



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11707

Адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия

Евгения Андреевна ПахнUTOва^{1✉}, Юрий Геннадьевич Слижов²

Томский государственный университет, Томск, Россия, pakhnutovae@mail.ru[✉]

Аннотация. Материалы на основе кремнезёмов находят широкое применение в процессах концентрирования и разделения различных органических веществ. Успешное использование SiO₂ 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. Для решения конкретных задач хроматографии необходимо получать новые адсорбенты с закрепленными функциональными группами, слоями или элементами, путем варьирования которых меняется число и типы адсорбционных центров исходной поверхности. В качестве перспективных модифицирующих добавок, представляющих особый интерес, применяют хелатные комплексы переходных металлов, в том числе нанесенных в виде адсорбционных слоев. В данной работе изучен физико-химическими методами SiO₂ на основе Силохрома С-80, модифицированный ализарином алюминия. Термогравиметрией установлено, что ализаринат алюминия устойчив до 270°C. С помощью адсорбционной порометрии показано, что модифицирование кремнезема приводит к снижению средних диаметров и суммарных объемов пор, площадей удельной поверхности от 84 до 79 м²/г. Методами ИК и КР-спектроскопии доказано закрепление хелатов на поверхности Силохрома.

Газохроматографическим методом изучены процессы адсорбции органических соединений (n-алканов, нитрометана, гептена-1, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов), способных к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Модифицирование кремнезема ализаринсодержащим комплексом способствует изменению констант Генри адсорбции, вкладов специфических взаимодействий в теплоту адсорбции. При этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{dif,1(снен)}$ характерны для органических соединений, склонных к донорно-акцепторному и π -комплексобразованию.

Согласно анализу компенсационных термодинамических зависимостей $\bar{q}_{dif,1} - \Delta \bar{S}_{1,c}^S$ показано, что энтропия является определяющим термодинамическим параметром при адсорбции тестовых соединений на поверхности исследуемых хроматографических материалов.

Ключевые слова: газовая хроматография, ализарин, кремнезём, Силохром С-80, ализаринат алюминия.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект №0721-2020-0037).

Для цитирования: ПахнUTOва Е.А., Слижов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 800-810. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11707>

Original article

Adsorption properties of the surface of Silochrome S-80 modified with aluminium alizarinate

Evgenia A. Pakhnutova[✉], Yuri G. Slizhov

Tomsk State University, Tomsk, Russia, pakhnutovae@mail.ru[✉]

Abstract. Silica-based materials are widely used in the processes of concentration and separation of various organic substances. Successful use of SiO₂ is due to its chemical resistance, thermal stability, the nature and



distribution of functional groups on the surface, as well as the possibility of creating materials based on it with certain textural characteristics, which are regulated by synthesis conditions and surface modification. For the solution of specific problems of chromatography, it is necessary to obtain new adsorbents with fixed functional groups, layers or elements, by varying which the number and types of adsorption centres of the original surface change. Chelate complexes of transition metals, including those deposited in the form of adsorption layers, are used as promising modifying additives of particular interest. In this work, SiO₂ based on Silochrome S-80, modified with aluminium alizarinate was studied by physicochemical method. Using thermogravimetry it was established that aluminium alizarinate is stable up to 270 °C. Using adsorption porosimetry, it was shown that modification of silica leads to a decrease in the average diameters and total volumes of pores, and specific surface areas from 84 to 79 m²/g. Using IR and Raman spectroscopy, the fixation of chelates on the surface of Silochrome was proven.

The gas chromatographic method was used to study the adsorption processes of organic compounds (n-alkanes, nitromethane, heptene-1, aromatic hydrocarbons, ketones and alcohols) capable of various types of intermolecular interactions. The modification of silica with an alizarin-containing complex contributes to a change in the Henry adsorption constants and the contributions of specific interactions to the heat of adsorption. In this case, the highest values of $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{special})}$ are characteristic of organic compounds prone to donor-acceptor and π -complex formation.

According to the analysis of compensation thermodynamic dependencies $\bar{q}_{\text{dif},1} - \Delta \bar{S}_{1,c}^S$ it was shown that entropy is the determining thermodynamic parameter during the adsorption of test compounds on the surface of the studied chromatographic materials.

Keywords: gas chromatography, alizarin, silica, Silochrome S-80, aluminium alizarinate.

Acknowledgments: the work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. 0721-2020-0037).

