

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО 1-ФЕНИЛАЗО-2-  
НАФТОЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2017 г. А. И. Макарычева\*, Ю. Г. Слизов

Томский государственный университет, Томск, Россия

\*e-mail: sandra\_tsu@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2016 г.

Получены газохроматографические сорбенты на основе Силохрома С80, модифицированные синтезированными 1-фенилазо-2-нафтольными комплексами 3d-металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II)). Исследованы их структурные, хроматографические и сорбционные характеристики; установлено, что модифицирование 1-фенилазо-2-нафтолатами переходных металлов оказывает существенное влияние на хроматографическую полярность и селективность сорбционных материалов. Возможность практического применения полученных сорбентов показана на примерах газохроматографического разделения смесей органических соединений различных классов.

*Ключевые слова:* газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, 1-фенилазо-2-нафтол, хроматографическая полярность

DOI: 10.7868/S0044453717090205

В настоящее время газохроматографический метод анализа решает множество важных аналитических задач по разделению смесей антропогенного и природного происхождения, что предполагает наличие широкого набора сорбционных материалов. В связи с чем, по-прежнему актуальной является проблема целенаправленного создания новых хроматографических материалов с улучшенными сорбционными свойствами и аналитическими характеристиками [1, 2].

Комплексные соединения переходных металлов, благодаря их способности к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент, находят свое применение в качестве модификаторов сорбционных материалов и позволяют значительно расширить круг аналитических возможностей при разделении многокомпонентных органических смесей, а также открывают дополнительные перспективы их использования для сорбционного концентрирования микропримесей [3, 4].

1-Фенилазо-2-нафтол (SudanI, SI) образует с 3d-металлами термостабильные комплексы со стехиометрическим составом 2:1, которые хорошо изучены [5–7]. Благодаря наличию в их структуре электронодонорных атомов азота, кислорода, а также  $\pi$ -систем и комплексообразующих ионов металлов указанные соединения достаточно перспективны для применения в качестве мо-

дифицирующих агентов сорбционных материалов.

Целью настоящей работы являлось получение сорбентов на основе Силохрома С80, адсорбционно модифицированного 1-фенилазо-2-нафтольными комплексами кобальта(II), никеля(II) и меди(II), изучение их физико-химических, сорбционных характеристик и возможности применения для селективных газохроматографических разделений многокомпонентных смесей органических соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза хроматографических сорбентов были использованы следующие химические реактивы ЗАО “Вектон”: хлорид меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ч.д.а.), хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”), ацетат кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , “ч.д.а.”), гидроксид натрия (NaOH, “ч.д.а.”), соляная кислота (HCl, “о.с.ч.” 20-4), нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ , “ч.д.а.”), анилин ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , “ч.”); 2-нафтол ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ , 99%, “Aldrich”), этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 96%, ООО “СиртМед”), дистиллированная вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), силикагель марки Силохром С80 (фракция 0.20–0.316 мм ООО “ХромЛаб”).

Структура 1-фенилазо-2-нафтольных комплексов Cu(II), Co(II) и Ni(II) была изучена методом ИК-спектроскопии в диапазоне 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$  с использованием фурье-спектрометра

“Cary 600” (Agilent Technologies). Также для синтезированных хелатов и несвязанного лиганда были зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния, которые возбуждались лазером 538 нм с мощностью 2 мВт, “Senterra” (Bruker).

Диапазоны рабочих температур полученных сорбционных материалов определяли методом термического анализа на приборе “Netzsch STA 449C”. Кривые ДСК получены в интервале температур 25–900°C со скоростью нагрева 10°/мин в воздушной атмосфере.

Визуальная оценка поверхности хелатсодержащих сорбентов проведена с помощью метода растровой электронной микроскопии на приборе “Hitachi TM 3000” с микроанализатором “QUANTAX 70” при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Измерение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) сорбентов осуществляли на анализаторе “TriStar 3020” (Micrometrics). Для расчета  $S_{уд}$  использовался многоточечный метод БЭТ.

Исследование хроматографических параметров проводили на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором “МАЭСТРО 7820” (Agilent Technologies), при температурах 150, 170, 200°C, скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Синтез 1-фенилазо-2-нафтола проведен с помощью последовательных реакций диазотирования и азосочетания [8], полученный ярко-красный осадок промывали ледяной дистиллированной водой и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход продукта составил 83.5%,  $T_{пл} = 131^\circ\text{C}$ .

