



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9336

Исследование адсорбционных свойств поверхности Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами металлов

Евгения Андреевна Пахнutowa[✉], Юрий Геннадьевич Слизов

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

Аннотация. В аналитической практике газовой хроматографии адсорбенты на основе диоксида кремния находят широкое применение в целях разделения и концентрирования смесей органических соединений различного состава. Для решения конкретных задач необходимо получать новые сорбционные материалы с закрепленными функциональными группами, слоями или элементами, путем варьирования которых меняется число и типы адсорбционных центров исходных кремнеземов. В качестве перспективных модифицирующих добавок, представляющих особый интерес, применяют хелатные комплексы переходных металлов, в том числе импрегнированных в виде адсорбционных слоев. В данной работе получены и исследованы физико-химическими методами кремнеземы на основе Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами никеля, меди и кобальта. Термическим анализом установлено, что ализаринат меди устойчив до 300°C, ализаринаты никеля и кобальта – до 280°C. С помощью адсорбционной порометрии показано, что модифицирование кремнезема приводит к снижению средних диаметров и суммарных объемов пор, площадей удельной поверхности от 84 до 76 м²/г. Методами ИК- и КР-спектроскопии доказано закрепление хелатов на поверхности SiO₂.

Газохроматографическим методом изучены процессы адсорбции органических соединений (n-алканов, нитрометана, гептена-1, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов), способных к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Импрегнирование SiO₂ ализаринсодержащими хелатами приводит к изменению констант Генри адсорбции при варьировании иона металла в составе комплекса в ряду Ni²⁺<Co²⁺<Cu²⁺, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем сорбатам. Нанесение комплексных соединений на поверхность Силохрома С-80 способствует изменению вкладов специфических взаимодействий в теплоту адсорбции. При этом наибольшие значения $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1}(\text{спец})$ характерны для органических соединений, склонных к донорно-акцепторному и π -комплексобразованию.

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

Ключевые слова: газовая хроматография, ализарин, кремнезем, Силохром С-80, ализарин, ализаринаты металлов.

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

Для цитирования: Пахнutowa Е.А., Слизов Ю.Г. Исследование адсорбционных свойств поверхности силохрома С-80, модифицированного ализаринатами металлов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 3. С. 299-309. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9336>

Original article

Study of the adsorption properties of the surface of Silochrom S-80 modified with metal alizarinates

Evgeniya A. Pakhnutova[✉], Yuriy G. Slizhov

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation, pakhnutovae@mail.ru[✉]

Abstract. In the analytical practice of gas chromatography, adsorbents based on silicon dioxide are widely used for the separation and concentration of mixtures of organic compounds of different compositions. To solve specific problems, we need new sorption materials with attached functional groups, layers, or elements. By varying these features, the number and types of adsorption centres of the parent silica can be changed. Chelate complexes of transition metals, including those impregnated in the form of adsorption layers, are considered to be particularly promising modifying additives. In this work, we obtained and studied by physical and chemical methods silica based on Silochrom S-80, which was modified with nickel, copper, and cobalt alizarinates. Thermal analysis showed that copper alizarinate was stable up to 300°C, while nickel and cobalt alizarinates were stable up to 280°C. Using adsorption porosimetry, it was determined that the modification of silica resulted in a reduction of average diameters and total pore volumes. The values of the specific surface area decreased from 84 to 76 m²/g. The fixation of chelates on the surface of SiO₂ was proved by IR and Raman spectroscopy.

Using gas chromatography, we studied the adsorption of organic compounds (n-alkanes, nitromethane, heptene-1, aromatic hydrocarbons, ketones, and alcohols) subjected to various types of intermolecular interactions. The impregnation of SiO₂ with alizarin-containing chelates resulted in changes in the Henry adsorption constants upon varying the metal ion within the complex in the sequence of Ni²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺, as well as the heat and entropy of adsorption in relation to all the sorbates. Applying complex compounds on the surface of Silochrom S-80 contributes to a change in the contributions of specific interactions to the heat of adsorption. The highest values of $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{spec})}$ are characteristic of organic compounds prone to donor-acceptor and π -complex formation.

The analysis of the compensation thermodynamic dependences $\bar{q}_{\text{dif},1} - \Delta\bar{S}_{1,c}^S$ showed that entropy was the determining thermodynamic parameter for the adsorption of tested compounds on the surface of the chromatographic materials under study.

Keywords: gas chromatography, alizarin, silica, Silochrom S-80, metal alizarinates.

