

<sup>1</sup>Ю.Г. Слижов, <sup>2</sup>Е.А. Пахнутова, <sup>3</sup>Ж.В. Фаустова, <sup>4</sup>А.И. Бугаева,  
<sup>\*</sup>М.А. Гавриленко 

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Российская Федерация  
(e-mail: \*dce@mail.ru, <sup>1</sup>commerce@mail.tsu.ru, <sup>2</sup>mrunderhill@mail.ru, <sup>3</sup>sleeping71@mail.ru,  
<sup>4</sup>glenke.taval@mail.ru)

## Особенности адсорбции органических соединений на поверхностных слоях ализариновых комплексов переходных металлов

**Аннотация.** Использование необработанного Силохрома С-80 в хроматографии ограничено в связи с высокими параметрами удерживания полярных соединений, размыванием и асимметрией хроматографических пиков. Предложен способ модифицирования поверхности Силохрома С-80 и синтезированы термически стабильные газохроматографические сорбенты с поверхностно нанесенным слоем ализаринов металлов Ni, Co(II), Cu(II), Al. Выявлены закономерности хроматографического удерживания и проведена сравнительная оценка полярности и селективности новых сорбционных материалов по отношению к различным классам органических соединений. Использование комплексов ализарина улучшает симметричность хроматографических пиков, что позволяет проводить успешное разделение веществ. Достигнутое повышение экспрессности анализа происходит за счет ослабления специфических межмолекулярных взаимодействий в результате модифицирования. Показана возможность использования сорбентов с адсорбционными слоями ализаринов металлов в газовой хроматографии для совместного определения алкилзамещенных и полиароматических углеводородов.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, сорбент, кремнезем, силохром, комплекс металла, ализаринат, хелат, никель, кобальт, медь, алюминий, экология.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-145-4-36-49>

### Введение

Высокая термостойкость Силохрома С-80 позволяет использовать данный адсорбент для газохроматографического разделения высококипящих органических соединений предельного и ароматического рядов [1,2], однако электронодонорные силанольные и силоксановые группы на его поверхности обеспечивают высокую полярность хроматографического материала [3]. Поэтому использование необработанного Силохрома С-80 в газо-адсорбционной хроматографии ограничено в связи с высокими параметрами удерживания полярных соединений, размыванием и асимметрией хроматографических пиков.

Для коррекции хроматографических свойств поверхности кремнезёмов используют спектр разнообразных методов органической, неорганической и элементарорганической химии [4-7]. В настоящий момент на поверхности матрицы возможно закрепить практически любой класс химических соединений, любую функциональную группу или их сочетание [8]. Кроме того, химически модифицированные кремнезёмы могут различаться не только по природе привитой группировки, но и структурой привитого слоя, поэтому адсорбционные и хроматографические свойства кремнезёмов существенно

зависят от количества и концентрации на их поверхности гидроксильных групп [9, 10]. Основным методом получения химически модифицированных Силохромов и других кремнеземов является обработка его поверхности кремнийорганическими соединениями, которые образуют на поверхности термически и гидролитически устойчивые системы связей [11]. Силаны с различными функциональными группами могут рассматриваться в их числе как агенты, регулирующие степень гидрофобности материала [12], поскольку часто мешающим свойством является излишняя гидрофильность. Например, для уменьшения гидрофильности поверхности проводили «энд-кеппинг» силанольных групп поверхности гексаметилдисилазаном [13, 14]. Такой подход позволяет полностью дезактивировать наиболее активные вицинальные гидроксильные группы поверхности сорбента и в значительной мере дезактивировать его изолированные гидроксильные группы и в результате силилирования сорбент приобретает гидрофобные свойства. Степень покрытия поверхности модификатором зависит не только от свойств прививаемого соединения, но и от характеристик носителя, например, от его пористости [15]. В общем случае силилирование представляет собой наиболее удобный вариант дизайна органо-неорганических гибридных сорбентов и способ введения функциональных органических групп в кремнезем [16].

Из новых перспективных подходов к модифицированию кремнеземов можно выделить использование недавно разработанных реагентов различной природы. Изучена адсорбция органических соединений различных классов на кремнеземном адсорбенте Силохром С-120 [17], модифицированном монослоем жидкого кристалла на основе *n*-пентилоксибензойной кислоты. Такое модифицирование привело к уменьшению констант Генри и теплот адсорбции. Другим активно развивающимся направлением снижения полярности кремнезема стало модифицирование стабильными наночастицами металлов [18]. Например, при модифицировании поверхности силохрома С-120 наночастицами Pd константы Генри полярных соединений зависят от размера и структуры конгломератов наночастиц на поверхности. Для этой же цели предложено использовать наночастицы серебра [19], нанесение минимального количества которого резко увеличивает неспецифическую адсорбцию, хемосорбцию и каталитическая активность в реакции межмолекулярной дегидратации по отношению к спиртам [20]. Показано, что в результате модифицирования поверхность кремнезема становится гидрофобной, полярность сорбента существенно уменьшается.

Однако большинство методов модифицирования приводит к нарушению геометрии и однородности поверхности и требует дополнительного изучения. Кроме того, постоянно расширяется круг модифицирующих реагентов в сторону функционализации поверхности кремнийорганическими веществами с амино-, меркапто- и сульфофункциональными группами по двум схемам: прямое присоединение готового реагента или синтез реагента непосредственно на поверхности сорбента [21-23].

**Постановка проблемы.** С целью оптимизации полярности Силохрома С-80 и получения новых сорбционных материалов, селективных по отношению к регламентируемым в производственном и экологическом контроле органическим соединениям, предложено использовать в качестве модификаторов поверхности хелатные комплексы переходных металлов [24, 25]. Такой подход показал возможность снижения полярности сорбционной поверхности для снижения времени элюирования высококипящих и полярных веществ с одновременным повышением селективности разделения за счет увеличения доли донорно-акцепторных взаимодействий между катионом металла в составе комплекса и электронодонорными фрагментами органических молекул [26].

**Целью** нашей работы стало комплексное исследование термодинамических характеристик сорбентов на основе Силохрома С-80 с адсорбционными слоями ализаринов Ni, Co (II), Cu (II), Al.