Бис-1-фенилазо-2-нафтолаты меди(II), кобальта(II) и никеля(II) получены [5–7] путем медленного сливания горячих растворов соли соответствующего переходного металла ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.005 моль в 70 мл воды и 1-фенилазо-2-нафтола 0.01 моль в 200 мл этанола. Смесь кипятили с обратным холодильником 4 ч. Осадок отфильтровывали и промывали горячим этанолом. Выход составил 83%  $\text{Cu}(\text{Sudan I})_2$ , 61%  $\text{Co}(\text{Sudan I})_2$  и 90%  $\text{Ni}(\text{Sudan I})_2$ .

В качестве основы для создания сорбционных хелатсодержащих материалов использовали Силохром С80. Синтезированные комплексные соединения переходных металлов наносили на поверхность Силохрома С80 в количестве 4 мас. % из хлороформа методом постепенного испарения растворителя. Модифицированными сорбентами заполняли металлические насадочные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм (Agilent), а также сорбционные стальные трубки 89 мм × 5 мм (Markes International).

Оценка применимости полученных хелатсодержащих хроматографических сорбентов для

сорбционного концентрирования была проведена методом динамической газовой экстракции модельных растворов летучих органических соединений различных классов: гексана, бензола, хлороформа, ацетона и этилацетата. Для этого через водный раствор с заданной концентрацией тестового летучего органического соединения (ЛОС) 20 ppm пропускали азот со скоростью 30 мл/мин, далее поток газа-экстрагента из пространства над модельным раствором направлялся через патрон, заполненный модифицированным сорбентом (0.200 г). Для контроля за процессом сорбции отбирали пробы газовой фазы до и после сорбционного патрона и определяли в них концентрации ЛОС газохроматографическим методом.

На основе полученных данных были построены выходные кривые удерживания тестовых соединений, которые являются отражением закономерностей, проявляющихся при динамической сорбции. Они представляют собой зависимости  $C/C_0$  от  $V$ , где  $C$  и  $C_0$  – концентрации аналита в газовой фазе после трубки с сорбентом и до трубки соответственно;  $V$  – объем пробы, пропущенный через сорбционную трубку. По кривым удерживания для каждого тестового вещества определяли объем до проскока ( $V_B$ ) и объем удерживания ( $V_R$ ). За величину  $V_B$  принимают объем пробы, пропущенный через колонку, который соответствует 95%-ому извлечению ( $C = 0.05C_0$ ) аналита из пробы. Величина  $V_R$  соответствует объему пропущенной через колонку пробы, при котором концентрация на выходе из сорбционной трубки равна половине исходной [9, 10].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах синтезированных комплексных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения, относящиеся к нескольким типам колебаний связей лиганда ( $740\text{ см}^{-1}$  –  $\omega\text{ CH}$ ,  $970\text{ см}^{-1}$  –  $\delta\text{ CH}$ ,  $1349$ – $1394\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_s\text{ CC} + \delta\text{ CH} + \nu_s\text{ CN}$ ,  $1442$ – $1458\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_s\text{ CO} + \delta\text{ CH} + \nu_s\text{ CN}$  и др.) Полосы поглощения средней интенсивности в области  $3450\text{ см}^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям связей O–H, присутствуют только в ИК-спектре исходного 1-фенилазо-2-нафтола. Колебания связей M–O и M–N в комплексных соединениях проявляются в зарегистрированных спектрах комбинационного рассеяния в областях  $230\text{ см}^{-1}$  и  $520/290\text{ см}^{-1}$  соответственно. Результаты, полученные методами ИК- и КР-спектроскопии, согласуются с литературными источниками [6] и позволяют судить о прошедших процессах комплексообразования в результате синтеза 1-фенилазо-2-нафтолатов переходных металлов.