For citation: Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. Adsorption properties of the surface of Silochrome S-80 modified with aluminium alizarinate. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 800-810. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11707>

Введение

Широкое практическое применение кремнезёмов и их модифицированных форм в различных областях научных исследований стало причиной огромного числа работ при изучении поверхностных свойств этих материалов с применением современных физико-химических методов, в числе которых газовая хроматография [1]. Материалы, полученные на основе диоксида кремния SiO₂, отличающегося высокой степенью химической чистоты, обеспечивающей их низкую каталитическую активность, термоустойчивость, развитую поверхность, используются в качестве высокоэффективных адсорбентов в аналитических целях при решении многочисленных задач по селективному разделению разнообразных смесей органических соединений и сорбционного концентрирования микропримесей [2-6].

В настоящее время среди значительного количества модифицирующих добавок, применяемых для улучшения хроматографического разделения различных

классов органических веществ [7-9], особый интерес представляют комбинированные фазы хелатов металлов, нанесённых на поверхность SiO₂ в качестве адсорбционных слоёв [2,6]. Варьируя типы и количество адсорбционных центров на поверхности кремнезёмов, целенаправленно синтезируют хроматографические сорбенты с заданными кислотно-основными, физико-химическими и хроматографическими свойствами [10].

Ализаринаты металлов являются хорошо изученными с использованием современных методов анализа (масс-спектрометрия, ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, УФ-спектрофотометрия, ЯМР-спектроскопия, ТСХ, газовая хроматография) комплексными соединениями [11, 12] и применяются в качестве добавок для получения органо-неорганических гибридных пигментов [13], для модифицирования оксидов алюминия, цинка, циркония [14], создания мезопористых плёнок на основе оксидов металлов [15].

Цель данной работы – получение нового сорбента на основе Силохрома С-80,

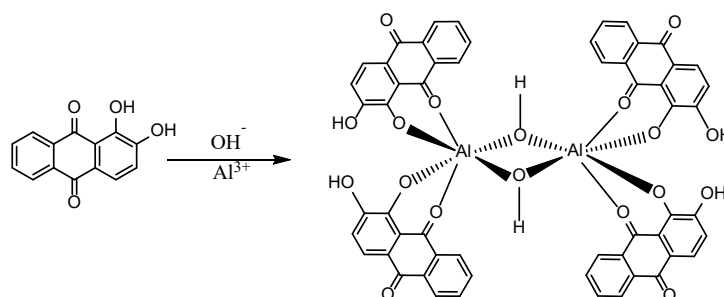


Рис. 1. Схема синтеза ализарината алюминия
Fig. 1. Scheme for the synthesis of aluminium alizarinate

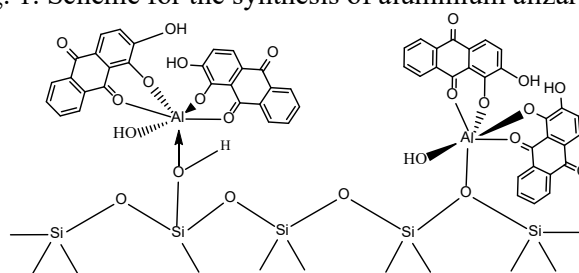


Рис. 2. Схема возможных вариантов адсорбции ализарината алюминия на поверхности Силохрома С-80

Fig. 2. Scheme of possible options for the adsorption of aluminium alizarinate on the surface of Silochrome S-80

модифицированного ализаринатом алюминия, изучение влияния хелата на полярность SiO_2 , термодинамические характеристики адсорбции органических веществ разных классов на его поверхности, а также исследование возможности применения полученного материала для селективных газохроматографических разделений многокомпонентных смесей.

Экспериментальная часть

Для получения хроматографического сорбента в качестве основы использовали мезопористый кремнезем диоксид кремния марки Силохром С-80 (фракция 0.200-0.355 мм). Модификатором поверхности С-80 был выбран ализаринат алюминия, полученный следующим образом [14]: в воде растворяли 0.005 г гексагидрата хлорида алюминия, 0.01 М раствор ализарина – в 0.025 М растворе гидроксида натрия. После смешивания в соотношении 1:3 добавляли буферный раствор (30 см³ 0.2 М NaOH и 0.2 М KH_2PO_4 в 200 см³ дистиллированной воды) для поддержания pH=7. Согласно литературным данным [13-16] реакция идет с

формированием комплексного соединения стехиометрической структуры $\text{Az}/\text{Al}^{3+} = 1:1, 2:1$: рис. 1

Синтезированный хелатный комплекс отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, с последующей сушкой при 120°C. Ализаринат алюминия наносили на поверхность SiO_2 в количестве 5% от массы С-80 из раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ методом постепенного испарения растворителя [17, 18]. Схематично модифицированную поверхность можно представить следующим образом (рис.2).

Для подтверждения структуры ализарината алюминия использовали данные ИК-, КР-спектроскопии, полученные на спектрометрах «Agilent Technologies» и «Nicolet NXR 9650» соответственно. С помощью термогравиметрическому анализа в диапазоне температур 25-1000°C и скоростью нагрева 10°C/мин («Netzsch STA 449 C») определена устойчивость полученного комплекса.

