

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

**Гавриленко Михаил Алексеевич**

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ  
ВЕЩЕСТВ НА СОРБЕНТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ХЕЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

02.00.04 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора химических наук



Томск 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ, В ХРОМАТОГРАФИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) .....	12
1.1. Варианты аналитического применения металлсодержащих сорбентов и комбинированных фаз .....	13
1.2 Влияние способа модифицирования неподвижных фаз и слоев комплексами металлов .....	27
1.3. Хелатсодержащие сорбенты для хроматографии.....	33
1.4. Сорбенты для твердофазной экстракции на основе комплексов металлов.....	38
Заключение к главе 1 .....	40
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ.....	42
2.1. Методы формирования сорбционных слоев хелатов металлов .....	42
2.2. Межфазное селективное комплексообразование с участием хелатов металлов.....	59
2.3. Физико-химические сорбционные процессы с участием хелатов металлов.....	70
Заключение к главе 2 .....	92
ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КОМПОНЕНТЫ СМЕШАННЫХ ФАЗ.....	94
3.1. Методы приготовления комбинированных фаз.....	94
3.2. Влияние термической обработки на структурные характеристики НЖФ .....	95
3.3. Комплексообразование на границе НЖФ с хелатными комплексами металлов .....	103
3.4. Неподвижные жидкие фазы, модифицированные хелатами металлов.....	106
3.4.1. Фазы на основе ПЭГ .....	106

3.4.2. Термическое модифицирование хелатсодержащих смешанных неподвижных фаз на основе ПЭГ.....	111
3.5. Хелатсодержащие фазы на основе полиметилсилоксана .....	120
3.6. Хелатные сорбенты на основе полиметилметакрилата .....	126
3.7. Влияние количества хелата на формирование бинарной фазы.....	132
3.8. Влияние температуры разделения на свойства комбинированной НЖФ .....	139
3.9. Влияние природы переходного металла в хелате на разделяющую способность НЖФ.....	148
3.10. Влияние радиационной обработки на НЖФ с $\text{Eu}(\text{acac})_3$ .....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3.....	158
ГЛАВА 4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ .....	160
4.1. Сорбционное концентрирование углеводов $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ .....	160
4.2. Особенности хроматографического анализа на хелатсодержащих смешанных НЖФ и сорбентах в условиях парофазной хроматографии .....	165
4.3. Разделение сложных смесей кислородсодержащих соединений на ацетилацетонатах металлов .....	177
4.4. Идентификация фенола в природных и сточных водах.....	180
4.5. Определение микропримесей анилина и его производных в водных объектах с использованием предварительного концентрирования.....	182
4.6. Концентрирование летучих соединений пихтового экстракта .....	185
4.7. Разделение кето-енольных таутомеров на хелатсодержащих НЖФ .....	186
4.8. Диэтилдитиокарбаматы в газовой хроматографии .....	188
4.9. Ализаринаты в газовой хроматографии .....	194
4.10. Диметилглиоксиматы в газовой хроматографии.....	197
4.11. Фталоцианины в газовой хроматографии .....	200
4.12. Селективное разделение энантиомеров.....	206
4.13. Синтез влагочувствительной хелатной композиции.....	223

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4.....	232
ГЛАВА 5. ПРОБОПОДГОТОВКА НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ .....	234
5.1. Применение фталоцианина меди для сорбционного концентрирования природных антиоксидантов .....	235
5.2. Использование Ni(acac) <sub>2</sub> для сорбции витаминов из растительного сырья.....	240
5.3. Сорбционное концентрирование токоферола.....	242
5.4. Твердофазная экстракция аминов .....	251
5.5. Твердофазная экстракция фталевых эфиров.....	253
5.6. Сорбционное концентрирование филлохинона на дипропилдитиокарбамате меди .....	256
5.7. Сорбционное концентрирование фторбензойных кислот на фталоциановых комплексах переходных металлов .....	262
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5.....	266
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	268
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	271
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	298

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Определение микропримесей в смесях органических веществ, особенно природного происхождения, является сложной аналитической задачей ввиду многокомпонентности анализируемых объектов и их низких концентраций. Ограничения чувствительности и селективности инструментальных методов предполагают проведение концентрирования перед аналитическим определением, либо предварительное разделение на группы, селективные по требуемому исследователем признаку. Избирательность группового и индивидуального концентрирования для последующего аналитического определения может быть достигнута путем комплексообразования определяемых веществ с хелатными комплексами переходных металлов. Хелаты металлов способны к внешнесферному комплексообразованию с целевыми нуклеофильными веществами, последовательному образованию и разрушению нестойких комплексов и высвобождению накопленного сорбата. Импрегнированные в виде адсорбционных слоев на минеральные и полимерные носители, хелатные комплексы металлов характеризуются отсутствием растворения и набухания в большинстве водных и органических растворителей, химической стойкостью и механической прочностью. Варьирование природы и взаимного расположения атома металла и лигандов обеспечивает широкие возможности регулирования как скорости установления сорбционного равновесия, так параметров десорбции и элюирования веществ. Для концентрирования и разделения нуклеофильных органических веществ наиболее целесообразно использовать бидентатные хелатные комплексы переходных металлов вследствие образования хелатного цикла, усиливающего селективность комплексообразования.