**Таблица 1.** Индексы удерживания Ковача ( $I$ ), константы Роршнайдера ( $x, y, z, s, u$ ) и суммарная полярность сорбентов, 150°C

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитропропан		Пиридин		$\Sigma(x, y, z, s, u)$
	$I$	$x$	$I$	$y$	$I$	$z$	$I$	$s$	$I$	$u$	
Силохром С80	706	1.45	1005	7.09	1207	7.31	1111	7.53	1544	9.97	33.35
Силохром С80 + Co(Sudan I) <sub>2</sub>	625	0.64	701	4.05	841	3.65	870	5.12	—	—	—
Силохром С80 + Ni(Sudan I) <sub>2</sub>	683	1.22	875	5.79	1084	6.08	1010	6.52	1380	8.33	27.94
Силохром С80 + Cu(Sudan I) <sub>2</sub>	639	0.78	745	4.49	946	4.70	910	5.52	1237	6.90	22.39

Согласно данным термического анализа, температуры начала разложения 1-фенилазо-2-нафтольных комплексов указывают на следующий порядок изменения их термической стабильности:  $\text{Co(SudanI)}_2 < \text{Cu(SudanI)}_2 < \text{Ni(SudanI)}_2$  и составляют 210, 250 и 260°C соответственно, что определяет достаточно высокую термическую устойчивость хелатсодержащих сорбентов и позволяет использовать их в том числе и для разделения смесей высококипящих органических соединений.

Оценка методом растровой электронной микроскопии модифицированной поверхности Силохрома С80 показала, что комплексные соединения осаждаются на поверхности сорбента в виде игольчатых кристаллов (для  $\text{Cu(Sudan I)}_2$  и  $\text{Ni(Sudan I)}_2$ ) и хлопьевидных частиц (для  $\text{Co(Sudan I)}_2$ ) достаточно равномерно с некоторым увеличением плотности покрытия в местах дефектов поверхности силикагеля.

Результаты расчета удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность Силохрома С80 комплексных соединений хелатного типа в виде адсорбционного слоя приводит к уменьшению удельной поверхности, и, соответственно, пористости, что связано с удерживанием комплексов краями крупных пор. Так, для немодифицированного Силохрома  $S_{\text{уд}}$  составляет 84 м<sup>2</sup>/г,  $d_{\text{пор}}$  – 42.2 нм, а после нанесения 1-фенилазо-2-нафтолатов металлов  $S_{\text{уд}}$  находится в диапазоне 61–76 м<sup>2</sup>/г, а  $d_{\text{пор}}$  – 36.4–33.7 нм.

Для полученных сорбционных материалов были определены параметры удерживания тестовых соединений различных классов (алканы, алкены, ароматические углеводороды, спирты и кетоны). Установлено, что ароматические углеводороды элюируются дольше на сорбентах, содержащих медь и кобальт в качестве комплексобразователя по сравнению с немодифицированным Силохромом С80. По отношению к кислородсодержащим тестовым веществам наблюдается значительное уменьшение времени удерживания на Силохроме С80 + Co(Sudan I)<sub>2</sub> и Силохроме С80 + Cu(Sudan

I)<sub>2</sub>; для сорбента, содержащего комплекс с никелем, изменения менее значительны.

Полярность синтезированных сорбентов оценивали с помощью индексов удерживания Ковача, констант Роршнайдера, термодинамических параметров сорбции тестовых веществ. Химическая природа, структура комплекса определяют индивидуальный характер изменения рассматриваемых параметров. По отношению к электронодонорным кислородсодержащим и азотсодержащим соединениям коэффициенты полярности снижаются в результате модифицирования наиболее значительно, для ароматических соединений тенденция к уменьшению коэффициентов полярности менее выражена (табл. 1). Согласно суммарным коэффициентам полярности наименее полярны Силохром С80, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтольным комплексом меди(II).

Дифференциальная свободная мольная энергия адсорбции (табл. 2) характеризует способность полученных сорбентов к различным видам межмолекулярных взаимодействий с молекулами сорбатов. Модифицирование Силохрома С80 1-фенилазо-2-нафтолатами Co(II), Ni(II), Cu(II) приводит к уменьшению полярности исследуемых сорбентов по отношению к электронодонорным соединениям – спиртам, кетонам, нитросоединениям за счет снижения способности образовывать водородные связи и ослабления донорно-акцепторного взаимодействия с тестовыми веществами. Для ароматических соединений значения  $\Delta G$  минимальны, что связано с меньшей способностью к образованию  $\pi$ -комплексов по сравнению с другими видами межмолекулярных взаимодействий. Мольная энергия адсорбции метиленового звена возрастает относительно немодифицированного силикагеля, что отражается на увеличении времени элюирования *n*-алканов, при этом абсолютные значения  $\Delta G_{\text{СН}_2}$  указывают на то, что вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции невелик.