Параметры площадей удельной поверхности и пористости кремнеземов, до и после модифицирования, рассчитывали

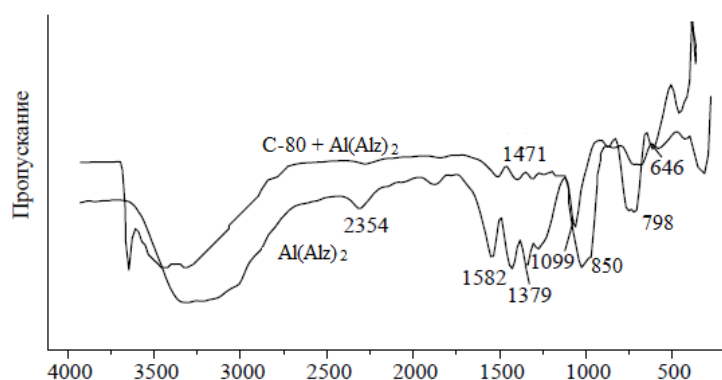


Рис. 3. ИК-спектры ализарината алюминия и модифицированного С-80
 Fig. 3. IR spectra of aluminium alizarinate and modified C-80

из изотерм низкотемпературной адсорбции азота после вакуумирования образцов сорбентов при 200°C в течение 120 минут (газо-адсорбционный анализатор «TriStar II») методом БЭТ.

Газовая хроматография была применена для изучения полярности поверхности сорбентов по методу Роршайндера и адсорбционных свойств исходного, модифицированного Силохрома С-80. Исследования осуществляли на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме при температурах от 150 до 250°C, скорость газа-носителя (гелий) – 30 см³/мин, стеклянные насадочные колонки (1.2 м×3 мм). По удерживанию метана определяли мертвое время.

Адсорбатами были выбраны органические вещества различных классов, способные к донорно-акцепторным, дисперсионным, ориентационным, π-взаимодействиям и др. дозирование которых проводили в виде паровоздушных смесей микрошприцем (0.05 мкл). Из данных хроматограмм рассчитывали удельные удерживаемые объемы (V_g), значения которых не зависели от скорости газа-носителя, что позволило считать экспериментальные условия квазиравновесными, а константы Генри адсорбции – пропорциональными V_g (стандартные состояния вещества: концентрация вещества в адсорбированном состоянии 1 мкмоль/г, в газовой фазе – 1 мкмоль/см³).

Исходя из известной линейной зависимости [18]

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

в данной работе рассчитывали термодинамические характеристики адсорбции: изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии и $\bar{q}_{dif,1} = -\bar{U}$ – дифференциальную молярную теплоту адсорбции. Погрешность эксперимента при определении $V_{g,1}$, см³/г не превышала 2%, $\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$, Дж/(моль×К) – 3 кДж/моль и 7.0 Дж/(моль×К) соответственно.

Для органических тестовых соединений вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ в общую энергию адсорбции на поверхности С-80 оценивали по разности $\bar{q}_{dif,1}$ адсорбата и неспецифически адсорбирующего нормального алкана с тем же значением полярности α [18, 19]:

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

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах ализарината алюминия и модифицированной им поверхности кремнезема (рис.3) наблюдаются полосы поглощения в области 3550-3350 см⁻¹, которые описывают внутримолекулярные водородные и π-связи, а также присутствие в изучаемых образцах молекул H₂O. Большинство характеристических

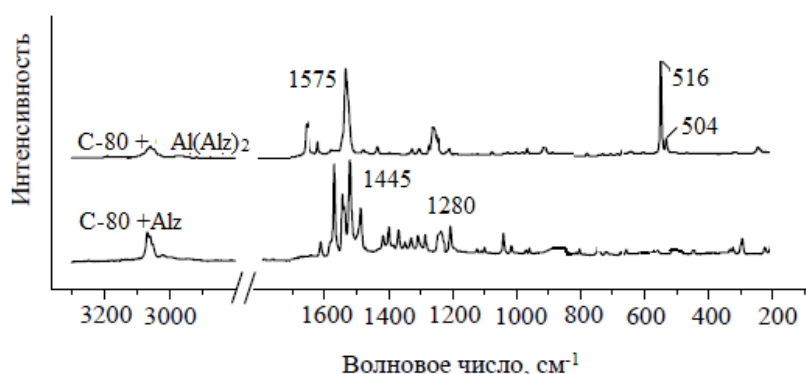


Рис. 4. КР-спектры ализарината алюминия и модифицированного C-80
 Fig. 4. Raman spectra of aluminium alizarinate and modified C-80