Acknowledgments: The study was supported by the grant FSS-2020-0016 as part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation: Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. Study of the adsorption properties of the surface of Silochrom S-80 modified with metal alizarinates. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(3): 299-309. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9336>

Введение

Широкое применение в аналитической практике газовой хроматографии находят адсорбенты на основе диоксида кремния в целях разделения и концентрирования смесей органических соединений различного состава [1]. Успешное использование кремнеземов с развитой поверхностью, термостабильностью, химической инертностью создают возможность синтеза хроматографических сорбентов с заданными характеристиками и свойствами [2-5].

Для решения конкретных задач современного газохроматографического анализа необходимо получать новые сорбционные материалы с закрепленными функциональными группами, слоями или элементами, путем варьирования которых меняется число и типы адсорбционных центров исходных кремнеземов [6,7]. В качестве перспективных модифицирующих добавок в этом случае применяют

жидкие кристаллы [8], полимерные и низкомолекулярные соединения [9], металлсодержащие ионные жидкости, хелатные комплексы переходных металлов, в том числе импрегнированных в виде адсорбционных слоев [10], представляющих особый интерес.

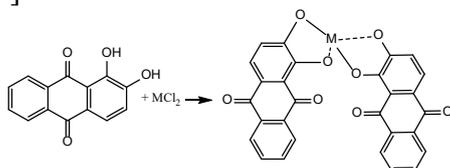
Изменение природы металла или лиганда в составе комплексного соединения позволяет регулировать физико-химические, кислотно-основные и хроматографические свойства адсорбентов, при этом избирательность комплексообразования, способность хелатов принимать дополнительную координационную сферу иона переходного металла дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, повышая эффективность и экспрессность газохроматографического разделения [9, 10].

Цель данной работы – получение сорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами никеля,

кобальта и меди и изучение влияния ализаринатов переходных металлов на термодинамику адсорбции органических соединений разных классов на поверхности SiO_2 , а также возможности применения для селективных разделений многокомпонентных смесей газохроматографическим методом.

Экспериментальная часть

Для получения хроматографических сорбентов использовали диоксид кремния марки Силохром С-80 (фракция 0.200-0.355 мм), относящийся к классу синтетических макропористых кремнеземов. В качестве модификаторов поверхности SiO_2 применяли ализаринаты никеля, кобальта и меди, полученные путем смешения растворенных в этиловом спирте хлоридов металлов и ализарина при pH 5- 6 (буферный раствор 30 см³ 0.2М NaOH и 0.2М KH_2PO_4 в 200 см³ этанола) по схеме, где М – Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [11]:



Синтезированные комплексы отфильтровывали, промывали водой и сушили при 120°C. Ализаринаты металлов на поверхность С-80 наносили из раствора этилового спирта путем постепенного испарения растворителя в количестве 5% от массы Силохрома.

Для подтверждения строения ализаринатов металлов применяли методы ИК-, КР-спектроскопии (спектрометры «Agilent Technologies» и «Nicolet NXR 9650» соответственно). По результатам термогравиметрического анализа («Netzsch STA 449 C», диапазон температур 25-1000°C, скорость нагрева 10°C/мин) установлено, что ализаринат меди устойчив до 300°C, ализаринаты никеля и кобальта – до 280°C.

Исследования параметров площадей удельной поверхности и пористости исходного и импрегнированного слоями хелатных комплексов SiO_2 осуществляли из изотерм низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ после вакуумирования исследуемых материалов при 200°C в течение 120 минут (газо-адсорбционный анализатор «TriStar II»).

Для исследования адсорбционных свойств Силохрома С-80 использовали метод газовой хроматографии с применением газового хроматографа «Chrom 5» (пламенно-ионизационным детектор, стеклянные насадочные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм) в изотермическом режиме в интервале температур от 150 до 250°C с постоянной скоростью газа-носителя (гелий) – 30 см³/мин. Адсорбатами были выбраны органические соединения, способные к проявлению межмолекулярных взаимодействий различных типов: донорно-акцепторные, дисперсионные, ориентационные, π -взаимодействия и др. Дозирование адсорбатов осуществляли микрошприцем (0.05 мкл) в виде паровоздушных смесей, по метану определяли мертвое время удерживания.

При малых объемах вводимой пробы удельные объемы удерживания $V_{g,1}$, см³/г, определенные при разных температурах и отнесенные к единице поверхности сорбционного материала, представляют собой константы Генри $K_{1,C}$ (см³/м²) [11].

На основании линейной зависимости [9]

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta S_{1,C}^{S_0}}{R} + 1,$$

рассчитывали изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбции и $\bar{q}_{dif,1} = -\bar{U}$ – дифференциальную молярную теплоту адсорбции.

Для исследуемых адсорбатов погрешность экспериментального определения $V_{g,1}$, см³/г не превышала 2%, $\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль и $\Delta S_{1,C}^{S_0}$, Дж/(моль×К) –

2 кДж/моль и 6.0 Дж/(моль×К) соответственно.

Вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ в общую энергию адсорбции оценивали для специфически адсорбирующихся тестовых соединений, по разности $\bar{q}_{dif,1}$ адсорбата и неспецифически адсорбирующего нормального алкана с тем же значением поляризуемости α [12]:

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

Обсуждение результатов

ИК-спектры ализаринатов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и модифицированных сорбентов (рис. 1) характеризуются наличием полос поглощения в области 3500–3300 cm^{-1} , связанных с колебаниями внутримолекулярных водородных и π -связей, а также наличием в исследуемых образцах молекул воды.

Большинство характеристических полос поглощения в ИК-спектре описывают колебания основных связей лигандов в молекулах ализаринатов металлов. В области 3070-3020 cm^{-1} присутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(C-H)$, колебания связей $C=C$ ализариновых колец с максимумами в области 1650-1420 cm^{-1} , валентные $\nu(C-O)$ в

диапазоне 1230-1100 cm^{-1} и деформационные колебания $\delta(C-H)$ связей в интервале 900-670 cm^{-1} .

В области частот ниже 1200 cm^{-1} также группируются полосы, относящиеся к основным и деформационным колебаниям скелета кремнезема: 1053 cm^{-1} – валентные колебания $\nu(O-Si-O)$ и 798 cm^{-1} – $\nu(Si-O-Si)$ мостиковых связей, 450 – 550 cm^{-1} - $\delta(O-Si-O)$. В диапазоне частот в области ниже 400 cm^{-1} в спектрах ализариновых комплексов металлов появляются полосы, относящейся согласно [13] к колебаниям связей $M^{2+}-O$ и отсутствующей в спектре ализарина.

На рисунке 2 представлены КР-спектры ализарина и хелатов металлов на поверхности С-80. Согласно полученным данным в колебательной структуре ализарина высокой интенсивностью обладают симметричные колебания ароматических колец в областях 1575, 1445 cm^{-1} , полоса 1280 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям $C-H$ связей. КР-спектры ализаринатов описываются менее выраженными колебательными характеристиками, вследствие изменений в плоскостной симметрии комплексных соединений [13].

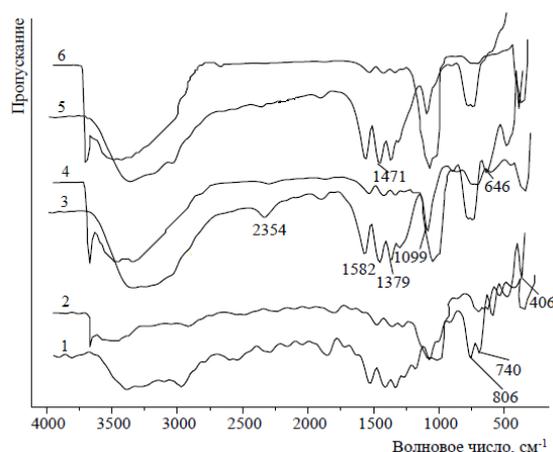


Рис. 1. ИК-спектры ализаринатов металлов и модифицированных сорбентов:

- 1 – ализаринат меди, 2 – С-80 + ализаринат меди, 3 – ализаринат кобальта, 4 – С-80 + ализаринат кобальта, 5 – ализаринат никеля, 6 – С-80 + ализаринат никеля.

Fig. 1. IR spectra of metal alizarinates and modified sorbents:

- 1 – copper alizarinate, 2 – S-80 + copper alizarinate, 3 – cobalt alizarinate, 4 – S-80 + cobalt alizarinate, 5 – nickel alizarinate, and 6 – S-80 + nickel alizarinate.

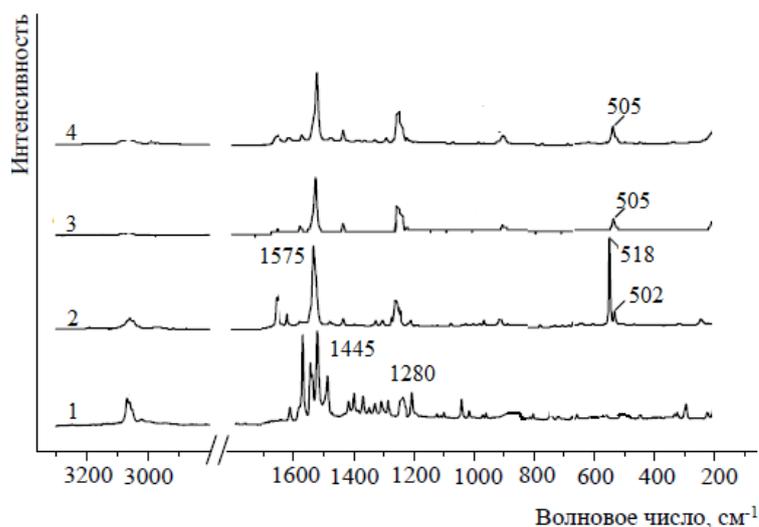


Рис. 2. КР-спектры сорбентов, модифицированных ализаринатами металлов:
 1 – С-80 + ализарин, 2 – С-80 + ализаринат меди, 3 – С-80 + ализаринат кобальта,
 4 – С-80 + ализаринат никеля.

