трикарбоксилат хрома – металл-органический каркас MIL-100(Cr). Образец МОКП был синтезирован в лаборатории Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению при Самарском государственном техническом университете под руководством профессора Блатова В.А. Подтверждение структуры полученного образца было проведено с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker), уточнение дифрактограмм проводилось с помощью программного пакета TOPAS 4.2. Текстуальные характеристики синтезированного MIL-100(Cr) и полученного поверхностно-слоистого адсорбента определялись с помощью анализатора Quantachrome Autosorb-1.

В качестве основы для композиционного поверхностно-слоистого адсорбента ($\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$) использовали широкопористый ($d \sim 5$ мкм) кремнеземный твердый носитель Chromosorb W-NAW ($s_{уд} = 1 \div 3.5$ м²/г) зернением 60/100 меш,

на который из суспензии наносили частицы MIL-100(Cr). Исходный МОКП взвешивали и навеску диспергировали в хлороформе с помощью ультразвука (44 кГц) в течение 10 мин. После этого полученную суспензию приливали к навеске твердого носителя. Затем на роторном испарителе отгоняли хлороформ, а полученную сухую массу встряхивали в течение 3 часов на виброустановке. Подобный подход позволяет равномерно заполнить широкие поры частиц носителя мелкодисперсными кристаллитами МОКП и препятствует получению их механической смеси. В полученном композиционном адсорбенте массовая доля MIL-100(Cr) составила 15 % от массы носителя. Готовым адсорбентом наполняли стеклянную колонку длиной 1 м и диаметром 3 мм. Масса композиционного адсорбента в колонке составила 1.7594 г. Приготовленную колонку кондиционировали в токе азота в течение 5 ч при программировании температуры до 200°C для активации MIL-100(Cr) (удаление возможных следов хлороформа, воды и остатков тримезиновой кислоты, находящихся в пористой структуре МОКП).

Хроматографический эксперимент проводили с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Объемную скорость газа-носителя определяли по известному методу [16]. В качестве сорбатов были выбраны органические вещества, относящиеся к линейным и разветвленным алканам, циклоалканам, алкенам, ароматическим соединениям – производным бензола, хлорпроизводным метана. Все выбранные вещества имели квалификацию х.ч.

В системе постоянного объема термодинамические характеристики адсорбции – изменение внутренней энергии (теплоту адсорбции) $-\Delta\bar{U}_1^0 = \bar{q}_{dif,1}$ и величину, пропорциональную изменению эн-

тропии ΔS^* , – рассчитывали из температурных зависимостей удельных объемов удерживания V_g^T согласно уравнению:

$$\ln V_g^T = \frac{-\Delta \bar{U}_1^0}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}.$$

Обсуждение результатов

Анализ литературных [17-19] и экспериментальных данных позволяет отнести MIL-100(Cr) к мезопористым цеолитоподобным структурам, причем мезопоры представлены двумя типами сообщающихся полостей – диаметром $\sim 25 \text{ \AA}$ с пятиугольными окнами размером $4.8 \times 5.8 \text{ \AA}$ и диаметром $\sim 29 \text{ \AA}$ с шестиугольными окнами $8.6 \times 8.6 \text{ \AA}$ (рис. 1). Удельная площадь поверхности для синтезированного MIL-100(Cr) составила $2184 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ), что близко к результатам, полученным другими научными группами ($\sim 2000 \text{ м}^2/\text{г}$). У поверхностно-слоистого адсорбента $\text{SiO}_2/\text{MIL-100(Cr)}$ величина удельной площади поверхности много меньше ($55 \text{ м}^2/\text{г}$) в сравнении с МОКП, что обуславливается бóльшим массовым содержанием широкопористого кремнеземного носителя с небольшими значениями порового объема и удельной площади поверхности в готовом композите. При нанесении микрокристаллитов МОКП возможно агрегирование частиц и адгезионное их закрепление в плохо продуваемых труднодоступных участках порового пространства твердого носителя, что должно затруднять диффузию молекул сорбата внутрь таких участков. Следствием этого может являться несоответствие ожидаемой и измеренной величины удельной поверхности у полученного композита $\text{SiO}_2/\text{MIL-100(Cr)}$. Кроме того, само понятие поверхности для сетчатых и

каркасных структур является весьма условным, что также затрудняет однозначную интерпретацию сравнения исходного МОКП и композита с ним.