Таблица 1. Геометрические характеристики поверхности для исследуемых адсорбентов
 Table 1. Geometric characteristics of the surface for the studied adsorbents

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г (от-нос. по-грешность $\Delta \pm 10\%$)	Суммар-ный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	$S_{БЭТ}$	K_G	R
Силохром С-80	84	0.82	42	130	14	0.999
Силохром С-80 + али-заринат алюминия	79	0.74	35	113	11	0.999

полос поглощения представляют колеба-ния основных связей ализарина в молеку-лах хелатного комплекса. Полосы в обла-сти групповых частот: 3070-3020 см⁻¹ ха-рактеризуют валентные колебания связей $\nu(C-H)$, максимумы 1582-1471 см⁻¹ – ко-лебания кратных связей $C=C$ ализарино-вого кольца, в диапазоне «отпечатков пальцев» определяются валентные $\nu(C-O)$ – 1330 см⁻¹, в интервале 900-670 см⁻¹ – деформационные колебания $\delta(C-H)$ связей.

Основные и деформационные колеба-ния скелета кремнезема в ИК-спектрах расположены в области частот ниже 1200 см⁻¹: полоса 1099 см⁻¹ описывает ва-лентные колебания связей кремний-кис-лород $\nu(O-Si-O)$; колебание 798 см⁻¹ ха-рактерно для мостиковых связей $\nu(Si-O-Si)$; деформационные колебания $\delta(O-Si-O)$ дают максимумы в области 450-550 см⁻¹ [20].

КР-спектры ализарина и его комплек-сного соединения на поверхности SiO₂ представлены на рисунке 4. По сравне-нию с ализарином, в колебательной структуре которого высокой интенсивно-стью отмечены симметричные валентные

колебания C-H связей ароматических ко-лец в областях 1575, 1445 и 1280 см⁻¹, его комплекс представлен менее выражен-ными колебательными характеристиками по причине изменений в плоскостной симметрии хелата после контакта с по-верхностью твердого носителя [21]. Наличие связи металл-кислород подтвер-ждается появлением полосы в КР-спектре в области 516 см⁻¹ [20-21].

С помощью адсорбционной поромет-рии (табл. 1) установлено, что модифици-рование поверхности Силохрома С-80 ализарином алюминия способствует изменению геометрических характери-стик поверхности: незначительному сни-жению средних диаметров и суммарных объемов пор, $S_{уд}$ от 84 до 79 м²/г. Суже-ние пористости твердого носителя обу-словлено, по-видимому, заполнением мелких пор ализарином алюминия. Константы БЭТ и Генри адсорбции с до-статочно высокими численными значени-ями, а также близость коэффициента кор-реляции R к единице, говорят о примени-мости используемого в данной работе ме



Таблица 2. Индексы Ковача и коэффициенты хроматографической полярности тестовых соединений и их сумма для исходного Силохрома С-80 и модифицированного ализарином алюминия при 150°C

Table 2. Kovacs indices and chromatographic polarity coefficients of the test compounds and their sum for the original Silochrome S-80 and modified with aluminium alizarinate at 150°C

Адсорбент	бензол		этанол		бутанон-2		нитрометан		$\Sigma_{(X,Y,Z,U)}$
	I	X	I	Y	I	Z	I	U	
Силохром С-80	741	2.03	895	6.00	1055	11.85	828	4.76	24.64
Силохром С-80 + ализарионат алюминия	656	2.17	687	4.20	881	4.46	619	5.36	16.19

года БЭТ с изучением процессов низкотемпературной адсорбции N_2 на SiO_2 и хелатсодержащем адсорбенте [22]. По данным термогравиметрии ализарионат алюминия устойчив до 270°C.

Исследования хроматографических свойств С-80 и модифицированного на его основе ализарином алюминия адсорбента проводили с применением адсорбатов, проявляющих различные межмолекулярные взаимодействия: бутанон-2 (Z) – ориентационное взаимодействие и слабое донорно-акцепторное комплексообразование, образование Н-связей, нитрометан (U) – донорно-акцепторные взаимодействия, этанол (Y) – образование водородных связей, бензол (X) – π - π -взаимодействия.

Оценку полярности, результаты которой представлены в табл.2 осуществляли относительно Карбопака В. Рассчитанные значения индексов удерживания Ковача и коэффициентов Роршнайдера указывают на снижение полярности С-80 при нанесении на поверхность хелата металла, что связано с экранированием силанольных групп поверхности кремнезема модифицирующей добавкой и формированием новых активных центров.