## 2. Методы исследования

### 2.1 Синтез сорбентов

Для создания новых хроматографических материалов в качестве основы использовали силикагель марки Силохром С-80, который относится к классу синтетических макропористых кремнеземов и представляет собой белые частицы неправильной формы с геометрически однородной поверхностью [27], обладает высокой механической прочностью, термостойкостью до 600 °С и характеризуется низким содержанием каталитически активных оксидов железа, Al и других примесей. Для подготовки поверхности исходного Силохрома С-80, содержащего гидроксильные группы, в 150 мл разбавленной азотной кислоты вносили 50 г Силохром С-80 и кипятили в течение 2 ч. После этого порошок отфильтровывали и высушивали в течение 6 ч при температуре 200 °С в сушильном шкафу.

Синтез ализаринатов Ni, Cu(II) и Co(II) осуществляли совместным растворением хлорида металла и ализарина в этиловом спирте, где после их взаимодействия в буферном растворе образуется комплекс стехиометрического состава. Буферный раствор представлял собой смесь 30 мл 0.2 М NaOH и 0.2 М K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в 200 мл этилового спирта. Раствор готового комплекса ализарината металла смешивали с твердым носителем, содержащим поверхностные гидроксильные группы, и добивались полного испарения растворителя. Количество модификатора варьировали в диапазоне 5-30 % от массы носителя.

### 2.2 Реактивы

Для синтеза сорбентов использовали силохром С-80 (Квант, Россия); ализарин (Вектон, Россия), спирт этиловый (96%, ρ=0,8014 г/мл, Мариинск, Россия); хлориды меди, никеля, кобальта, алюминия (Sigma-Aldrich, США). Реактивы соответствовали квалификации ч.д.а. и использованы без дополнительной очистки.

### 2.3 Оборудование

Исследования выполнены на газовом хроматографе Chrom-5 (Лабораторные приборы, Чехия) с пламенно-ионизационным детектором. Элюирование проводили со скоростью гелия 30 мл/мин, T° термостата 150 - 210 °С, объем вводимой пробы 0.1 – 1.0 мкл. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Agilent 660 FTIR (Agilent Technologies Deutschland GmbH, Германия) с электронным контролем температуры в диапазоне 27000 – 15 см<sup>-1</sup> без дополнительного охлаждения.

Оценку параметров удельной поверхности проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II 3020 (Micrometrics, США). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 170 °С в течение 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции азота. Термический анализ полученных образцов проводили на приборе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия) с квадрупольным масс-спектрометром в атмосфере воздуха в интервале температур 25-800 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

## 3 Результаты и их обсуждение

### 3.1 Строение поверхностных слоев ализаринатов металлов

Для модифицированных ализаринатами металлов сорбентов в ИК-спектрах (рис. 1) появляются полосы поглощения, связанные с колебаниями связей хелатного кольца в области 1660-1450 см<sup>-1</sup>, колебаниями сопряженных связей C=C и C=O в полосе 1587 см<sup>-1</sup>. Характерной особенностью ИК-спектров хелатного кольца является сильное взаимодействие между колебаниями компонентов, поэтому не представляется возможным разделить колебания карбонильной группы и двойной связи [28]. Полосы в области 2000-2165 см<sup>-1</sup> характеризуют валентные колебания карбонильной группы, координированной с катионом металла. В окно прозрачности 1450-3000 см<sup>-1</sup> не попадают полосы силанольных

групп или адсорбированных молекул воды, поэтому его удобно использовать для наблюдения за адсорбцией органических веществ [29].

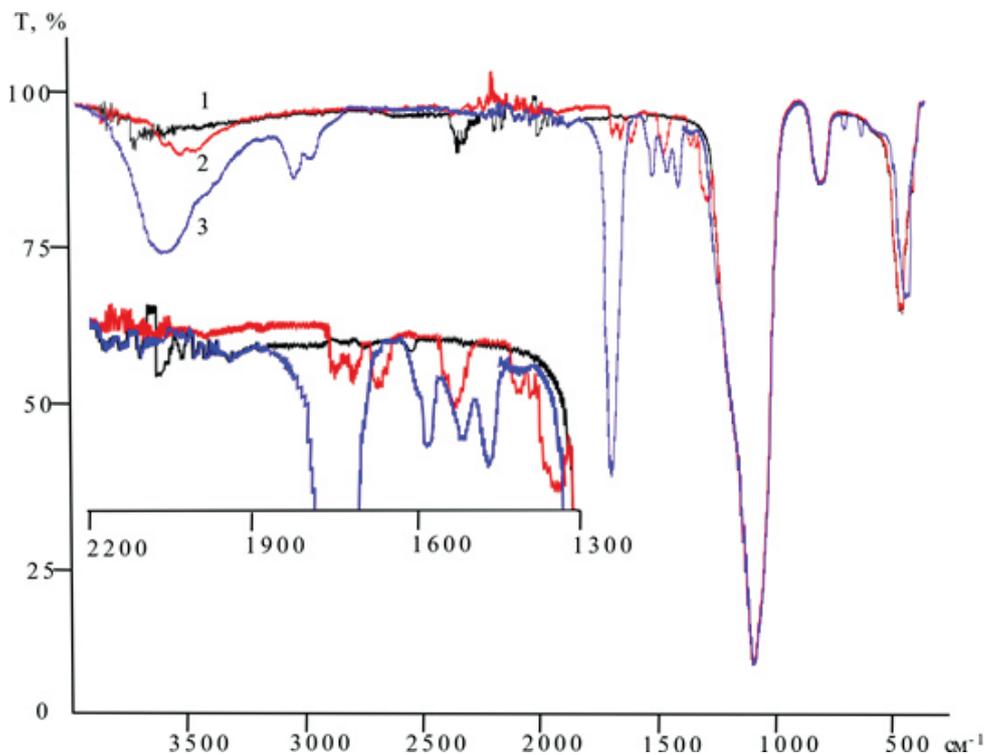


Рисунок 1 – Сравнение ИК-спектров исходного сорбента Силохром С-80 (1) и после модифицирования 5 %  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  (2), 5 %  $\text{Al}(\text{Alz})_3$  (3).