Fig. 2. Raman spectra of sorbents modified with metal alizarinates:
 1 – S-80 + alizarin, 2 – S-80 + copper alizarinate, 3 – S-80 + cobalt alizarinate,
 and 4 – S-80 + nickel alizarinate.

Таблица 1. Значения удельных площадей поверхности и геометрические характеристики пор для исследуемых адсорбентов.

Table 1. The values of the specific surface area and geometric characteristics of the pores for the studied adsorbents.

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г (относ. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Суммарный 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 + ализаринат никеля	79	0.71	33	110	12	0.999
Силохром С-80 + ализаринат кобальта	76	0.69	31	106	10	0.999
Силохром С-80 + ализаринат меди	78	0.70	32	109	11	0.999

Результаты адсорбционной порометрии (табл. 1) показывают, что адсорбционное импрегнирование поверхности С-80 ализаринатами металлов приводит к снижению средних диаметров и суммарных объемов пор, площадей удельной поверхности от 84 до 76 м²/г. Сужение пористости Силохрома С-80 связано, вероятно, с заполнением мелких пор комплексными соединениями. Расчетные данные по константам БЭТ и Генри адсорбции, описывающих силу взаимодей-

ствия «сорбат-сорбент», а также коэффициент корреляции R, имеют достаточно высокие численные значения, что свидетельствует о применимости модели БЭТ для описания процесса низкотемпературной адсорбции азота на исследуемых в работе адсорбентах.

Газохроматографическим методом изучены процессы адсорбции органических соединений (н-алканов, нитрометана, гептена-1, ароматических углеводов, кетонов и спиртов), способных к

различным типам межмолекулярных взаимодействий с Силохромом С-80 и сорбентами на его основе, импрегнированными комплексными соединениями ализаринатов переходных металлов. При высоких температурах колонки изотерма адсорбции описывается константой адсорбционного равновесия Генри $K_{I,C}$, численные значения которой представлены в табл. 2. $K_{I,C}$ н-алканов (С₆-С₉), адсорбция которых происходит путем дисперсионных взаимодействий, в результате модифицирования С-80 уменьшаются для всех исследуемых образцов, что указывает на снижение неспецифической активности сорбционных центров и их концентрации вследствие нанесения ализаринатов. Значения константы Генри аренов за счет взаимодействий π-электронов ароматического кольца с ОН-группами поверхностью С-80 повышаются в сравнении с алканами. Модифицирование ализаринатами Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ при частичном экранировании гидроксильного покрова SiO₂ приводит к снижению удерживания ароматических углеводородов. При варьировании иона металла в составе модификатора значения $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$ изменяются в ряду Ni²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺. При исследовании донорно-

акцепторных взаимодействий с донорами (бутанон-2) и с акцепторами электронов (нитрометан), образования водородных связей (этанол) наблюдается снижение значения констант Генри при нанесении комплексов на поверхность С-80 и рост $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$ в ряду Ni²⁺ < Co²⁺ < Cu²⁺.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости логарифма констант Генри ($K_{I,C}$) адсорбции бензола и бутанона-2 на исследуемых сорбентах. С ростом температуры анализа для всех материалов характерно монотонное уменьшение значений $K_{I,C}$ и линейная зависимость между $\ln K_{I,C}$ адсорбатов – 1000/Т. Согласно графическим зависимостям в случае адсорбции арена на модифицированных образцах уменьшается угол наклона прямой $K_{I,C} - 1000/T$, что связано с экранированием активных центров поверхности SiO₂, способных к π-π-комплексобразованию с молекулами бензола. В случае адсорбции алканов, алкенов, нитрометана, бутанона-2 изменений угла наклона прямых не происходит. При этом в ряду хелатов Ni²⁺ - Co²⁺ - Cu²⁺ кремнеземы со слоем ализарината меди отличаются самыми высокими значениями $K_{I,C}$.

Таблица 2. Константы Генри адсорбции ($K_{I,C}$) тестовых соединений и значения $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, $C(I)$ на исходном Силохроме С-80 (I) и модифицированном ализаринатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) при 150°C.