Процессы адсорбции на поверхности С-80 детально изучали при высоких температурах колонки и малых объемах вводимой пробы, используя значения констант Генри $K_{1,C}$, термодинамических характеристик удерживания адсорбатов, определенных на основе экспериментально полученных величин удельных удерживаемых объемов.

Значения констант $K_{1,C}$ n-алканов (C₆-C₉), дисперсионно адсорбирующихся на кремнеземной поверхности, увеличиваются при нанесении на С-80 ализариinata алюминия, что связано с ростом неспецифической активности адсорбционных центров и их концентрации (табл. 3). Для бензола константа Генри адсорбции изменяется в результате взаимодействий π -электронов кольца с хелатсодержащей поверхностью. При изучении донорно-акцепторных взаимодействий с акцепторами (на примере нитрометана) и с донорами (на примере бутанона-2) электронов, а также образования Н-связей (на примере этанола) наблюдается рост констант $K_{1,C}$ и значений $K_{1,C(модиф)}/K_{1,C(I)}$ при модифицировании кремнезема комплексом ализариinata. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$, и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$, рассчитанные на основе данных хроматографического эксперимента и температурных зависимостей констант Генри $K_{1,C}$ свидетельствуют о росте адсорбционного потенциала исследуемого модифицированного сорбента (табл.3): для алифатических углеводородов – до 30 кДж/моль, бензола – до 27 кДж/моль, нитрометана – до 23 кДж/моль, этилового спирта – до 31 кДж/моль, что обусловлено снижением подвижности молекул адсорбатов на синтезированном хроматографическом материале.

Температурные линейные зависимости логарифма констант Генри ($K_{1,C}$) адсорбатов различных классов и $1000/T$ для Силохрома С-80 и сорбента на его основе, характеризующиеся монотонным

Таблица 3. Константы Генри адсорбции ($K_{I,C}$), значения $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, величины $\bar{q}_{dif,1}$ и $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ тестовых соединений на исходном Силохроме С-80 (I) и модифицированном ализарином алюминия

Table 3. Henry's constants of adsorption ($K_{I,C}$), values of $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, $\bar{q}_{dif,1}$ and $-\Delta S_{1,C}^{S^0}$ test compounds on the original Silokhrom S-80 (I) and modified aluminium alizarinate

Соединение	$K_{I,C}(\text{см}^3/\text{м}^2)$		$K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$	$\bar{q}_{dif,1}$		$-\Delta S_{1,C}^{S^0}$	
	I	II		I	II	I	II
н-Гексан	0.017	0.046	5.7	26.6	60.5	105.1	170.9
н-Гептан	0.025	0.077	4.3	29.3	62.4	108.4	172.9
н-Октан	0.039	0.170	4.4	32.0	64.1	110.9	174.6
н-Нонан	0.059	0.305	5.1	34.6	65.9	113.5	173.9
Нитрометан	0.044	0.051	1.2	41.0	64.6	131.2	185.7
Бензол	0.025	0.062	0.8	39.5	67.6	132.5	191.2
Этанол	0.058	0.072	2.5	26.4	57.6	94.2	166.1
Бутанон-2	0.348	0.274	4.5	61.0	66.4	161.2	176.1
Гептен-1	0.024	0.150	5.4	44.9	48.8	144.9	152.3

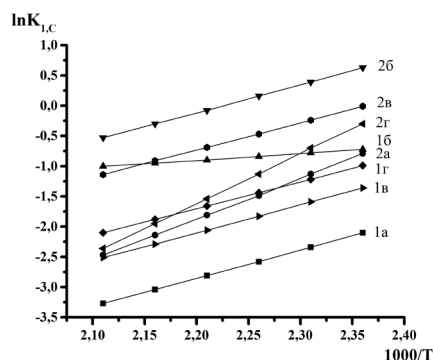


Рис. 5. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а), бутанона-2 (б), нитрометана (в) и этанола (г) от обратной температуры на Силохроме С-80 (1) и С-80, импрегнированном ализарином алюминия (2)

Fig. 5. Dependences of the logarithm of Henry's constant of adsorption of benzene (a), butanone-2 (b), nitromethane (c), and ethanol (d) on the reciprocal temperature on the Silokhrom S-80 (1) and modified of aluminium alizarinate (2)

уменьшением значений $K_{I,C}$ с ростом температуры, представлены на рисунке 5. В случае адсорбции алканов, гептена-1, нитрометана не наблюдается изменений угла наклона прямых $\ln K_{I,C} - 1000/T$. Модифицирование Силохрома С-80 ализарином алюминия приводит к повышению значений констант Генри адсорбции (табл. 3) кетонов, ароматических углеводородов, спиртов, при этом наблюдается