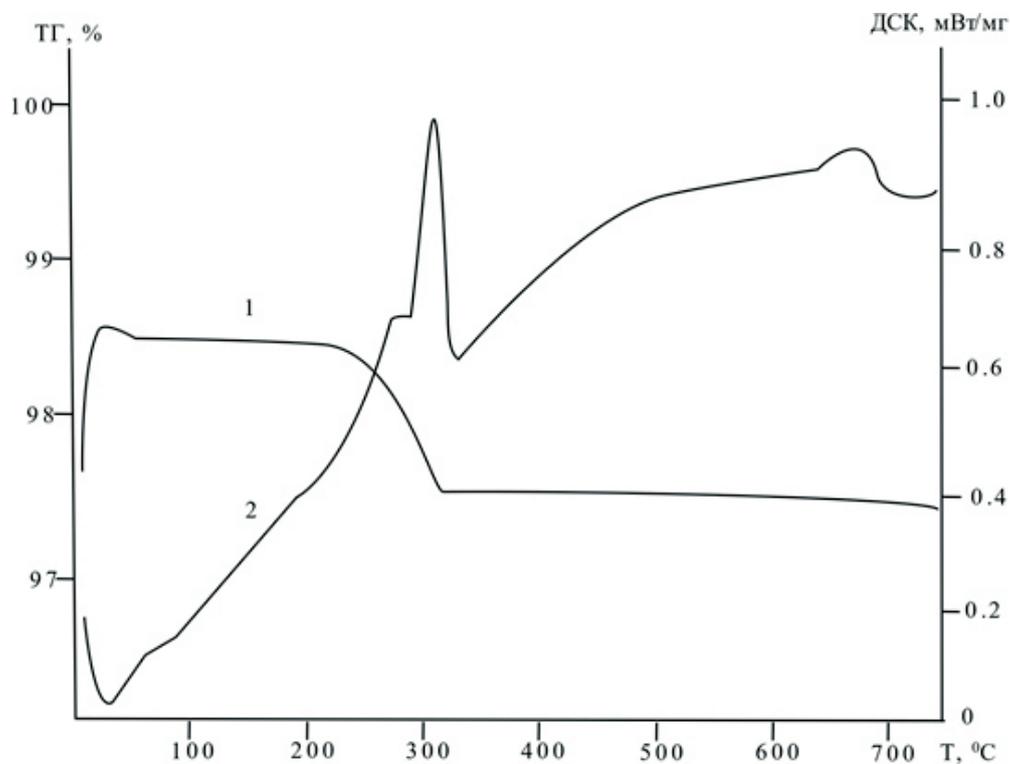


Рисунок 2 – Пример термограммы (1) и калориметрической кривой (2)  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$ .

При нагревании в атмосфере воздуха модифицированного сорбента в интервале от 50 до 100 °С (рис. 2) наблюдается небольшое уменьшение массы образца, что связано с удалением адсорбированной воды (эндоэффект). Термическое разложение комплексов металлов на примере ализарината меди  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  начинается при 260 °С, при этом максимум тепловыделения (экзоэффект) достигается при 301 °С и характеризуется 2.8 % уменьшением массы сорбента.

Оценка параметров поверхности представлена (табл. 1) для исходного сорбента Силохром С-80 и модифицированного ализаринатами  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Al}$  в количестве 5-15 % от массы исходного носителя. Объем пор остается постоянным, что указывает на локализацию модификатора вокруг пор с сужением диаметров их устьев.

Таблица 1. Морфологические характеристики Силохрома С-80 с поверхностным слоем ализаринатов катионов переходных металлов.

Силохром С-80	% модификатора	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$T_{\text{max}}$ , °С
	0	0.80	84	500
$\text{Cu}(\text{Alz})_2$	5	0.82	78	280
	10	0.79	73	260
	15	0.77	68	260
$\text{Co}(\text{Alz})_2$	5	0.89	80	280
	10	0.88	76	280
	15	0.84	72	260
$\text{Ni}(\text{Alz})_2$	5	0.80	81	300
	10	0.80	76	280
	15	0.76	70	270
$\text{Al}(\text{Alz})_3$	5	0.86	84	270
	10	0.86	78	250
	15	0.88	76	250

Нанесение комплексов в количестве 5 % приводит к незначительному изменению удельной поверхности сорбента, что позволяет пренебречь возможной разницей в величине физической адсорбции при оценке вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в процессы удерживания и разделения. Удельная площадь поверхности незначительно уменьшается за счет сглаживания неоднородностей и заполнения мелких пор. Такой способ заполнения показывает значимость энергетических (электронных) дефектов при формировании поверхностного слоя ализаринатов металлов. При увеличении количества ализаринатов металлов на поверхности исходного сорбента до 15 % наблюдается уменьшение его удельной поверхности вследствие локализации комплексов на краях крупных пор и закрытием мезопор. С помощью растровой электронной микроскопии получены микрофотографии исходного и модифицированных ализаринатами металлов сорбентов (рис. 3). Подтверждено, что при модифицировании носителя ализаринатами металлов из раствора первоначально комплексы оседают по краям пор. Это дает возможность молекулам комплекса расположиться в наиболее энергетически выгодном положении [30]. Поскольку «посадочная площадка» исследуемых комплексов составляет около  $0.5 \text{ нм}^2$ , а диаметр большинства пор в несколько раз превосходит эту величину, поверхностный слой формируется на всей доступной поверхности носителя. В дальнейшем при увеличении количества поверхностного слоя комплекса до 5-10 %, на привитом слое образуются островковые структуры в виде ассоциатов с углеводородными гранями, что снижает селективность разделения.

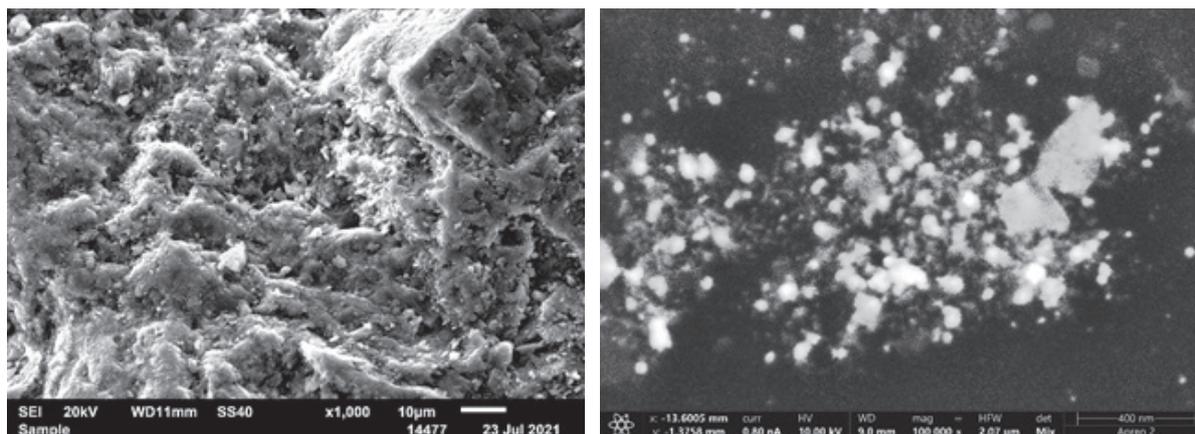


Рисунок 3 – Пример ПЭМ изображения поверхности модифицированного Силохрома С-80 и равномерность распределения модификатора  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$ .