**Таблица 2.** Дифференциальные мольные свободные энергии адсорбции ( $\Delta G$ ) тестовых соединений, 150°C

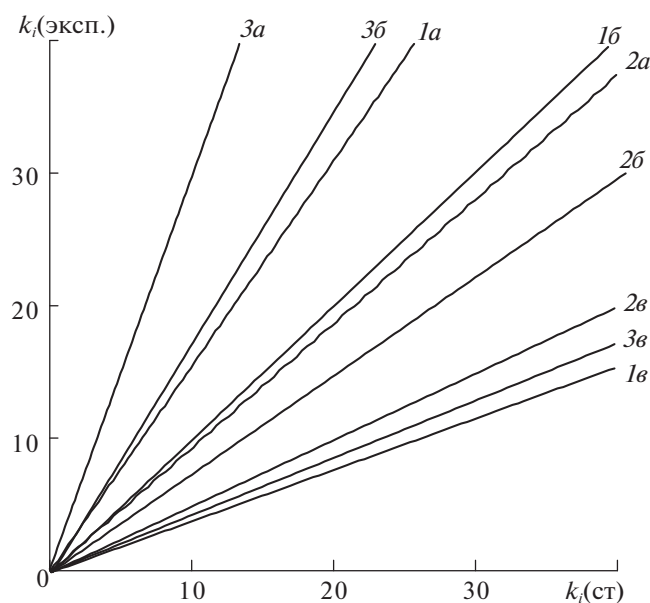
Сорбент	$-\Delta G$ , кДж/моль					
	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	Пиридин	$-\text{CH}_2-$
Силохром С80	4.38	9.72	13.32	11.61	19.30	1.77
Силохром С80 + Co(Sudan I) <sub>2</sub>	5.14	6.87	10.16	10.63	—	2.29
Силохром С80 + Ni(Sudan I) <sub>2</sub>	3.28	7.53	5.95	8.98	17.54	2.23
Силохром С80 + Cu(Sudan I) <sub>2</sub>	4.24	6.48	10.55	9.84	16.57	2.09

Для оценки селективности хроматографических материалов построены зависимости коэффициентов емкости колонок ( $k_i$  (эксп)) с хелатсодержащими сорбентами от такой же величины для колонки с немодифицированным Силохромом С80 ( $k_i$  (ст)), принятой в качестве стандартной (рис. 1). Использование 1-фенилазо-2-нафтолатов переходных металлов для модифицирования Силохрома С80 позволяет расширить возможности газохроматографического анализа за счет изменения коэффициентов емкости, которые для модифицированных сорбентов имеют достаточно высокие значения по отношению к *n*-алканам и ароматическим углеводородам. Для спиртов  $k_i$ , в результате модифицирования Силохрома С80 хелатными комплексами, характеризуется меньшими значениями, что позволяет повысить экспрессность анализа полярных соединений. Наибольшая селективность разделения гомологов то-

го или иного класса органических соединений достигается на колонках с максимальным углом наклона линейных зависимостей коэффициентов емкости колонки. Согласно представленным графическим зависимостям, наибольшая селективность разделения внутри гомологических рядов алканов и аренов наблюдаются на сорбентах, содержащих 1-фенилазо-2-нафтолат кобальта(II).

Для изучения сорбционных свойств хелатсодержащих сорбентов при работе в режиме динамического сорбционного концентрирования были построены выходные кривые удерживания тестовых веществ различных классов. Исходный Силохром С80 и синтезированные на его основе хелатсодержащие сорбенты обеднены микропорами, отвечающими за сорбцию неполярных, слабо- и среднеполярных соединений, в связи с чем выходные кривые удерживания гексана и бензола имеют ход, отличный от s-образного, с резким увеличением величины  $C/C_0$  при малых объемах пропущенной пробы, кривые достаточно быстро выходят на насыщение. Максимальные параметры удерживания  $V_B$  и  $V_R$  (табл. 3) характерны для полярных веществ — ацетона и этилацетата, что можно объяснить сродством синтезированных сорбционных материалов к электронодонорным кислородсодержащим соединениям, а также преобладанием в текстуре Силохрома мезопор, имеющих максимальный сорбционный потенциал, отвечающих за сорбцию полярных соединений. При этом следует отметить, что сорбенты, модифицированные 1-фенилазо-2-нафтолатами характеризуются большими значениями  $V_B$ ,  $V_R$  по сравнению с Силохромом С80 для всех тестовых ЛОС.