Рассчитанные по результатам газохроматографического эксперимента термодинамические характеристики адсорбции паров органических соединений и характеристики удерживания на поверхностно-слоистом адсорбенте $\text{SiO}_2/\text{MIL-100(Cr)}$ представлены в таблице 1.

Анализ табл. 1 и рис. 2, на котором приведены температурные зависимости $\ln V_g^T$ для углеводородов различного строения с шестью атомами углерода, указывает на сильную зависимость удерживания адсорбатов на адсорбенте $\text{SiO}_2/\text{MIL-100(Cr)}$ от структуры и электронного строения их молекул. В данном случае при температурах ниже $180-190 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается рост удерживания в ряду циклогексан – н-гексан – бензол – гексен-1, а при температурах выше указанной происходит инверсия выхода для н-гексана и бензола. Из рассмотренных четырех углеводородов наибольшие наклоны температурных зависимостей, свидетельствующих о бóльшем вкладе величины теплоты адсорбции в удерживание, наблюдаются для бензола, имеющего π -электронную систему, и гексена-1, обладающего помимо кратной связи небольшим дипольным моментом (0.25 D). Эти факторы позволяют реализоваться дополнительным межмолекулярным взаимодействиям кроме дисперсионного притяжения – π - π - и ориентационному взаимодействиям. При этом следует указать, что при близких линейных размерах молекул бензола и циклогексана, составляющих $\sim 5 \text{ \AA}$ (табл. 1), объем последней больше,

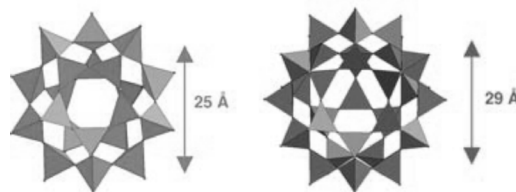


Рис. 1. Строение и характер мезопор в структуре MIL-100(Cr) [16]
Fig. 1. Structure and nature of mesopores in the structure of MIL-100(Cr) [16]

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции исследованных веществ на композиционном поверхностно-слоистом адсорбенте SiO₂/MIL-100(Cr)

Table 1. Thermodynamic characteristics of adsorption of the studied substances on composite surface-layer adsorbent SiO₂/MIL-100(Cr)

№	Вещество	l, Å	V _g , Å ³	μ, D	V _g ^T , см ³ /г		-ΔŪ ⁰ , кДж/моль	-ΔS*, Дж/(моль·К)
					160 °С	200 °С		
1	Пентан	6.81	106.5	0.00	35.74	15.09	36.7±0.7	55.1±1.6
2	Гексан	8.09	124.8	0.00	135.1	50.29	42.1±1.1	56.4±2.5
3	Гептан	9.33	143.1	0.00	419.4	129.9	49.9±1.9	65.0±4.1
4	Октан	10.60	161.4	0.00	1289	337.7	57.1±2.4	72.3±5.1
5	Нонан	11.87	179.7	0.00	3912	876.5	63.7±2.6	78.3±5.7
6	2,2,4-Триметилпентан	6.81	160.2	0.00	614.2	181.0	52.1±2.4	66.8±5.1
7	2,3,4-Триметилпентан	6.88	160.2	0.00	858.0	238.3	54.6±0.5	69.9±1.0
8	2,3-Диметилгексан	8.11	160.1	0.00	933.5	259.8	54.5±0.6	68.9±1.4
9	Циклогексан	4.98	111.5	0.00	88.21	33.84	40.8±1.1	57.0±2.5
10	Гексен-1	8.05	120.6	0.25	340.2	104.5	50.3±3.9	67.7±8.1
11	Гептен-1	9.29	138.9	0.25	765.5	210.9	54.9±5.4	71.6±10.5
12	Бензол	4.97	99.17	0	154.0	49.04	48.7±1.3	70.7±2.9
13	Толуол	5.86	117.1	0.26	512.2	144.1	54.0±2.1	72.8±4.6
14	Этилбензол	7.03	135.4	0.33	1516	369.9	60.1±2.1	77.8±4.7
15	o-Ксилол	5.86	135.3	0.46	2298	490.7	65.8±3.1	87.5±6.7
16	m-Ксилол	5.85	135.6	0.26	1866	432.9	62.2±2.0	81.1±4.3
17	n-Ксилол	6.82	135.2	0	2024	454.7	63.6±1.6	83.6±3.4
18	Дихлорметан	2.84	60.90	1.36	93.12	30.10	48.1±2.7	73.4±6.0
19	Трихлорметан	2.85	74.86	1.02	222.5	70.15	49.2±0.4	68.6±0.9
20	Тетрахлорметан	2.85	89.06	0.00	253.0	89.09	44.5±1.8	56.6±4.0