Координационная сфера иона металла, в зависимости от насыщения, позволяет активно влиять на структуру сопряженных лигандов на поверхности носителя, что позволяет создавать многофункциональные материалы с широким варьированием диапазона сорбционных свойств. Сочетание нескольких механизмов удерживания и избирательность реакций комплексообразования дают преимущества перед неспецифичными сорбентами при разделении смесей

нуклеофильных органических веществ, вплоть до таутомеров, структурных изомеров и энантиомеров. Многие хелаты металлов обладают способностью к изменению структуры сопряженных лигандов под воздействием неидеальных элюентов, что особенно интересно для разделения веществ методом газовой хроматографии.

Актуальность исследований аналитического применения хелатсодержащих сорбентов связана с импортозамещением в областях медицинской, газоочистой, биоинженерной техники, где требуются недорогие селективные сорбционные материалы. Также необходимы систематизация и обобщение экспериментального материала и поиск общих закономерностей, определяющих избирательность сорбции на хелатсодержащих сорбентах. Большинство известных закономерностей хроматографического разделения органических веществ на комплексах и солях металлов построено на изучении нескольких соединений и анализе малых выборок сорбатов. Для создания методологии сорбционного концентрирования на хелатсодержащих материалах необходимо установление взаимосвязи между строением, свойствами и условиями сорбции нуклеофильных органических веществ.

**Цель работы:** Изучение особенностей и аналитических возможностей концентрирования и разделения нуклеофильных веществ на сорбентах, модифицированных хелатными комплексами переходных металлов.

### Задачи.

1. Установить аналитические возможности, особенности и ограничения использования сорбентов на основе хелатных комплексов переходных металлов в области разделения и селективной сорбции органических веществ.
2. Разработать новые аналитические приемы повышения селективности хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ за счет модифицирования поверхности сорбентов хелатсодержащими слоями и фазами.

3. Исследовать особенности сорбционного концентрирования органических веществ на хелатсодержащих сорбентах в варианте твердофазной экстракции.
4. Разработать методологию управления селективной сорбцией и предложить хелатсодержащие сорбенты для твердофазной экстракции и извлечения (разделения) таутомеров, энантиомеров и индивидуальных органических веществ в составе сложных смесей.
5. Создать комплекс методик для хроматографического анализа нуклеофильных органических веществ с использованием хелатсодержащих сорбентов.

### **Новизна.**

Созданы новые хелатсодержащие сорбенты с широким диапазоном свойств в области хроматографического разделения и твердофазного сорбционного концентрирования органических нуклеофильных веществ.

Впервые рассчитан ряд термодинамических параметров сорбции тестовых веществ для 56 хелатсодержащих сорбентов. Значения этих величин позволяют прогнозировать способность хелатных комплексов переходных металлов к сорбции и разделению различных классов органических веществ.

Усовершенствованы алгоритмы пробоподготовки объектов сложной органической матрицы с использованием твердофазной экстракции для хроматографического определения.

Экспериментально подтверждены теоретические представления об эффективности пробоподготовки с использованием хелатсодержащих сорбентов. Впервые показана возможность комбинации хелатсодержащих сорбентов при концентрировании и последующем хроматографическом определении.

Сформулированы условия хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ на хелатсодержащих сорбентах в зависимости от способа модифицирования поверхности, элюента, варьирования иона металла, лигандов, полимера в комбинированной фазе, на основе которых решены практические задачи.

Впервые предложена схема использования хелатсодержащих сорбентов для сорбционного концентрирования при определении микроколичеств нуклеофильных органических веществ в водных средах, и обоснованы преимущества этих материалов для пробоподготовки по сравнению с известными аналогами.