Полученные хроматографические материалы апробировались для разделения смесей органических соединений различных классов. Силохром С80, модифицированный комплексом Co(SudanI)<sub>2</sub>, обладает пониженной полярностью по отношению к карбонильным соединениям по сравнению с исходным силикагелем, что делает возможным осуществить более экспрессное и селективное разделение смесей альдегидов и кетонов (рис. 2).



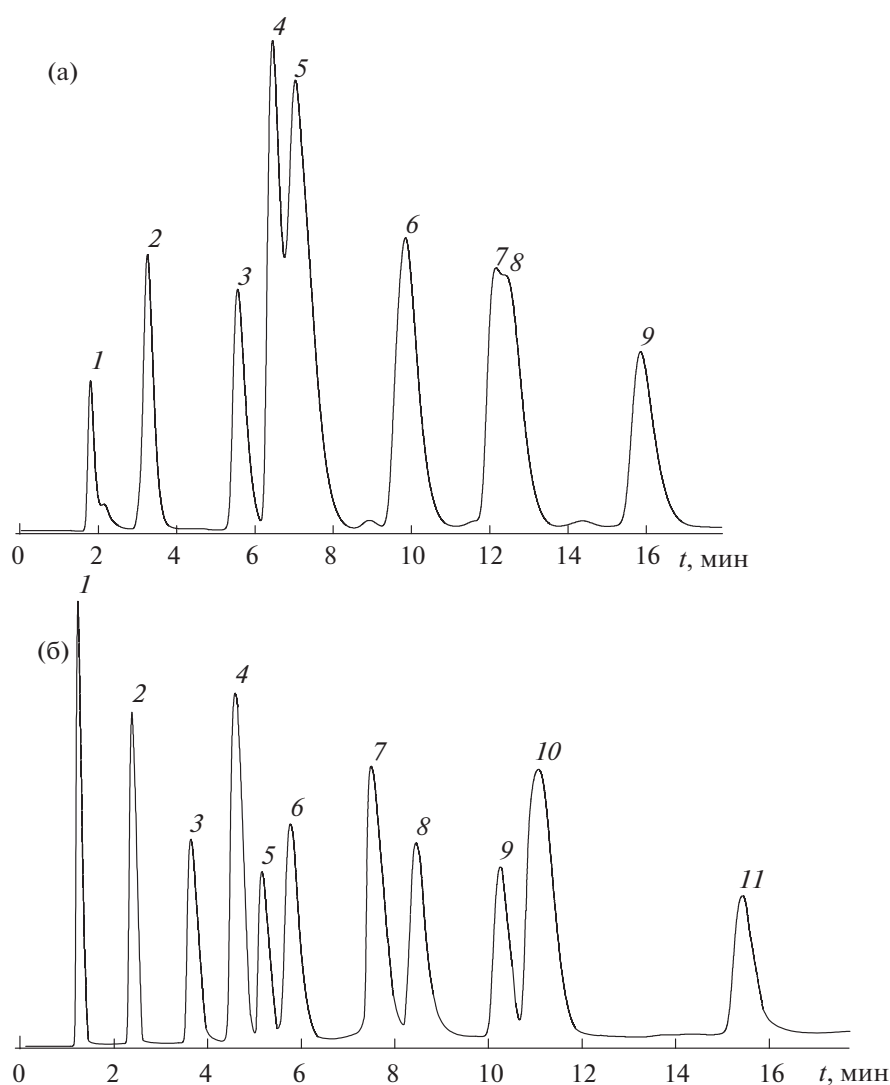
**Рис. 1.** Зависимости коэффициентов емкости алканов (а), аренов (б) и спиртов (в) на Силохrome С80, модифицированном Cu(SudanI)<sub>2</sub> (1), Ni(SudanI)<sub>2</sub> (2), Co(SudanI)<sub>2</sub> (3).