Способность сорбента к удерживанию соединений обусловлена наличием центров адсорбции, активных в проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий. В качестве тестовых веществ для выявления преобладающих взаимодействий на поверхности сорбентов использовали органические соединения, склонные к проявлению определенных типов межмолекулярных взаимодействий: бензол ( $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие), бутанон-2 (донорно-акцепторные взаимодействия с донорами электронов), нитрометан (донорно-акцепторные взаимодействия с акцепторами электронов) и этанол (образование водородных связей) [31]. При выборе сорбатов учитывали, что при термостабилизации поверхности гидроксильный покров кремнезема частично удаляется, и поверхность такого образца состоит из гидрофобных участков и остаточных гидроксильных групп.

Варьирование катиона металла в составе ализаринового комплекса приводит к изменению характеристик удерживания перечисленных органических соединений, например, модифицирование Силохрома С-80 ализаринатами переходных металлов приводит к уменьшению полярности (табл. 2) для спиртов и кетонов в ряду катионов  $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}$ . Такая же закономерность характерна для нитрометана и ароматических углеводородов, также отмечено уменьшение способности к  $\pi$ -комплексобразованию с бензолом и бутаноном, что позволяет судить о снижении вклада донорно-акцепторного взаимодействия в удерживании электронодонорных соединений.

Таблица 2. Коэффициенты полярности ( $K_p$ ) тестовых соединений на исходном Силохроме С-80 – 1 и модифицированном ализаринатами Ni – 2, Co (II) – 3, Cu (II) – 4, Al – 5 при 150 °С ( $n=3-4, P=0.95$ ).

Вещество	1	2	3	4	5
Нитрометан	4.8±0.2	4.1±0.2	3.8±0.2	3.5±0.2	5.3±0.2
Бутанон-2	11.8±0.4	3.0±0.2	5.1±0.2	7.7±0.3	4.4±0.2
Бензол	2.0±0.1	1.8±0.1	1.7±0.1	0.9±0.2	2.1±0.1
Этанол	6.0±0.2	4.5±0.2	4.5±0.2	4.6±0.2	4.2±0.2
Гептен-1	3.8±0.2	3.8±0.2	3.7±0.2	3.7±0.2	2.7±0.1

Согласно условным суммарным коэффициентам полярности, суммарная полярность модифицированных сорбентов снижается в 1.5-2.1 раза по сравнению с исходным Силохромом С-80. Индивидуальными особенностями изменения межмолекулярных взаимодействий на поверхности являются увеличение способности

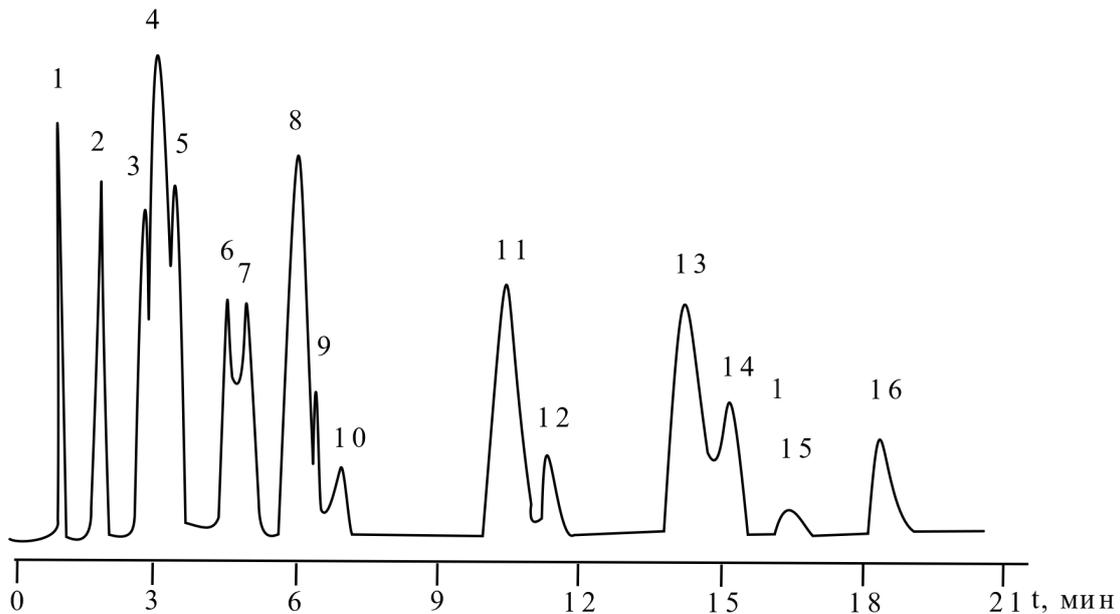
к  $\pi$ -комплексобразованию для поверхностного слоя ализаринового комплекса Al, к донорно-акцепторным взаимодействиям для слоя ализарината Cu(II) и к образованию водородных связей для ализарината Ni. Термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений (табл. 3) определены на основе констант Генри ( $K_T$ ) адсорбции [32], характеризующих специфические взаимодействия сорбат – сорбат, отнесенные к единице поверхности адсорбента.

Таблица 3. Термодинамические характеристики констант Генри ( $K_T$ ) на исходном Силохроме С-80 – 1 и модифицированном ализаринатами Ni – 2, Co (II) – 3, Cu (II) – 4, Al – 5 ( $n=3-5$ ,  $P=0.95$ ).

Вещество	1	2	3	4	5
Нитрометан	41±3	44±4	43±3	26±2	64±5
Бутанон-2	61±4	61±4	59±5	57±3	66±5
Гептен-1	44±3	48±3	47±4	46±3	47±3
Этанол	26±2	27±2	25±2	23±3	57±4
Бензол	132±10	169±13	148±12	135±10	191±15

Рассчитанные величины  $K_T$  указывают на повышение адсорбционного потенциала модифицированного Силохрома, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов, с максимальным увеличением для С-80 + Al(Alz)<sub>3</sub>, что доказывает значительную доступность основных центров поверхности, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами адсорбатов. Несколько иначе ведет себя комплекс стрехзарядным Al(Alz)<sub>3</sub>, который является кислотой Льюиса и способен реагировать с нейтральными донорными молекулами [33].