Table 2. Henry adsorption constants ($K_{I,C}$) of the tested compounds and $K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$, $C(I)$ values on the initial Silochrom S-80 (I) and Silochrom S-80 modified with nickel (II), cobalt (III), and copper (IV) alizarinates at 150°C.

Соединение	$K_{I,C}(\text{см}^3/\text{м}^2)$				$K_{I,C(modif)}/K_{I,C(I)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
н-Гексан	0.017	0.011	0.013	0.014	0.6	0.7	0.8
н-Гептан	0.025	0.017	0.019	0.020	0.7	0.8	0.9
н-Октан	0.039	0.038	0.039	0.040	1.0	1.1	1.0
н-Нонан	0.059	0.070	0.073	0.080	1.2	1.2	1.4
Нитрометан	0.044	0.024	0.026	0.044	0.5	0.6	1.0
Бутанон-2	0.348	0.118	0.122	0.348	0.3	0.3	1.0
Бензол	0.025	0.012	0.015	0.025	0.5	0.6	1.0
Толуол	0.037	0.033	0.035	0.037	0.9	0.9	1.0
о-Ксилол	0.056	0.046	0.049	0.056	0.8	0.9	1.0
Гептен-1	0.024	0.022	0.024	0.024	0.9	1.0	1.0
Этанол	0.058	0.03	0.032	0.058	0.5	0.5	1.0

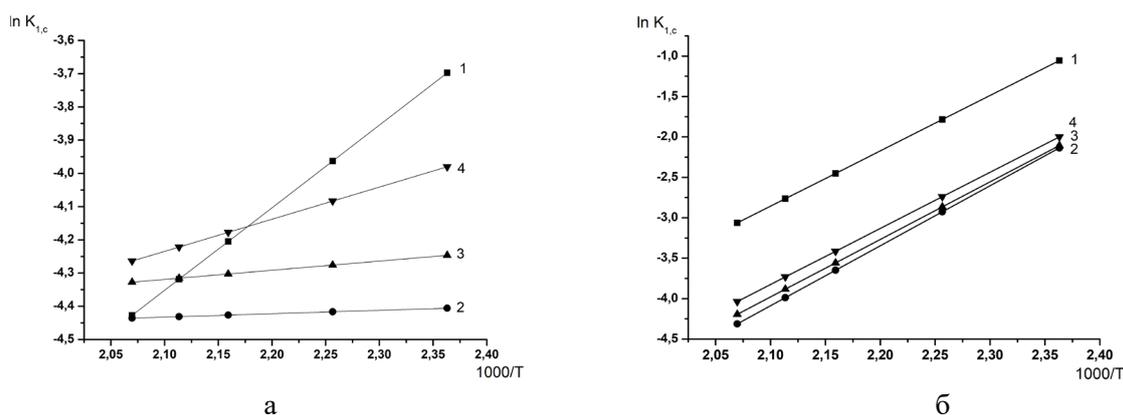


Рис. 3. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силохроме С-80 (1) и модифицированном ализаринатами никеля (2), кобальта (3) и меди (4).

Fig. 3. Dependences of the logarithm of the Henry constant of adsorption of benzene (a) and butanone-2 (b) on the reciprocal temperature on the initial Silochrome S-80 (1) and Silochrome S-80 modified with alizarinates of nickel (2), cobalt (3), and copper (4).

Полученные на основе хроматографических данных и температурных зависимостей констант Генри $K_{1,C}$ термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$, и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$ указывают на рост адсорбционного потенциала материалов со слоями ализаринатов металлов, который отражается в возрастании теплот адсорбции тестовых веществ в результате модифицирования (табл.3): алканов – до 16 кДж/моль, аренов – до 25 кДж/моль, нитрометана – до 22 кДж/моль, этанола – до 9 кДж/моль. Рост молярной энтропии адсорбции хелатсодержащих сорбентов обусловлен уменьшением подвижности молекул на полученных хроматографических материалах. При этом изменение $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta S_{1,C}^{S^0}$ наблюдается для всех исследуемых адсорбатов в ряду Силохромов, модифицированных ализаринатом никеля > кобальта > меди.

Суммарный вклад индукционных специфических, ориентационных взаимодействий в общую энергию адсорбции в системе «адсорбат-адсорбент» оценивали на основании графических зависимостей, определяя значения $\Delta \bar{q}_{dif,1}$ (спец) тестовых веществ разных классов и сопоставляя полученные экспериментальные данные с $\bar{q}_{dif,1}$ гипотетического n-алкана с тем же значением полярности [15]. На на

рис. 4 качестве примера представлены зависимости теплоты $\bar{q}_{dif,1}$ от полярности α исследуемых адсорбатов для Силохрома С-80 с адсорбционными слоями ализарината меди.