что, по-видимому, препятствует ее прохождению через пятиугольные окна первого типа мезопор каркаса MIL-100(Cr). Для гексана и гексена-1, поперечный линейный размер которых оценивается ~1.8 Å, напротив, возможно движение через оба типа пор. Таким образом, на примере этих соединений можно наблюдать ситовый эффект для композита SiO₂/MIL-100(Cr).

При практически одинаковых геометрических параметрах и поляризуемости линейных алканов и алкенов (гексан, гептан и гексен, гептен, соответственно) у последних величины удельных удерживаемых объемов и термодинамические характеристики выше, что связано с перераспределением электронной плотности в их молекулах из-за наличия sp²-гибридизованных атомов углерода. Это

приводит к более сильным связям С-Н-О между атомами кислорода каркаса и алкильными группами непредельных соединений. Такое поведение в удерживании алканов и алкенов на композиционном адсорбенте с МОКП MIL-100(Cr) характеризует его как специфический адсорбент типа II по классификации А.В. Киселева [20].

На полученном композиционном адсорбенте обнаруживается экспоненциальный рост удельных объемов удерживания в гомологических рядах n-алканов и аренов (таблица 1, рис. 3), что указывает на усиление дисперсионного притяжения с ростом поляризуемости и удлинением молекулы на каждое метиленовое звено. Разветвление линейной молекулы алкана при сохранении объема приводит

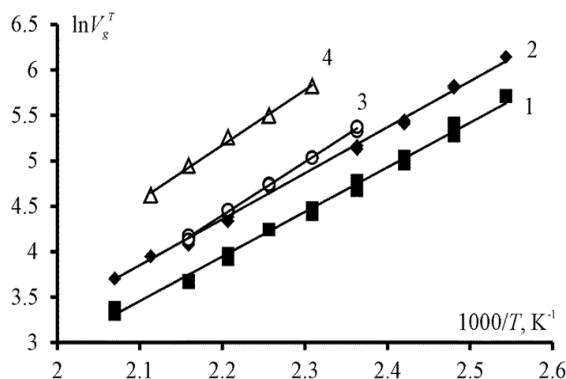


Рис. 2. Зависимости логарифма удельного объема удерживания от обратной температуры для соединений с шестью атомами углерода, 1 – циклогексан, 2 – н-гексан, 3 – бензол, 4 – гексен-1

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the specific retention volume on the inverse temperature for compounds with six carbon atoms, 1 – cyclohexane, 2 – n-hexane, 3 – benzene, 4 – hexene-1

к снижению удерживания, что наблюдается на примере изомеров октана (рис. 3, точки 6, 7 и 8). При этом фактор разделения для пары триметилзамещенных пентанов при 160 °С составляет 1.4, а для пары 2,3-диметилгексан/2,2,4-триметилпентан – 1.5 при той же температуре. Такой характер сорбции изомеров октана, по-видимому, связан с соответствием геометрических параметров и формы их молекул размерам окон порового пространства каркаса.