В целом с использованием комплексов ализарина улучшается симметричность хроматографических пиков, что позволяет проводить успешное разделение веществ. Достигнутое повышение экспрессности анализа происходит за счет ослабления специфических межмолекулярных взаимодействий в результате модифицирования. На рисунке 4 представлена хроматограмма смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов, содержание которых наиболее часто регламентируют в технологическом и экологическом контроле [34, 35].



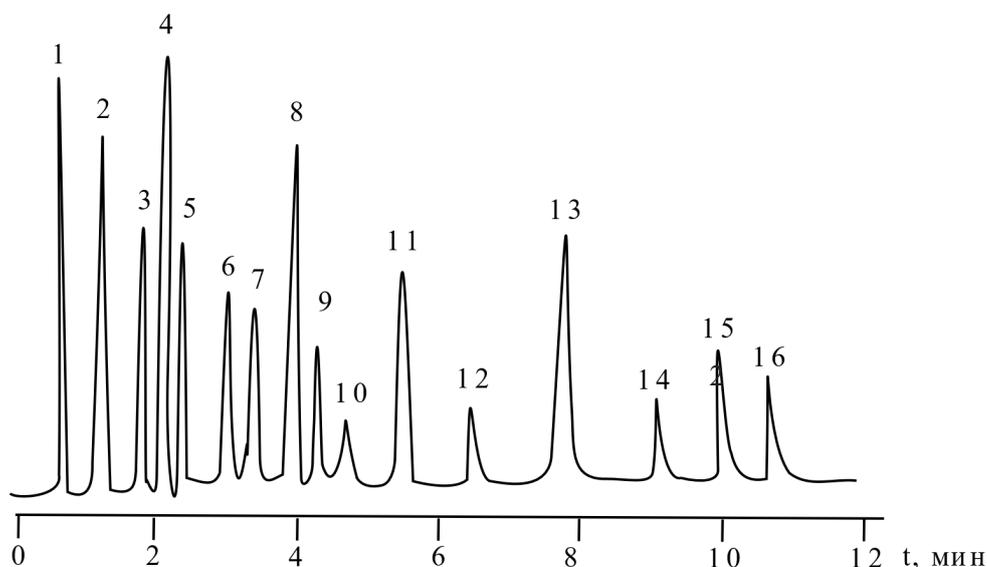


Рисунок 4 – Хроматограммы смеси алкилзамещенных и полиароматических углеводородов на насадочной колонке с Силохромом С-80 (1) и модифицированным 5 %  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  (2) в режиме программирования температуры от 70 до 150 °С (скорость нагрева 10 °С/мин): 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – ксилол, 5 – декалин, 6 – мезитилен, 7 – псевдокумол, 8 – цимол, 9 – нафталин, 10 – дурол, 11 – дифенил, 12 – аценафтен, 13 – флуорен, 14 – фенантрен, 15 – антрацен, 16 – стильбен, 17 – флуорантен.

Применение Силохрома С-80, модифицированного 5%  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$ , позволяет разделить компоненты анализируемой смеси: п-ксилол и о-, м-ксилолы, дифенил и аценафтен, мезитилен и псевдокумол, нафталин и дурол. При этом увеличивается селективность разделения по отношению к высококипящим веществам (фенантрен, антрацен, флуорен). Хроматографические данные показывают увеличение удерживания в ряду ароматических углеводородов, алкенов с увеличением количества  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  на поверхности 5% < 10% < 15%, полярные соединения (этанол, бутанон-2, нитрометан) элюируются быстрее с увеличением содержания ализаринового комплекса катиона металла. Повышенная предрасположенность к донорно-акцепторным взаимодействиям отмечена для сорбента с  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  в количестве 5%, при этом наблюдается наибольшая способность к образованию водородных связей и протон-акцепторному комплексообразованию, возможно, вследствие контакта сорбата с неэкранированными гидроксильными группами Силохрома С-80. Тем не менее, Силохром С-80 с 10%  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  является менее полярным из исследованных сорбентов, что с учетом возросшей селективности делает его использование эффективным для хроматографического разделения и предварительного концентрирования регламентируемых органических микропримесей.

### Заключение

Синтезированы термически стабильные до 280 °С сорбенты на основе кремнезема Силохрома С-80, модифицированного ализаринатами металлов Ni, Co (II), Cu (II) и Al. Нанесение комплексов на поверхность приводит к снижению величины площади удельной поверхности от 84 до 68 м<sup>2</sup>/г (19 %) и коэффициентов полярности в рядах: Силохром-С-80 >  $\text{Ni}(\text{Alz})_2$  >  $\text{Co}(\text{Alz})_2$  >  $\text{Cu}(\text{Alz})_2$  >  $\text{Al}(\text{Alz})_3$ .

Определены закономерности адсорбции органических соединений различных классов на хелатсодержащих сорбентах. Установлено, что при варьировании катиона металла в ряду  $\text{Ni} > \text{Co}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Al} > \text{Cu}(\text{II})$  наблюдается рост констант Генри адсорбции по

отношению к сорбатам, склонным к ориентационным, дисперсионным взаимодействиям и  $\pi$ -комплексобразованию. При донорно-акцепторном взаимодействии селективность и сорбционная емкость изменяются в ряду  $Ni < Co(II) < Cu(II)$  и  $Al > Cu(II)$ .

Исследование поддержано Министерством образования и науки Российской Федерации, грант 0721-2020-0037.