### **Практическая значимость.**

Предложены новые сорбенты для решения задач селективного разделения и твердофазной экстракции нуклеофильных органических веществ. Разработаны условия получения хелатсодержащих сорбционных материалов для газовой хроматографии, твердофазной экстракции и сорбционного концентрирования. Ряд сорбентов внедрен в практику аналитического контроля на предприятиях инжиниринговой компании ОАО «СИАМ», ОАО «ТомскНИПИнефть» (г. Томск). Осуществлено препаративное выделение витаминов из растительного сырья и энантиомеров аминокислот из рацематов.

Предложены простые и эффективные методики очистки и концентрирования веществ на разработанных сорбентах. Способы апробированы в условиях пробоподготовки для спектрофотометрии, газовой и жидкостной хроматографии. Сорбенты для селективного концентрирования выпускаются с 2012 г. ООО «Ингас» (Томск).

Разработаны методики:

- хроматографического разделения кислородсодержащих соединений на хелатных комплексах металлов, в том числе с непосредственной групповой идентификацией нуклеофильных веществ;
- сорбционного концентрирования витамина Е из природного сырья, витамина К1 из растительного сырья;
- разделения D, L-энантиомеров аминокислот на ацетилацетонатных комплексах металлов с привитыми фрагментами аминокислот;
- экспрессного хроматографического определения алкилбензолов за счет использования фазового перехода диэтилдитиокарбаматного комплекса металла;
- групповой твердофазной экстракции фенолов, аминов на полимерном сорбенте, модифицированном комплексами переходных металлов;

- групповой твердофазной экстракции фторбензойных кислот в водных растворах и водно-углеводородных эмульсиях для последующего ВЭЖХ определения.

Диссертационная работа проведена при финансовой поддержке ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы»: «Синтез и исследование замещенных дикетонатов металлов как компонентов высокоселективных наноструктур на поверхности промышленных сорбционных материалов» (2005), «Изучение селективности ацетилацетоната никеля нанесенного на силикагель к сложным органическим молекулам» (2005), Минобразования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № П990, грантом Минобразования РФ Е02-12.6-66, грантами РФФИ 03-03-42502, 11-03-90900-моб\_снг\_ст, 12-03-90906-моб\_снг\_ст, грантом РНФ 14-19-00926.

**Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации.** Экспериментальные исследования по теме диссертации, написание научных статей, подготовка и представление научных докладов на конференциях разного уровня выполнялись автором лично, или при его непосредственном участии. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, и включенные в диссертацию, состоял в формировании направления и общей постановки задач в области создания новых сорбционных материалов на основе хелатных комплексов переходных металлов, а также в планировании эксперимента, обосновании условий и методологии исследования, обработке, анализе и обобщении результатов, формулировке научных положений.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований.** Все исследования проведены на современном оборудовании, интерпретация данных проведена корректно и достоверно. Полученные результаты подтверждаются использованием в работе государственных стандартных образцов, обработкой экспериментальных данных с определением правильности и повторяемости результатов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: серии международных конгрессов по аналитической химии Euroanalysis 11, 12, 13

(Лиссабон, Португалия, 2000; Дортмунд, Германия, 2002; Саламанка, Испания, 2004), Congress on Analytical Sciences ICAS (Токио, 2001, Москва, 2006, Киото, 2011); серии Всероссийских конференций по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика», 1998, 2000, 2003; серии конференций по аналитической химии ИМА «Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications», 2001, 2003. Также результаты представлены на Всероссийском симпозиуме по теории и практике хроматографии и электрофореза, 1998, Москва; Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 1998, 2006, 2010; 22nd Symposium on chromatography, 1998. Roma; Всерос. Симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматографии, 1999, Москва; Int. Symp. “Balaton-99”, 1999, Siofok, Hungary; Int. Symp. OMCOS-10, 1999, Paris, France; Third Russ.-Korean Int. Symp. “KORUS-99”, 1999, V.2; II Inter. conf. “Eswatech-98”, S.-Peterburg, 1998; European research conf. “Chemistry and Physics of Multifunctional Materials”. San Feliu de Guixols, Spain, 1999; I Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология», Санкт-Петербург, 1999; Тез. Всерос. конф. «Химический анализ веществ и материалов», 2000, Москва; XXX Int. conf. of scientific group of chromatography and related techniques, 2001, Valencia, Spain; 7th Russian-German-Ukrainian Analytical Symposium ARGUS-2001, Байкальск; 11th Int. Symp. “Advances and applications of chromatography in industry”, 2001, Bratislava, Slovak Republic; 6th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry. 2002. Erperheide. Belgium; 3rd Int. symposium on separations in the biosciences, Moscow, 2003; VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2004 г., Новосибирск; Всерос. конф. по аналитической химии «Аналитика России», 2004, Москва; Всерос. конф. «Теория и практика хроматографии. Применение в нефтехимии», Самара, 2005; Int. Conf. “Chemistry, Chemical engineering and Biotechnology”. Tomsk, Russia, 2006; VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск. 2008; Съезде аналитиков России, Москва, 2010; Всерос. конф. Аналитическая хроматография. Краснодар, 2010; IUPAC International Congress on Analytical Sciences, 2011, Kyoto, Japan; XIV Всеукраинская научно-практическая конференция «Технология-2011»; XII Всероссийская научно-практической конференции с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2012; Международная конференция

«Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии», Томск, 2011, 2013, 2015; Всерос.конф. «Теория и практика хроматографии», Самара, 2015.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 монографии, 1 обзор, 41 статья, получено 9 патентов РФ.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты исследования и выявленные закономерности сорбционного концентрирования и хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ на хелатных комплексах переходных металлов.
2. Зависимости между сорбционными свойствами и составом комплекса металла, способом модифицирования поверхности носителя, состава элюента, варьирования иона металла, лигандов, полимера в комбинированной фазе.
3. Новые сорбционные материалы для аналитического определения и концентрирования нуклеофильных органических веществ.
4. Рекомендации по применению хелатсодержащих комплексов переходных металлов для твердофазной экстракции и хроматографического разделения нуклеофильных органических веществ из растворов.
5. Алгоритмы хроматографического разделения и твердофазной экстракции нуклеофильных веществ с использованием хелатсодержащих сорбентов.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность декану ХФ Томского государственного университета Слижову Ю.Г. за оказанную научно-методическую помощь и д.х.н, профессору Слепченко Г.Б. (Томский политехнический университет) за активное участие в оценке содержания работы.

## ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ, В ХРОМАТОГРАФИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Хроматография с начала своего активного развития во второй половине XX века стала методом исследования поверхности различных материалов, изучения процессов комплексообразования, разделения сложных смесей соединений природного и техногенного происхождения. Одним из способов решения широкого спектра задач стало создание новых сорбентов и модифицирование уже известных носителей органическими фазами, полимерами, металлсодержащими системами, солями и комплексами металлов. С помощью газовой хроматографии успешно исследованы кинетика и термодинамика взаимодействий «металл – лиганд», определены константы устойчивости комплексов и др.

Применение комплексных соединений металлов, первоначально в качестве объекта анализа, затем в сорбционных процессах в качестве адсорбционных слоев и неподвижных фаз позволило сформировать направление аналитической химии, охватывающее хроматографию, предварительное разделение и концентрирование, очистку смесей органических веществ. Особенностью таких соединений является способность к образованию внешнесферных комплексов с нуклеофильными органическими веществами. Поскольку скорость образования внешнесферных комплексов металлов, как правило, велика, а энергия донорно-акцепторных взаимодействий сравнительно мала, то это свойство весьма благоприятно для разделения и концентрирования нуклеофильных веществ, содержащих фрагменты с избыточной электронной плотностью. Большинство работ, опубликованных в этой области, посвящены использованию комплексов ионного типа в газовой хроматографии [1], и при этом их практическое применение ограничено сравнительно низкой устойчивостью комплексов металлов и снижением селективности при изменении условий разделения или концентрирования. Особенная чувствительность проявляется к изменению температуры и присутствию мешающих веществ, также способных к внешнесферному комплексообразованию, что ограничило возможность практического использования таких комплексных соединений.

## 1.1. Варианты аналитического применения металлсодержащих сорбентов и комбинированных фаз

В настоящее время в мире накоплен экспериментальный материал по хроматографическому разделению и сорбционному концентрированию органических соединений различной природы на сорбентах, включающих в свой состав комплексные соединения металлов [1–3]. Решающим является тот факт, что координационная сфера металла, в зависимости от насыщения, позволяет активно формировать структуру сопряженных лигандов на поверхности носителя, делая эти материалы исключительно многофункциональными с широким варьированием диапазона свойств в зависимости от условий разделения и концентрирования [4]. Многие хелаты металлов обладают способностью к изменению структуры сопряженных лигандов под воздействием неидеальных элюентов, что особенно интересно для разделения веществ методом парофазной газовой хроматографии [5].

Актуальность исследований в направлении расширения круга сорбционных материалов на основе комплексных соединений металлов для решения практических задач аналитической химии связано с совершенствованием медицинской, газоочистной, биоинженерной техники, где требуются недорогие материалы, обладающие качественно новыми свойствами. Однако существуют лишь единичные работы, затрагивающие узкие практические задачи и не учитывающие физико-химические особенности концентрирования и разделения на хелатных соединениях металлов, в области прикладного сорбционного концентрирования и аналитического разделения.