При всех исследованных температурах удерживание ксилолов увеличивается в ряду м-ксилол – п-ксилол – о-ксилол (таблица 1, рис. 3), как и в случае жидкокристаллических сорбентов [21]. Причем, если в случае последних о-изомер удерживается сильнее за счет диполь-дипольного взаимодействия, а м- и п- изомеры, обладая близкими значениями давления насыщенного пара, разделяются из-за лучшего соответствия анизометричных молекул 1,4-диметилбензола упорядоченной структуре жидкокристаллического модификатора, то для каркаса MIL-100(Cr) основное значение имеет строение и форма молекул адсорбата, не препятствующие прохождению

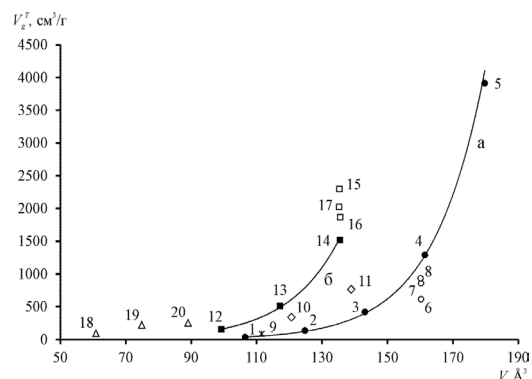


Рис. 3. Влияние объема молекул адсорбатов на удельные удерживаемые объемы, линия (а) – н-алканы, линия (б) – гомологи бензола, нумерация соответствует табл. 1

Fig. 3. The influence of the volume of adsorbate molecules on the specific retention volumes, line (a) - n-alkanes, line (b) - benzene homologues, numbering corresponds to Table 1

сквозь окна пор, и, обеспечивающие максимальное число контактов «адсорбат – органический лиганд». Значения фактора разделения при 160 °С составили для п- и м-ксилолов $\alpha_{п/м}=1.09$, для о- и м-ксилолов $\alpha_{о/м}=1.2$. С ростом температуры структурная селективность композиционного адсорбента падает.

Для хлорпроизводных метана рост удельных объемов удерживания согласуется с увеличением поляризуемости молекул, поэтому сильнее всего удерживается тетрахлорметан. Вместе с тем, как следует из табл. 1, для полярных хлороформа и хлористого метилена наблюдаются наибольшие (абсолютные) значения величин $-\Delta\bar{U}^0$ и $-\Delta S^*$ в сравнении с неполярным тетрахлорметаном, что связано с проявлением диполь-дипольного взаимодействия с каркасом МОКП, а в случае трихлорметана и с возможностью образования водородных связей с кислородом карбоксильных групп. В целом для ди- и три- хлорзамещенного метана при сравнительно небольших значениях $-\Delta\bar{U}^0$ наблюдаются сопоставимые с более объемными и крупными молекулами величины $-\Delta S^*$.

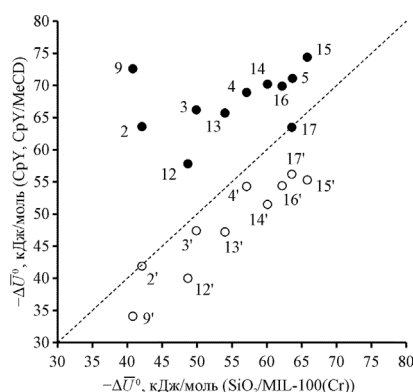


Рис. 4. Диаграмма, характеризующая различие величин $-\Delta\bar{U}^0$ углеводородов на адсорбенте $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и адсорбентах CpY (белые точки) и CpY/MeCD (черные точки), нумерация соответствует табл. 1

Fig. 4. Diagram characterizing the difference in quantities of $-\Delta\bar{U}^0$ hydrocarbons on the adsorbent $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ and adsorbents CpY (white dots) and CpY/MeCD (black dots), numbering corresponds to Table 1

Анализ полученных данных по удерживанию и термодинамическим характеристикам адсорбции для исследованных веществ на поверхностно-слоистом адсорбенте $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ указывает на смешанный механизм удерживания, связанный с адсорбцией и с проявлением размерных эффектов. Сравнение величин изменения внутренней энергии при адсорбции ряда углеводородов на изученном адсорбенте с аналогом графитированной термической сажи Carborack Y (CpY) и с системой «Carborack Y с мономолекулярным слоем перметилированного β -циклодекстрина» (CpY/MeCD) [22] указывает на схожесть механизма удерживания с комплексообразованием по типу «гость-хозяин», где в качестве хозяина можно рассматривать полости каркаса (рис. 4).