**Таблица 3.** Объемы до проскока ( $V_B$ , мл) и объемы удерживания ( $V_R$ , мл) при концентрировании тестовых ЛОС для различных сорбентов

Сорбент	Гексан		Бензол		Хлороформ		Ацетон		Этилацетат	
	$V_B$	$V_R$	$V_B$	$V_R$	$V_B$	$V_R$	$V_B$	$V_R$	$V_B$	$V_R$
Силохром С80	4.7	36.5	2.1	18.5	1.9	10.4	153.6	377.3	43.3	670
Силохром С80 + Co(Sudan I) <sub>2</sub>	9.4	49.5	11.1	52.3	2.6	36.5	203.6	320.9	386.7	787.8
Силохром С80 + Ni(Sudan I) <sub>2</sub>	18.8	62.5	17.5	122.2	3.3	58.4	272.7	479.1	448.9	673.3
Силохром С80 + Cu(Sudan I) <sub>2</sub>	6.3	35.1	11.1	44.4	1.4	10.6	200.0	448.2	466.7	766.7

Силикагель с нанесенным Ni(SudanI)<sub>2</sub> благодаря высокой термической стабильности и достаточной полярности по отношению к ароматическим углеводородам позволяет элюировать смеси

ароматических и высококипящих полиароматических углеводородов в режиме программирования температуры. При этом, в отличие от исходного Силохрома С80, удается разделить такие



**Рис. 2.** Хроматограммы разделения смеси альдегидов и кетонов на Силохроме С80 (а) и на Силохроме С80 + Co(Sudan I)<sub>2</sub> (б); режим программирования температуры: 150° (2 мин) – 200°С со скоростью 4°С/мин; (а) 1 – 2-метилпропаналь, 2 – 3-метилбутаналь, 3 – 3-метилбутанон-2, 4 – 3,3-диметилбутанон-2, гексаналь, 5 – 2,4-диметилпентанон-3, бензальдегид, 6 – 4-метилгексанон-2, 7 – октаналь, 8 – 2,6-диметилгептанон-4, 9 – нонанон-2; (б) 1 – 2-метилпропаналь, 2 – 3-метилбутаналь, 3 – 3-метилбутанон-2, 4 – 3,3-диметилбутанон-2, 5 – гексаналь, 6 – 2,4-диметилпентанон-3, 7 – бензальдегид, 8 – 4-метилгексанон-2, 9 – октаналь, 10 – 2,6-диметилгептанон-4, 11 – нонанон-2.

компоненты как *n*-ксилол и декалин, аценафтен и дифенил, фенантрен и антрацен, что неосуществимо на Силохроме С80. При разделении смеси легких предельных и непредельных углеводородов состава C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> использование сорбентов, модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатами металлов, приводит к увеличению времени анализа по сравнению с немодифицированным Силохромом и также позволяет добиться большей селективности.

Таким образом, синтезированы новые сорбционные материалы на основе Силохрома С80, поверхностно модифицированного 1-фенилазо-2-нафтольными комплексами кобальта(II), никеля(II) и меди(II). С применением комплекса физико-химических методов изучены их структурно-сорбционные, хроматографические свойства. Показана возможность их успешного практического применения в газовой хроматографии при разделении сложных смесей карбонильных соединений, предельных и непредельных легких углеводородов, ароматических и полиароматических углеводородов, а также для газоэкстракционного концентрирования ЛОС из водных объектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы, биосред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 752 с.
2. 100 лет хроматографии: сборник статей / Отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. 739 с.
3. *Макарычева А.И., Слижов Ю.Г., Рыжова Г.Л.* // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. С. 79.
4. *Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1236.
5. *Price R.* // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1296.
6. *Ferreira G.R., Marcial B.L., Garcia H.C.* // Supramolecular Chemistry. 2015. V. 27. P. 13.
7. *Jarvis J.A.* // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 961.
8. *Williamson K.L.* Synthesis of the Dye Sudan I Addition of Benzenediazonium Ion to 2-naphthol. Macroscale and Microscale Organic Experiments. Houghton Mifflin. Boston. 2nd edition, 1994. 765 p.
9. *Родинков О.В., Москвин Л.Н.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 77.
10. *Кушнир А.А., Суханов П.Т., Чурилина Е.В.* // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 5. С. 589.