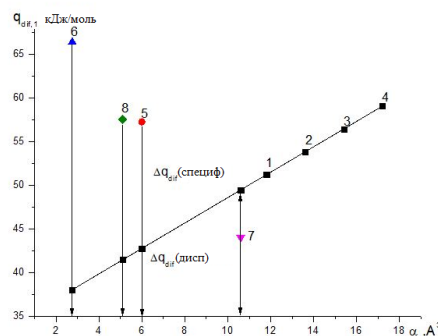


Рис. 6. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для Силохрома С-80, модифицированного ализарином алюминия: 1 – н-гексан, 2 – н-гептан, 3 – н-октан, 4 – н-нонан, 5 – бензол, 6 – нитрометан, 7 – бутанон-2, 8 – этанол

Fig. 6. Dependence of the heat of adsorption on polarizability for Silokhrom S-80 modified with aluminium alizarinate: 1 – n-hexane, 2 – n-heptane, 3 – n-octane, 4 – n-nonane, 5 – benzene, 6 – nitropropane, 7 – butanone-2, 8 – ethanol

изменение угла наклона прямой зависимости $\ln K_{I,C}$ от $1000/T$, обусловленное появлением новых активных сорбционных центров поверхности различной силы и концентрации, проявляющих донорно-акцепторные, ориентационные и π -взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент [20], а также указывает на влияние модифицирующей добавки в энтропийную составляющую энергии адсорбции.

Таблица 4. Значения энергии специфических $\Delta q_{dif,1(спец)}$ взаимодействий для исходного Силохрома С-80 (I) и модифицированного ализарином алюминия и их вклад ($\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %) в общую энергию адсорбции

Table 4. Energy values of specific $\Delta q_{dif,1(spec)}$ interactions for the original Silokhrom S-120 (I) and modified aluminium alizarinate and their contribution ($\Delta q_{dif,1(spec)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %) to the total adsorption energy

Соединение	$\Delta q_{dif,1(спец)}$	$\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %	$\Delta q_{dif,1(спец)}$	$\Delta q_{dif,1(спец)} / \Delta \bar{q}_{dif,1}$, %
	I		II	
Бензол	14.7	37	15.2	38
Нитрометан	23.0	71	41.2	78
Бутанон-2	46.8	56	47.6	58
Этанол	4.7	36	9.7	47

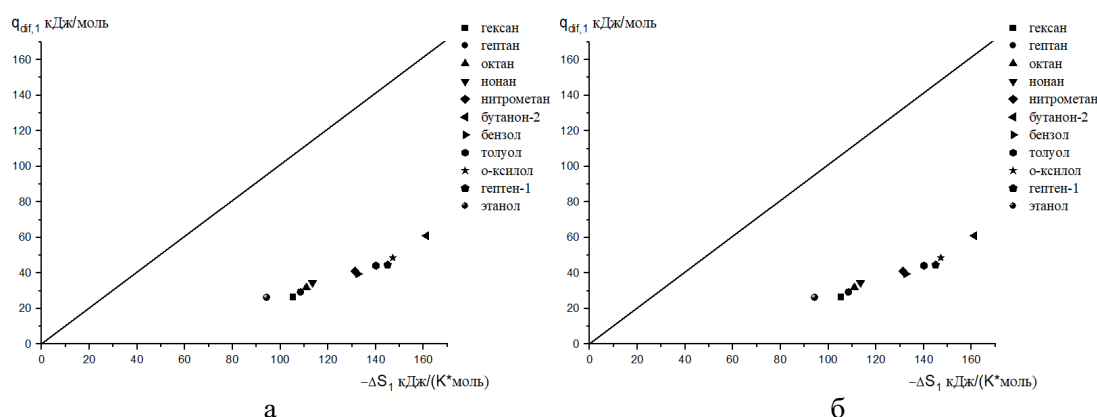


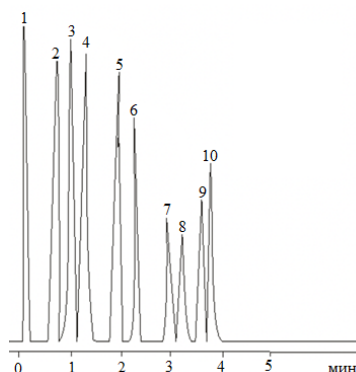
Рис. 7. Компенсационная зависимость между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а) Силохром С-80; б) Силохром С-80, модифицированный ализарином алюминия

Fig. 7. Compensation relationship between heat and change in adsorption entropy for test adsorbates: a) Silokhrom S-80 b) Silokhrom S-80 modified with aluminium alizarinate