Данные, представленные в таблице 4, показывают, что для хелатсодержащих сорбентов характерен большой вклад π -комплексобразования, донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$. Значения $\Delta \bar{q}_{dif,1}$ (спец) для бензола достигают 45% на С-80 со слоем ализарината никеля, для бутанона-2 – 74% на модифицированном ализаринатом кобальта адсорбенте. За счет экранирования комплексами гидроксильного покрова кремнезема снижается способность к образованию водородных связей молекулами этанола – вклад $\Delta \bar{q}_{dif,1}$ (спец) уменьшается от 36.7% для исходного SiO_2 до 17.5% для образца со слоем ализарината никеля.

Для полного описания термодинамических характеристик процессов на поверхности исследуемых хелатсодержащих сорбентов и их сравнительного анализа построены зависимости между теплотой и энтропией адсорбции, позволяющие оценить какой термодинамический фактор является определяющим. На рис.5 представлены зависимости между $\bar{q}_{dif,1}$ и

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции на исходном Силохроме С-80 (I) и модифицированном ализаринатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV).
 Table 3. The thermodynamic characteristics of adsorption on the initial Silochrom S-80 (I) and Silochrom S-80 modified with nickel (II), cobalt (III), and copper (IV) alizarinates.

Соединение	$\bar{q}_{\text{dif},1}$				$ \Delta S^0_{1,C} $			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
н-Гексан	26.6	49.3	48.2	42.1	105.1	115.2	109.8	105.7
н-Гептан	29.3	42.0	41.0	38.2	108.4	118.0	114.5	108.8
н-Октан	32.0	54.6	53.6	49.5	110.9	117.3	114.3	111.6
н-Нонан	34.6	57.1	56.1	52.0	113.5	118.1	115.4	114.5
Нитрометан	41.0	64.2	63.3	56.6	131.2	143.8	132.1	131.7
Бутанон-2	61.0	81.6	79.1	77.7	161.2	171.7	165.5	161.2
Бензол	39.5	62.8	54.2	50.0	132.5	169.6	148.0	135.9
Толуол	44.2	66.7	68.6	64.6	140.1	170.8	151.0	141.3
о-Ксилол	48.6	70.5	72.8	69.0	147.1	176.9	158.1	148.7
Гептен-1	44.6	68.6	67.3	66.4	144.9	154.7	143.7	148.5
Этанол	26.4	37.14	35.4	33.7	94.2	134.7	101.0	95.0

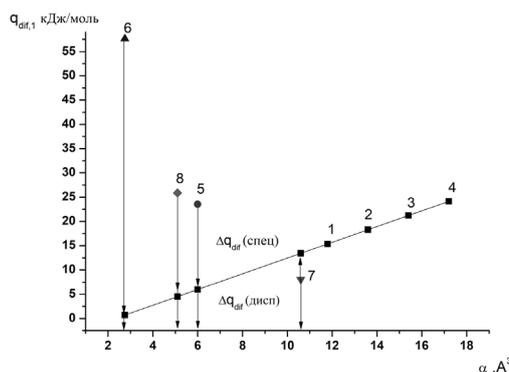


Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для Силохрома С-80, модифицированного ализаринатом меди: 1 – н-гексан, 2 – н-гептан, 3 – н-октан, 4 – н-нонан, 5 – бензол, 6 – нитрометан, 7 – бутанон-2, 8 – этанол.

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

$\Delta \bar{S}^S_{1,C}$ адсорбции изучаемых адсорбатов на ализаринсодержащих Силохромах. Данные рисунка 5 позволяют сделать вывод об определяющей роли энтропийного фактора при адсорбции органических соединений на содержащих ализаринаты металлов материалах.

Модифицирование С-80 ализаринатами металлов, в том числе за счет вклада π - π -взаимодействия в удерживание ароматических углеводородов, позволяет применять полученные материалы для газохроматографических разделений смесей органических веществ. В режиме

программирования температуры на кремнеземе со слоем ализарината меди удалось улучшить характеристики разделения смеси аренов различного строения: изомерные ксилолы и этилбензол, мезитилен и псевдокумол, а также селективно разделить высококипящие соединения – антрацен и флуорантен (рис.6).

Заключение

С применением комплекса физико-химических методов анализа установлена термическая стабильность и определены

Таблица 4. Значения энергии специфических $\Delta q_{\text{dif},1(\text{спец})}$ взаимодействий для исходного Силохрома С-80 (I) и модифицированного ализаринатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) и их вклад ($\Delta q_{\text{dif},1(\text{спец})} / \Delta \bar{q}_{\text{dif},1}$, %) в общую энергию адсорбции.