Из диаграммы следует, что для линейных алканов C6-C9 (точки 2-5), взаимодействие которых с любыми адсорбентами сводится практически только к дисперсионному притяжению (группа А по классификации А.В. Киселева), с удлинением скелета молекулы разница между энергией взаимодействия с $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и CpY/MeCD , проявляющего выраженную способность к образованию комплексов включения, уменьшается. В свою очередь для пары адсорбентов

$\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и CpY разность незначительно, но увеличивается. Поскольку с увеличением числа атомов углерода в молекуле n-алканов увеличивается ее длина и объем, то это приводит к большему соответствию ее размеров с размерами пор каркаса $\text{MIL-100}(\text{Cr})$, что проявляется и в случае макроциклических полостей перметилированного циклодекстрина. Учитывая, что поверхность CpY за счет высокой плотности атомов углерода и их малого радиуса проявляет сильные специфические взаимодействия, следовало бы ожидать на этом адсорбенте для углеводородов значений величины $-\Delta\bar{U}^0$ больших (по абсолютному значению), чем на $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и CpY/MeCD , однако это не так. У всех углеводородов изменение внутренней энергии при адсорбции или теплоты адсорбции на CpY меньше, чем на $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и CpY/MeCD . Исключением является н-гексан, имеющий с учетом погрешности одинаковые значения $-\Delta\bar{U}^0$ на адсорбентах $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ и CpY . Следует указать на особенности поведения циклогексана (точка 9) на рассмотренных сорбентах. Так, на плоской поверхности CpY его неплоские молекулы адсорбируются слабо, в то время как на адсорбенте с метилированным циклодекстрином образуются прочные комплексы включения за



счет соответствия формы и объема циклической молекулы макроциклической полости. В случае поверхностно-слоистого адсорбента с МОКП, как отмечалось выше, для конформационно мало подвижной молекулы циклогексана в каркасе, по-видимому, доступны только поры одного типа с окном большого размера. Малая доступность порового пространства каркаса привела к малой энергии адсорбции циклогексана на $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$.

Заключение

Проведенное исследование показало, что композиционный поверхностно-слоистый адсорбент $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ является специфическим, он чувствителен к размерам молекул сорбатов и их электронному строению, вследствие чего про-

являет селективные свойства как по отношению к изомерам алканов, так и аренов, что указывает на потенциал его использования для разделения подобных соединений. Впервые проведенное сопоставление теплот адсорбции углеводородов на $\text{SiO}_2/\text{MIL-100}(\text{Cr})$ с классическим углеродным адсорбентом (СрУ) и адсорбентом с выраженной комплексообразующей способностью (СрУ/MeCD) указывает на возможность образования аналогов комплексов включения по типу «гость-хозяин» в случае МОКП.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Maselko J., Self-organization as a new method for synthesizing smart and structured materials, *Materials Science and Engineering: C*, 1996; 4(3): 199-204. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(96\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(96)00146-4)
2. Drain C.M., Self-organization of self-assembled photonic materials into functional devices: Photo-switched conductors, *PNAS*, 2002; 99(8): 5178-5182. <https://doi.org/10.1073/pnas.062635099>
3. Hosono N., Kitagawa S., Modular Design of Porous Soft Materials via Self-Organization of Metal-Organic Cages, *Acc. Chem. Res.*, 2018; 51(10): 2437-2446. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00361>
4. Wang J., Huang M.J., Baker-Sediako R.D., Kapral R., Aranson I.S., Forces that control self-organization of chemically-propelled Janus tori, *Commun. Phys.*, 2022; 5(176). <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00953-9>
5. Kato H., Noh J., Hara M., Kawai M., An HREELS Study of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys.*

Chem. C, 2002; 106(37): 9655-9658. <https://doi.org/10.1021/jp020968c>

6. Onuchak L.A., Lapshin S.V., Kudryashov S.Yu., Akopova O.B., Adsorption and selective retention of organic compounds by graphitized thermal black modified with a nematic crown ether, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2005; 79(5): 817-819

7. Innocenzi P., Mesoporous ordered films via self-assembly: trends and perspectives, *Chem. Sci.*, 2022; 13: 13264-13279. <https://doi.org/10.1039/D2SC04828K>.