### Список литературы

1. Ogawa M. Mesoporous Silica Layer: Preparation and Opportunity // Chemical Record. –2016. –Vol. 17. –P. 217–232.
2. Слизов Ю.Г. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии / Ю.Г. Слизов, М.А. Гавриленко. – Томск: ТГУ, 2000. – 117 с.
3. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / Тертых В.А., Белякова Л.А. – Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
4. Шмелев А.А., Филиппова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Синтез и изучение адсорбционных свойств мезопористых кремнезёмов, модифицированных никелем и медью // Сорбционные и хроматографические процессы. –2018. – Т. 18. – № 6 – С. 836–844.
5. Фаустова Ж.В., Пахнutowa Е.А., Матвеева Т.Н., Слизов 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.
6. Пахнutowa Е.А., Слизов Ю. Г., Рыжова Г. А. Получение сорбентов с привитыми слоями хелатов ацетоуксусного и малонового эфиров для газовой хроматографии // Ползуновский вестник. – 2013. – №1– С. 179-182.
7. Lalia-Kantouri M., Bakola-Christainopolou M. Spectral and thermal studies of some bivalent metal chelates of various hydroxy-quinones // Thermochimica Acta, 1986. – Vol. 104 – P. 39–60.
8. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
9. Тарасевич И.Ю., Бондаренко В.С., Жукова И.А., Иванова Г.З. Структура модифицирующих слоев и идентификация остаточных гидрофильных групп на поверхности модифицированного кремнезема по данным адсорбционных и хроматографических измерений // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. - № 2. – С. 244-250.
10. Котельникова А.Т., Кузнецов В.Б., Муравьев П.Г. Изостерические теплоты сорбции углекислоты, спиртов и воды на кремнеземе, импрегнированном серебром // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 3. – С. 399–407.
11. Фоменко О.Е., Ресснер Ф. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 5. – С. 633–642.
12. Zhang X., Guo C., Wang X., Wu Y. Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. – 2012. – Т. 27. – № 6. – С. 1048-1088.
13. Galarneau A., Renard G., Mureseanu M., Tourrette A. Synthesis of Sponge Mesoporous Silicas from lecithin/dodecylamine mixedmicelles in ethanol/water: A route towards efficient biocatalysts // Microporous and mesoporous materials. – 2007. – Т. 104. – № 1-3. – С. 103-114.
14. Kupiec K., P. Konieczka, Namieśnik J. Characteristics, Chemical Modification Processes as well as the Application of Silica and its Modified Forms // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2009. – V. 392. – P. 60–69.
15. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. –М.: Химия, 1975. – 400 с.
16. Тертых В.А. Белякова Л.А. Особенности химического модифицирования кремнезема органическими соединениями // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. –Т. 34. – № 3. – С. 395–405.
17. Тугарева Д.А., Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С. Сорбционные и селективные свойства бинарного сорбента «Супрамолекулярный жидкий кристалл ацетилозилированный

- β-циклодекстрин» в условиях газовой хроматографии // *Liquid Crystals and their Application*. – 2017. – Т.17. – № 4. – С. 49–50.
18. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т. 10. – № 5. – С. 713–722.
19. Natsuki J., Natsuki T., Hashimoto Y. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications // *International Journal of Materials Science and Applications* – 2015. – Vol. 4. – № 5. – P. 325–332.
20. Котельникова А.Т., Кузнецов В.Б., Муравьев П.Г. Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – № 1. – С. 147–153.
21. Моросанова Е.И., Максимова И.М., Золотов Ю.А. Имобилизованные на силикагеле N,O,S-содержащие макроциклические соединения для разделения ионов металлов в варианте ТСХ // *Журнал аналитической химии*. – 1992. – Т. 47. – № 10-11. – С. 1854–1859.
22. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А., Плетнев И.В. Динамическая модификация силикагеля с привитыми гидрофобными группами комплексообразующими реагентами и последующая сорбция металлов // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. – 1993. – Т. 34. – № 4. – С. 390–394.
23. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66. – № 7. – С. 702–712.
24. Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 451. – Is. 2. – P. 271 – 278
25. Фаустова Ж.В., Пахнутова Е.А., Матвеева Т.Н., Слизов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. – 2018. – №2. – С. 114–12.
26. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Координационная химия*. – 2001. – Т.28. – №10. – С. 783–800.
27. Ливенсон Б.Б. Химические реактивы и высокочистые химические вещества / Б.Б. Ливенсон М.М., Ротенштейн И.А. Медведская – М.: Химия, 1983. – 704 с.
28. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл – М.: Мир, 1969. – 514 с.
29. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1991. – 536 с.
30. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Структура привитого слоя модифицированных кремнеземов // *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1989. – Т. 34. – № 3. – С. 308–316.
31. Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н., Ларионов О.Г., Буланова А.В., Мякишева Е.А., Ревина А.А. Исследование поверхностных свойств силикагеля, модифицированного наночастицами серебра, методом газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 98–105.
32. Blitz J.P. *Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*/ Edited by: J.P. Blitz, Ch.B. Little. – Woodhead Publishing, 1999. – 400 p.
33. Soubayrol P., Dana G. Aluminium-27 solid-state NMR study of aluminium coordination complexes of alizarin // *Magnetic resonance in chemistry*. – 1996. – Vol. 34. – P.638–645.
34. Мотузова Г.В. Загрязнения почв и сопредельных сред / Г.В. Мотузова. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 71 с.
35. Сафарова В.И. Экоаналитический контроль в системе оценки качества окружающей среды /Ф.Х. Кудашева, А.А. Фаухутдинов, Г.Ф. Шайдулина – М.: Интер, 2004. – 228 с.

Ю. Г. Слизов, Е. А. ПахнUTOва, Ж. В. Фаустова, А. И. Бугаева, М.А. Гавриленко  
Томск мемлекеттік ұлттық зерттеу университеті, Томск, Ресей Федерациясы

### Өтпелі металдардың ализарин кешендерінің беткі қабаттарындағы органикалық қосылыстардың адсорбциясының ерекшеліктері

**Аңдатпа.** Хроматографияда өңделмеген Силохром С-80 қолдану полярлық қосылыстардың жоғары ұстау параметрлеріне, хроматографиялық шыңдардың эрозиясына және асимметриясына байланысты шектеулі. Силохром с-80 бетін өзгерту әдісі ұсынылды және Ni, Co(II), Cu(II), Al металл ализаринаттарының беткі қабаты бар термиялық тұрақты газ-хроматографиялық сорбенттер синтезделді. Хроматографиялық ұстау заңдылықтары анықталды және органикалық қосылыстардың әртүрлі кластарына қатысты жаңа сорбциялық материалдардың полярлығы мен селективтілігін салыстырмалы бағалау жүргізілді. Ализарин кешендерін қолдану хроматографиялық шыңдардың симметриясын жақсартады, бұл заттардың сәтті бөлінуіне мүмкіндік береді. Талдаудың экспрессивтілігінің жоғарылауы модификация нәтижесінде нақты молекулааралық өзара әрекеттесулердің әлсіреуіне байланысты. Алкил алмастырылған және полиароматты көмірсутектерді бірлесіп анықтау үшін газ хроматографиясында металл ализаринаттарының адсорбциялық қабаттары бар сорбенттерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