Table 4. Energy values of specific $\Delta q_{\text{dif},1(\text{спец})}$ interactions for the initial Silochrom S-80(I) and Silochrom S-80 modified with nickel (II), cobalt (III), and copper (IV), and their contribution ($\Delta q_{\text{dif},1(\text{спец})} / \Delta \bar{q}_{\text{dif},1}$, %) to the total adsorption energy.

Соединение	$\Delta q_{\text{dif},1}$ (спец)	%						
	I		II		III		IV	
Бензол	14.7	37.2	23.8	45.0	17.6	39.9	15.2	37.9
Бутанон-2	47.8	78.4	42.1	68.2	44.0	74.4	41.2	71.4
Нитрометан	23.0	56.1	20.7	46.9	23.4	54.1	6.6	25.0
Этанол	9.7	36.7	4.7	17.5	6.9	27.2	4.7	20.0

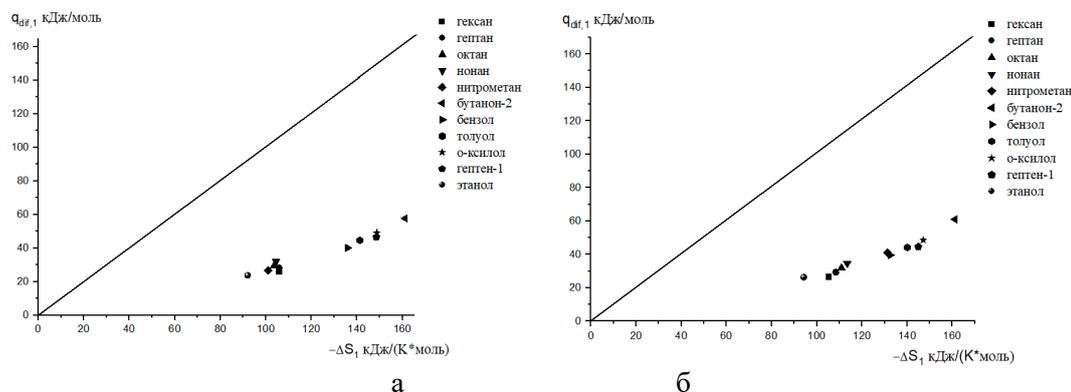


Рис. 5. Компенсационная зависимость между теплотой и изменением энтропии адсорбции для тестовых адсорбатов: а) Силохром С-80; б) Силохром С-80, модифицированный ализаринатом меди.

Fig. 5. Compensation relationship between the heat of adsorption and the change in adsorption entropy for tested adsorbates: a) Silochrom S-80, b) Silochrom S-80 modified with copper alizarinate.

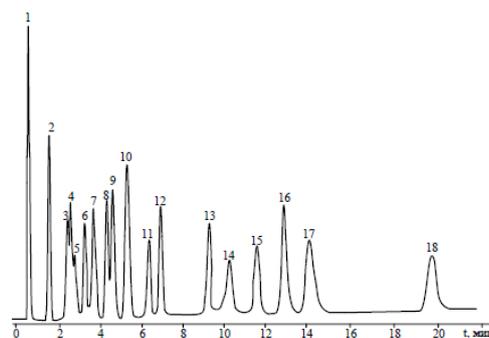


Рис. 6. Хроматограмма смеси ароматических углеводородов на Силохrome С-80, модифицированном ализаринатом меди в режиме программирования температуры от 130 до 250°C, скорость нагрева 10°/мин.

Fig. 6. Chromatogram of a mixture of aromatic hydrocarbons on Silochrom S-80 modified with copper alizarinate in the temperature programming mode over a range from 130 to 250°C, heating rate 10°/min: 1 – benzene, 2 – toluene, 3 – ethylbenzene, 4 – o-xylene, 5 – m-xylene, 6 – decalin, 7 – mesitylene, 8 – pseudocumene, 9 – p-cymene, 10 – naphthalene, 11 – durol, 12 – diphenyl, 13 – acenaphthene, 14 – fluorene, 15 – phenanthrene, 16 – anthracene, 17 – stilbene, 18 – fluoranthene.

параметры пористой структуры, площадей удельной поверхности сорбентов на

основе Силохрома С-120, модифицированного ализаринатами никеля, кобальта и меди.

Импregnирование SiO_2 ализаринсодержащими хелатами приводит к изменению констант Генри адсорбции при варьировании иона металла в составе комплекса в ряду $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем сорбатам.