8. Babutan I., Todor-Boer O., Atanase L.I., Vulpoi A., Botiz I., Self-Assembly of Block Copolymers in Thin Films Swollen-Rich in Solvent Vapors, *Polymers*, 2023; 15(8): 1900. <https://doi.org/10.3390/polym15081900>

9. Kotova A.A., Thiebaut D., Vial J., Tissot A., Serre C., Metal-organic frameworks as stationary phases for chromatography and solid phase extraction: A review, *Coord. Chem. Rev.*, 2022; 455: 214364. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214364>

10. Tian Y., Zhu G., Porous Aromatic Frameworks (PAFs), *Chem. Rev.*, 2020; 120(16): 8934-8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>



11. Freund R., Zaremba O., Arnauts G., Ameloot R., Skorupskii G., Dincă M., Bavykina A., Gascon J., Ejsmont A., Gościańska J., Kalmutzki M., Lächelt U., Ploetz E., Diercks C., Wuttke S., The Current Status of MOF and COF Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021; <https://doi.org/10.1002/anie.202106259>
12. Dodziuk H. Cyclodextrins and their complexes. Weinheim, Wiley-VCH, 2006, 507 p.
13. Cserhati T., Forgacs E. Cyclodextrins in chromatography. Cambridge, RSC, 2003, 158 p.
14. Yusuf V.F., Malek N.I., Kailasa S.K., Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, *ACS Omega*, 2022; 7(49): 44507-44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>
15. Onuchak L.A., Kopytin K.A., Kuraeva Y.G., Pariichuk M.Yu., Martina Y.V., Vinogradov N.A., Alexandrov E.V. Adsorption properties and gas chromatographic application of a composite surface-layer sorbent with Terephthalic acid-based metal-organic framework, *J. Chromatogr. A*, 2022; 1679: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463373>.
16. Kudryashov S.Yu., Arutyunov Yu.I., Onuchak L.A., New methods for determining the volumetric flow rate in the column and the retention time of the unretained substance in gas chromatography, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2007; 81(1) 102-107.
17. Férey G., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Surble S., Dutour J., Margiolaki I., A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004; 43: 6296-6301. <https://doi.org/10.1002/anie.200460592>
18. Chen M.-L., Zhou S.-Y., Xu Z., Ding L., Cheng Y.-H., Metal-Organic Frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for Aromatic Amines Adsorption from Aqueous Solutions, *Molecules*, 2019; 24: 3718. <https://doi.org/10.3390/molecules24203718>
19. Zhong G., Liu D., Zhang J., Applications of Porous Metal-Organic Framework MIL-100(M=Cr,Fe,Sc,Al,V), *Cryst. Growth Des.*, 2018; 18: 12 7730-7744. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01353>
20. Kiselev A.V. Mezhmolekuljarnye vzaimodejstviya v adsorbicii i hromatografii. M., Vyssh. shk., 1986, 360 p. (In Russ.)
21. Tugareva D.A., Onuchak L.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Sorbtsionnoe pereraspredelenie uglevodородов i spirtov v sisteme gaz – supramolekulyarnyi zhidkii kristall 4-(2-gidroksietoksi)-4'-tsianoazoksibenzol, *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie*, 2015; 15(1): 81-90. (In Russ.)
22. Kudryashov S.Yu., Kopytin K.A., Pavlov M.Yu., Onuchak L.A., Kuraeva Yu.G., Adsorption of organic vapors on the carbopack y carbon adsorbent modified with heptakis-(2,3,6-tri-O-methyl)- β -cyclodextrin, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2010; 84(3): 495-502.

Информация об авторах / Information about the authors

К.А. Копытин – к.х.н., доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
Ю.В. Мартина – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

K.A. Kopytin – Ph. D (chemistry), assistant professor of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara University, Samara, Russia

Yu.V. Martina – postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara University, Samara, Russia



М.Ю. Парийчук – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
Л.А. Онучак – д.х.н., профессор, зав.кафедрой физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

M.Yu. Pariychuk – postgraduate student of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara University, Samara, Russia

L.A. Onuchak – Dr. Sci. (Chemistry), prof., Head of the Department of Physical Chemistry and Chromatography Samara University, Samara, Russia

Статья поступила в редакцию 25.04.2023; одобрена после рецензирования 23.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.

The article was submitted 25.04.2023; approved after reviewing 23.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.