На основании графических зависимостей, представленных на рис. 6, оценивали суммарный вклад межмолекулярных (ориентационных, индукционных специфических) взаимодействий в общую энергию адсорбции для системы «адсорбат-адсорбент», рассчитывая $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ для адсорбатов разных классов и сопоставляя полученные результаты со значениями $\bar{q}_{dif,1}$ гипотетического n-алкана с тем же значением поляризуемости [23, 24]. Для хелатсодержащего сорбента характерен большой вклад донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ (табл. 4). Значения $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ существенно увеличиваются в результате нанесения ализарината алюминия на SiO_2 : $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ для нитропропана составляет 78%, для бутанона-2

– 58% (за счет специфических ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий). Вклад $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ на Силохроме для бензола достигает 38% за счет π -взаимодействия с π -системой ализарината. Для этанола наблюдается снижение $\Delta q_{dif,1(спец)}$, что связано с экранированием полярной поверхности С-80 хелатом.

Сравнивая результаты исследований адсорбционных свойств Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [10] с сорбентом, содержащим ализаринат Al^{3+} , следует отметить его повышенную склонность к π - π -комплексобразованию и донорно-акцепторным взаимодействиям по данным термодинамических характеристик адсорбции.



1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – пропилен, 7 – изобутан, 8 – бутен-1, 9 – изопетан, 10 – пентан

Рис. 8. Хроматограмма смеси углеводородов на Силохроме С-80, импрегнированным ализарином алюминия в режиме программирования температуры от 40 до 80°C:
Fig. 8. Chromatogram of a mixture of hydrocarbons on Silochrome S-80, impregnated with aluminium alizarinate in temperature programming mode from 40 to 80°C:

На рис.5 представлены зависимости между $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$, построенные для детального описания термодинамических характеристик процессов поверхности хроматографических материалов и с целью их сравнительного анализа. Согласно полученным результатам (рис. 7), можно сделать вывод об определяющей роли энтропийного фактора при адсорбции соединений различных классов на исследуемых Силохромах.

Модифицирование SiO_2 ализарином алюминия позволяет применять полученный сорбент для газохроматографических разделений смесей различного состава. В качестве примера на рис. 8 показано разделение смеси алканов и алкенов (C_1 - C_5) различного состава и строения в режиме программирования температуры от 40 до 80°C на новом хелатсодержащем сорбенте.

Заключение

С использованием комплекса физико-химических методов анализа в работе определена термостабильность, площадь удельной поверхности, пористость хроматографических сорбентов на основе Силохрома С-80, импрегнированного ализарином алюминия.

Модифицирование кремнезема ализарином содержащим хелатом приводит к росту констант Генри, термодинамических характеристик адсорбции по отношению ко всем органическим адсорбатам и способствует росту вклада специфических взаимодействий в теплоту адсорбции: увеличивается вклад донорно-акцепторного и π -комплексообразования в общую энергию адсорбции. Анализ компенсационных термодинамических зависимостей позволил сделать вывод, что при адсорбции исследуемых органических соединений на хелатсодержащей поверхности определяющим термодинамическим параметром является энтропия.

На хроматографическом сорбенте на основе С-80, модифицированном ализарином алюминия успешно разделяются сложные смеси алканов и алкенов в режимах программирования температуры.