**Түйін сөздер:** газ хроматографиясы, сорбент, кремний диоксиді, силохром, металл кешені, ализаринат, хелат, никель, кобальт, мыс, алюминий, экология

Yu.G. Slizhov, E.A. PakhnUTOva, Zh.V. Faustova, A.I. Bugaeva, M.A. Gavrilenko  
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

### Features of adsorption of organic compounds on the surface layers of alizarin transition metal complexes

**Abstract.** The use of untreated Silochrome C-80 in chromatography is limited due to the high retention parameters of polar compounds, blurring and asymmetry of chromatographic peaks. A method for modifying the surface of Silochrome C-80 is proposed and thermally stable gas chromatographic sorbents with a surface-deposited layer of metal alizarinates Ni, Co(II), Cu(II), Al are synthesized. The regularities of chromatographic retention were revealed and a comparative assessment of the polarity and selectivity of new sorption materials with respect to various classes of organic compounds was carried out. The use of alizarin complexes improves the symmetry of chromatographic peaks, which allows for successful separation of substances. The achieved increase in the expressiveness of the analysis occurs due to the weakening of specific intermolecular interactions as a result of modification. The possibility of using sorbents with adsorption layers of metal alizarinates in gas chromatography for the joint determination of alkyl-substituted and polyaromatic hydrocarbons is shown.

**Keywords:** gas chromatography, sorbent, silica, silochrome, metal complex, alizarinate, chelate, nickel, cobalt, copper, aluminum, ecology

### References

1. Ogawa M. Mesoporous Silica Layer: Preparation and Opportunity, *Chemical Record*, 17, 217–232(2016).
2. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Primenenie vnutrikompleksnyh soedinenij v gazovoj hromatografii [Application of intra-complex compounds in gas chromatography] (TGU, Tomsk, 2000, 720 p.) [in Russian]
3. Tertyh V.A., Belyakova L.A. Himicheskie reakcii s uchastiem poverhnosti kremnezema [Chemical reactions involving silica surface] (Naukova dumka, Kiev, 1991, 264 p.) [in Russian]

4. Shmelev A.A., Filippova E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Sintez i izuchenie adsorbtsionnykh svoystv mezoporistykh kremnezemov, modifitsirovannykh nikel'm i med'yu [Synthesis and study of adsorption properties of mesoporous silica modified with nickel and copper], Sorbtsionnye i hromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes].18(6).836–844(2018). [in Russian]
5. Faustova ZH.V., Pahnutova E.A., Matveeva T.N., Slizhov Yu.G. Adsorbtsionnye svoystva poverhnostnykh sloev silikagelya, modifitsirovannykh acetilacetonatami perekhodnykh metallov [Adsorption properties of silica gel surface layers modified with transition metal acetylacetonates], Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki [Bulletin of Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural sciences].2.114–125(2018). [in Russian]
6. Pahnutova E.A., Slizhov Yu. G., Ryzhova G. L. Poluchenie sorbentov s privityimi sloyami helatov acetouksusnogo i malonovogo efirov dlya gazovoy hromatografii [Preparation of sorbents with grafted layers of chelates of acetoacetic and malonic esters for gas chromatography], Polzunovskiy vestnik [Polzunovsky Bulletin].2(1).179-18(2013) [in Russian]
7. Lalia-Kantouri M., Bakola-Christainopolou M. Spectral and thermal studies of some bivalent metal chelates of various hydroxy-quinones, *Thermochimica Acta*, 104, 39–60(1986).
8. Lisichkin G. V. Himiya privitykh poverhnostnykh soedinenij [Chemistry of grafted surface compounds] (Fizmatlit, Moscow, 2003, 592 p.) [in Russian]
9. Tarasevich I.YU., Bondarenko V.C., Zhukova I.A., Ivanova G.Z. Struktura modifitsiruyushchikh sloev i identifikatsiya octatochnykh gidrofil'nykh grupp na poverhnochni modifitsirovannogo kremnezema po dannym adorbtsionnykh i hromatograficheskikh izmerenij [Structure of modifying layers and identification of residual hydrophilic groups on the surface of modified silica according to adsorption and chromatographic measurements], *Kolloidnyy zhurnal* [Colloidal Journal]. 69(2). 244-250(2007). [in Russian]
10. Kotel'nikova A.T., Kuznecov V.B., Murav'ev P.G. Izostericheskie teploty sorbcii uglevodorodov, spirtov i vody na kremnezeme, impregnirovannom serebrom [Isosteric heat of sorption of hydrocarbons, alcohols and water on silica impregnated with silver], *Sorbtsionnye i hromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 9(3).399–407(2009). [in Russian]
11. Fomenko O.E., Ressler F. Modifitsirovanie silikatnykh poverhnostej putem silirovaniya ih kremnijorganicheskimi soedineniyami [Modification of silicate surfaces by silylating them with organosilicon compounds], *Sorbtsionnye i hromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 9(5).633–642(2009). [in Russian]
12. Zhang X., Guo C., Wang X., Wu Y. Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica, *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 27, 6, 1048-1088(2012).
13. Galarneau A., Renard G., Muresanu M., Tourrette A. Synthesis of Sponge Mesoporous Silicas from lecithin/dodecylamine mixedmicelles in ethanol/water: A route towards efficient biocatalysts, *Microporous and mesoporous materials*, 104, 1-3, 103-114(2007).
14. Kupiec K., P. Konieczka, Namieśnik J. Characteristics, Chemical Modification Processes as well as the Application of Silica and its Modified Forms, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 392, 60–69(2009).
15. Avgul' N.N., Kiselev A.V., Poshkus D.P. Adsorbtsiya gazov i parov na odnorodnykh poverhnostyakh [Adsorption of gases and vapors on homogeneous surfaces] (*Kimia*, Moscow, 1975, 400 p.) [in Russian]
16. Tertykh V.A. Belyakova L.A. Osobennosti himicheskogo modifitsirovaniya kremnezema organicheskimi soedineniyami [Features of chemical modification of silica by organic compounds], *Zhurnal vsoyuznogo himicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society].34(3).395–405(1989). [in Russian]
17. Tugareva D.A., Onuchak L.A., Kuraeva YU.G., Kapralova T.S. Sorbtsionnye i selektivnye svoystva binarnogo sorbenta «Supramolekulyarnyy zhidkij kristall acetiltosilirovannyy  $\beta$ -ciklodekstrin» v usloviyakh gazovoy hromatografii [Sorption and selective properties of the binary sorbent “Supramolecular liquid crystal acetyltosylated  $\beta$ -cyclodextrin” in gas chromatography], *Zhidkie kristally i ih primeneniye* [Liquid Crystals and their Application].17(4).49–50(2017). [in Russian]
18. Parkaeva S.A., Belyakova L.D., Revina A.A., Larionov O.G. Adsorbtsionnye svoystva kremnezema, modifitsirovannogo stabil'nymi nanochasticami palladiya, po dannym gazovoy hromatografii [Adsorption properties of silica modified with stable palladium nanoparticles, according to gas chromatography], *Sorbtsionnye i hromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes]. 10(5).713–722(2010). [in Russian]
19. Natsuki J., Natsuki T., Hashimoto Y. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications, *International Journal of Materials Science and Applications*, 4, 5, 325–332(2015).