Нанесение комплексных соединений на поверхность Силохрома С-80 способствует изменению вкладов специфических взаимодействий в теплоту адсорбции. При этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$ характерны для органических соединений, склонных к донорно-акцепторному и π -комплексобразованию. Анализ компенсационных термодинамических зависимостей $\bar{q}_{\text{dif},1} - \Delta \bar{S}_{1,c}^S$ показал,

Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит. 2003. 592 с.
2. Rykowska, I., Wasiak, W. Polyamine complexes of copper(II) and chromium(III) for the analysis of nucleophilic compounds by complexation gas chromatography. *Chromatographia*. 2000. Vol. 51. С. 623-629.
3. Bielecki P., Wasiak W. Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2010. Vol. 1217. P. 4648-4654.
4. Zhuravle L. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. No 173. P. 1-38.
5. Rykowska I., Wasiak W. Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions. *J. Chromatogr. A*. 2009. Vol. 1216. P. 1713-1722.
6. Шмелев А.А., Филиппова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Синтез и изучение адсорбционных свойств мезопористых кремнеземов, модифицированных никелем и медью. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т.18. № 6, С. 836-843.

что энтропия является определяющим термодинамическим параметром при изучении адсорбции тестовых соединений на поверхности исследуемых хроматографических материалов.

Силохром С-80, модифицированный ализаринатом меди, может успешно применяться для разделения смесей ароматических углеводородов сложного состава методом газовой хроматографии.

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.

7. Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y. New Insights into the Structure and Degradation of Alizarin Lake Pigments: Input of the Surface Study Approach. *J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 124. No 23. P. 12370-12380.
8. Zhu L., Bai Y.-L., Xing F., Li M.-X. 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. Vol. 48. No 15. P. 5045-5047.
9. Фаустова Ж.В., Пахнутова Е.А., Матвеева Т.Н., Слижов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2018. № 2. С. 114-125.
10. Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спиряева Е.А., Кураева Ю.Г., Белоусова З.П. Сорбционные и селективные свойства бинарного жидкокристаллического сорбента на основе 4-метокси-4'-этоксизазоксибензола и ацетилированного β -циклодекстрина. *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424-1434.
11. Лопаткин А.А. Энтропия адсорбции. *Росс. хим. журнал*. 1996. Т. 40. № 2. С. 5-18.
12. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбцион-



ные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 5. С. 713-722.

13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. Мир. 1991. 536 с.

References

1. Lisichkin G.V. Himija Privitykh Poverhnostnykh Soedinenij. М. Fizmatlit. 2003, 592 p. (In Russ.)

2. Rykowska I., Wasiak W. Polyamine complexes of copper(II) and chromium(III) for the analysis of nucleophilic compounds by complexation gas chromatography. *Chromatographia*. 2000; 51: 623-629.

3. Bielecki P., Wasiak W. Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2010; 1217: 4648-4654.

4. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000; 173: 1-38.

5. Rykowska I., Wasiak W. Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions. *J. Chromatogr. A*. 2009; 1216: 1713-1722.

6. Shmelev A.A., Filippova E.O., SHafigulin R.V., Bulanova A.V. Sintez i izuchenie adsorbtsionnykh svojstv mezoporiistykh kremnezemov, modifitsirovannykh nikel'em i med'yu. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2018; 18(6): 836-843. (In Russ.)

7. Zhuang G., Pedetti S., Bourlier Y. 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.

8. Zhu L., Bai Y.-L., Xing F., Li M.-X. Bis(2-pyridylmethyl)amine-functionalized alizarin: an efficient and simple colorimetric sensor for fluoride and a fluorescence turn-on sensor for Al³⁺ in an organic solution. *J. Dalton Transaction*. 2019; 48(15): 5045-5047.

9. Faustova Zh.V., Pahnutova E.A., Matveeva T.N., Slizhov Yu.G. Adsorbtsionnyye svojstva poverhnostnykh sloev silikagelya, modifitsirovannykh acetilacetonatami perekhodnykh metallov. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki*. 2018; 2: 114-125. (In Russ.)

10. Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Spiryaeva E.A. Kuraeva Yu.G., Belousova Z.P. Sorbtsionnyye i selektivnyye svojstva binarnogo zhidkokristallicheskogo sorbenta na osnove 4-metoksi-4'-etoksiazoksibenzola i acetilirovannogo β ciklodekstrina. *Zhurn. fiz. himii*. 2012; 86(8): 1424-1434.

11. Lopatkin A.A. Entropiya adsorbtsii. *Ross. him. zhurnal*. 1996; 40(2): 5-18.

12. Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G. Adsorbtsionnyye svojstva kremnezema, modifitsirovannogo stabil'nymi nanochasticami palladiya, po dannym gazovoj hromatografii. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2010; 10(5): 713-722.

13. Nakamoto K. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. Мир. 1991. 536 с.

Информация об авторах / Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 11.03.2022; одобрена после рецензирования 30.05.2022; принята к публикации 17.06.2022.

The article was submitted 11.03.2022; approved after reviewing 30.05.2022; accepted for publication 17.06.2022.