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. Lisichkin G.V. Himija Privitykh Poverhnostnykh Soedinenij. M., Fizmatlit, 2003: 592 p. (In Russ.)
2. Gavrilenko M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V., Kasymova T.A., Sol-Gel Synthesis of Chelate Containing Materials for Gas Chromatography. *Advanced Materials Research*, 2014; 1040: 448-452.
3. Rodinkov O.V., Karpov D.S., Postnov V.N., Moskvina L.N., Kompozicionnye gidrofobnye sorbenty dlya koncentrirovaniya letuchih organicheskikh veshchestv iz vodnyh rastvorov. *Vestnik SPb un-ta*, 2007; 4(4): 77-83.
4. Zolotov Yu.A. Razdelenie i koncentrirovanie v himicheskom analize. *Russian Chemical Journal*, 2005; 49 (2): 6-10. (In Russ.)
5. Patrushev Yu.V., Sidelnikov V.N. The properties of capillary columns with silica organic-inorganic MCM41 type porous layer stationary phase. *J. Chromatog. A*, 2014; 1351: 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.042>
6. Gavrilenko M A. Diss. cand. chem. nauk. Tomsk, 2016, 302 p. (In Russ.)
7. Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Stepanova R.F., Kuraeva YU.G., Tyurina E.S. Sorbcionnye i selektivnye svoystva kompozicionnogo sorbenta na osnove evtekhticheskoj smesi nematicheskikh zhidkih kristallov i metilirovannogo β -ciklodekstrina. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie*. 2011; 1 (35): 85-90.
8. Gus'kov V.Yu. Diss. cand. chem. nauk. Ufa, 2012, 140 p.
9. Karcova L.A., Bessonova E.A., Kolobova E.A. Ionnye zhidkosti – modifikatory hromatograficheskikh i elektroforeticheskikh system. *J. of Analytical Chemistry*, 2016; 71 (2): 147-158.
10. Pahnutova E.A., Slizhov YU.G. Issledovanie adsorbtsionnykh svoystv poverhnosti Silohroma S-80, modifitsirovannogo alizarinatami metallov. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(3): 299-309. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9336>
11. Soubayrol P., Dana G. Aluminium-27 solid-state NMR study of aluminium coordination complexes of alizarin. *Magnetic resonance in chemistry*, 1996; 34: 638-645. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199608\)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199608)34:8<638::AID-OMR926>3.0.CO;2-5)
12. Zhu L., Bai Y.-L., Zhao Y., Xing F., Li M.-X., Zhu S. Bis(2-pyridylmethyl)amine-functionalized alizarin: an efficient and simple colorimetric sensor for fluoride and a fluorescence turn-on sensor for Al^{3+} in an organic solution. *J. Dalton Transaction*. 2019; 48 (15): 5045-5047. <https://doi.org/10.1039/c9dt00859d>
13. Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y., Jonnard C., Méthivier P. Walter A., Pradier C.-M., Jaber M. New Insights into the Structure and Degradation of Alizarin Lake Pigments: Input of the Surface Study Approach. *J. Phys. Chem.*, 2020; 124 (23): 12370-12380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00746>
14. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Szyrkowska M., Zaborski M. Characteristics of Hybrid Pigments Made from Alizarin Dye on a Mixed Oxide Host. *Materials*, 2019, 360 (12): 1-14. <https://doi.org/10.3390/ma12030360>
15. Fain, V.Y., Zaitsev B.E., Rabov M.A. Metal complexes with 1,5- and 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinones: Electronic absorption spectra and structure of ligands. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2004; 30: 360-364. <https://doi.org/10.1134/S1070328406080136>
16. Marzec A., Szadkowski B., Rogowski J., Maniukiewicz W., Mozynski D., Zaborski M. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019; 70: 427-438. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.005>
17. Supina VA. Nasadochnye kolonki v gazovoj hromatografii. M. Mir. 1977. 257 p.



18. Makarycheva A.I. Diss. kand.him.nauk. Tomsk, 2018, 185 p. (In Russ.)
19. Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G. Adsorbtsionnye svoystva kremnezema, modifitsirovannogo stabil'nymi nanochasticami palladiya, po dannym gazovoj 180 hromatografii. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010; 10 (5): 713-722. <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/2100>
20. Ershov A.V., Mashin A.I., Karabanova I.A. Izuchenie kolebatel'nyh svoystv amorfnoho kremniya metodom IK-spektroskopii. N. Novgorod: NNGU. 2007, 24 p. (In Russ.)
21. Kolesov B.A. Prikladnaya KR-spektroskopiya. Novosibirsk, Izd-vo SORAN, 2018, 389 p.
22. Minakova T.S. Adsorbtsionnye processy na poverhnosti tverdyh tel. Uchebnoe posobie. Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 2007, 284 p.
23. Suhareva D.A., Gus'kov V.YU., Karpov S.I., Kudasheva F.H., Roessner F., Borodina E.V. Polyarnost' poverhnosti modifitsirovannogo metil'nymi i fenil'nymi grupami adsorbenta MSM-41 po dannym gazovoj hromatografii. *Russ. Journal of phys. chem.*, 2016; 90 (2): 285-289. <https://doi.org/10.7868/S0044453716020291> (In Russ.)
24. Faustova ZH.V., Pahnutova E.A., Matveeva T.N., Slizhov YU.G., Adsorbtsionnye svoystva poverhnostnyh sloev silikagelya, modifitsirovannyh acetilacetontami perekhodnyh metallov // *Vestn. MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennye nauki*, 2018; 77 (2): 114125. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-2-114-125> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Пахнутава – к.х.н., инженер-исследователь лаборатории химической экологии, Томский государственный университет, Томск, Россия

Ю.Г. Слизов – к.х.н., заведующий кафедрой органической химии, Томский государственный университет, Томск, Россия

E.A. Pakhnutova – PhD, Research Engineer Chemical Ecology Laboratory, Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Yu.G. Slizhov – PhD, Head of the Department of Organic Chemistry, Tomsk State University, Tomsk, Russia, E-mail: decan@xf.tsu.ru

Статья поступила в редакцию 20.04.2023; одобрена после рецензирования 18.08.2023; принята к публикации 23.08.2023.

The article was submitted 20.04.2023; approved after reviewing 18.08.2023; accepted for publication 23.08.2023.