20. Kotel'nikova A.T., Kuznecov V.B., Murav'ev P.G. Sorbcionnye svojstva silohroma, impregnirovannogo serebrom, po dannym gazovoj hromatografii [Sorption properties of silochrome impregnated with silver, according to gas chromatography], Sorbcionnye i hromatograficheskie processy [Sorption and chromatographic processes]. 9(1). 147-153(2009). [in Russian]
21. Morosanova E.I., Maksimova I.M., Zolotov YU.A. Immobilizovannye na silikagele N,O,S-soderzhashchie makrociklicheskie soedineniya dlya razdeleniya ionov metallov v variante TSKH [Immobilized on silica gel N,O,S-containing macrocyclic compounds for the separation of metal ions in the TLC variant], Zhurnal analiticheskoy himii [Journal of Analytical Chemistry]. 47(10-11). 1854-1859(1992). [in Russian]
22. Semenova N.V., Morosanova E.I., Zolotov YU.A., Pletnev I.V. Dinamicheskaya modifikaciya silikagelya sprivitymigidrofobnymigruppami kompleksobrazuyushchimi reagentami i posleduyushchaya sorbciya metallov [Dynamic modification of silica gel with complexing reagents grafted with hydrophobic groups and subsequent sorption of metals], Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Himiya [Bulletin of the Moscow University. Ser. 2. Chemistry]. 34(4) 390-394(1993). [in Russian]
23. Zaporozhec O.A., Gaver O.M., Suhan V.V. Immobilizaciya analiticheskikh reagentov na poverhnosti nositelej [Immobilization of analytical reagents on the surface of carriers], Uspekhi himii [Advances in chemistry]. 66(7). 702-712(1997). [in Russian]
24. Rykowska I., Wasiak W. Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III), Analytica Chimica Acta, 451, 2, 271 - 278(2002).
25. Faustova ZH.V., Pahnutowa E.A., Matveeva T.N., Slizhov YU.G. Adsorbcionnye svojstva poverhnostnykh sloev silikagelya, modifitsirovannykh acetilacetatami perekhodnykh metallov [Adsorption properties of silica gel surface layers modified with transition metal acetylacetonates], Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki [Bulletin of Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural sciences]. 2. 114-12(2018). [in Russian]
26. Slizhov Yu.G., Gavrilenco M.A. Kompleksoobrazovanie s uchastiem helatov metallov na granice razdela faz v gazovoj hromatografii [Complexation involving metal chelates at the phase interface in gas chromatography], Koordinacionnaya himiya [Coordination chemistry]. 28(10). 783-800(2001). [in Russian]
27. Livenson B.B., Rotenshtejn M.M., Medvedskaya I.A. Himicheskie reaktivy i vysokochistye himicheskie veshchestva [Chemical reagents and high-purity chemicals] (Kimia, Moscow, 1983, 704 p.) [in Russian]
28. Littl L. Infkrasnye spektry adsorbirovannykh molekul [Infrared spectra of adsorbed molecules] (Mir, Moscow, 1969, 514 p.) [in Russian]
29. Nakamoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedinenij [IR spectra and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds] (Mir, Moscow, 1991, 536 p.) [in Russian]
30. Kudryavcev G.V., Staroverov S.M. Struktura privitogo sloya modifitsirovannykh kremnezemov [Structure of grafted layer of modified silica], Zhurnal vsesoyuznogo himicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva [Journal of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society]. 34(3). 308 - 316(1989). [in Russian]
31. Belyakova L.D., Kolomiec L.N., Larionov O.G., Bulanova A.V., Myakisheva E.A., Revina A.A. Issledovanie poverhnostnykh svojstv silikagelya, modifitsirovannogo nanochasticami srebra, metodom gazovoj hromatografii [Investigation of the surface properties of silica gel modified with silver nanoparticles by gas chromatography], Sorbcionnye i hromatograficheskie processy [Sorption and chromatographic processes]. 7(1). 98-105(2007). [in Russian]
32. Blitz J.P. Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces (Woodhead Publishing, NY, 1999, 400 p.)
33. Soubayrol P., Dana G. Aluminium-27 solid-state NMR study of aluminium coordination complexes of alizarin, Magnetic resonance in chemistry, 34, 638-645(1996).
34. Motuzova G.V. Zagryazneniya pochv i sopredel'nykh sred [Pollution of soils and adjacent environments] (MGU, Moscow, 2000, 71 p.) [in Russian]
35. Safarova V.I., Kudasheva F.H., Fauhutdinov A.A., Shajdulina G.F. Ekoanaliticheskij kontrol' v sisteme ocenki kachestva okruzhayushchej sredy [Eco-analytical control in the environmental quality assessment system] (Inter, Moscow, 2004, 228 p.) [in Russian]

### Сведения об авторах:

**Слизов Юрий Геннадьевич** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Пахнутова Евгения Андреевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Фаустова Жанна Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Бугаева Александра Игоревна** – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Гавриленко Михаил Алексеевич** – автор для корреспонденции, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Yuri G. Slizhov** – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Pakhnutova Evgeniya Andreevna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Faustova Zhanna Vladimirovna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Bugaeva Alexandra Igorevna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Gavrilenko Mikhail Alekseevich** – corresponding author, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.



**Copyright:** © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).