Сочетание нескольких возможных механизмов удерживания и избирательность реакций внешнесферного комплексообразования открывает широкие возможности для целенаправленного синтеза новых сорбционных материалов с заданным набором свойств, эффективных при разделении смесей органических соединений различного состава, вплоть до таутомеров, структурных изомеров и энантиомеров. Сорбционные материалы, содержащие соединения металлов могут быть разделены на две группы:

1. Комбинированные неподвижные жидкие фазы, в которых комплекс металла или неорганическая соль растворены в полимере.

2. Адсорбенты, в которых металлы представлены в виде солей, оксидов, комплексных соединений, металлоорганических полимеров.

Хроматографические сорбенты с комплексами переходных металлов, химически связанных с поверхностью минеральных и полимерных носителей, позволяют разделять соединения, проявляющие донорно-акцепторные свойства. Такие сорбенты обладают значительной селективностью, например, на них могут быть разделены цис- и транс- изомеры. Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет центрального атома металла или смены лигандов и использование носителей с различными структурно-сорбционными свойствами поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг возможностей при разделении сложных смесей органических соединений и сорбционного концентрирования микропримесей [1]. Кроме аналитических целей, возможности комплексов металлов используют при изучении физико-химических процессов на границах раздела фаз, структурных характеристик сорбционных материалов и каталитической активности, межмолекулярных взаимодействий различного рода, препаративного выделения веществ и т.д. За прошедшее время создано беспрецедентно большое количество материалов для использования, преимущественно в газовой хроматографии: капиллярных хроматографических колонок, сорбентов на минеральной и полимерной основе, комбинированных неподвижных жидких фаз на основе самых различных классов металлосодержащих соединений [6–15].

Использование комплексообразующие свойства металлов в хроматографии впервые предложено В. Брэдфордом для разделения олефинов на комбинированной фазе нитрата серебра и полиэтиленгликоля [16] в 1955 г и затем вошло в практику изучения межмолекулярных взаимодействий между ионами металлов в составе комплексных соединений и органическими сорбатами [17, 18]. Позднее, помимо соединений металлов, нанесенных различными методами сорбции, стали использовать комплексы, химически привитые к поверхности носителя через разнообразные функциональные группы лигандов [19, 20]. Это направление хроматографии получило название «комплексообразовательная хроматография» и позднее определено В. Шуригом

как «область молекулярной хроматографии, механизм разделения в которой основан на специфических взаимодействиях  $\pi$ -типа и образовании метастабильных комплексов органических соединений с катионами металлов» [21]. К этому направлению также отнесены хроматографические процессы с участием комплексов переноса заряда и донорно-акцепторными межмолекулярными взаимодействиями.

Разделение методов анализа и физико-химических исследований на ряд областей произошло согласно используемым сорбентам [22–26], стационарным фазам [27–30], элюентам [31–35] и аппаратурным требованиям [36–39]. Основными объектами исследования в то время служили неподвижные жидкие фазы с неорганическими солями, в первую очередь серебра [40, 41] и меди [42]. Достигнутые успехи по селективному разделению на солях металлов нуклеофильных соединений [43–45] во многом определили направление проводимых в этой области исследований. Однако очень скоро возникла настоятельная необходимость в селективном разделении сложных смесей органических соединений. В первую очередь это было связано с быстрым прогрессом в области очистки и контроля качества лекарственных средств [46] и определением состава природных растительных объектов [47–49]. Основные достижения в этой области отмечены в высокоэффективной капиллярной хроматографии, ставшей основным методом для подобных исследований [50–54]. Интерес к новым металлосодержащим соединениям для газовой хроматографии, в частности, ацетилацетонатным хелатным комплексам переходных металлов, подтолкнул к использованию комплексных соединений в качестве адсорбционных слоев и компонентов комбинированных жидких фаз. Началось активное исследование способности хелатов металлов к селективному разделению за счет межмолекулярных взаимодействий. В первую очередь, интерес исследователей вызывала комплексообразовательная способность  $\beta$ -дикетонатов Al, Ni, Zn [55]; глиоксиматные комплексы Ni, Pt и Pd [56]; комплексы Pd, Al и Cu с органическими лигандами [57]; фталоциановые комплексы переходных металлов [58]. Сорбенты данного типа способны к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, возникающих между  $d$ -орбиталями атомов металла и нуклеофильными фрагментами

органических молекул, преимущественно за счет неподеленных электронных пар.

В настоящее время круг аналитических задач, решаемых посредством хроматографических и экстракционных методов с участием комплексов металлов, стал более расширен благодаря созданию высокоэффективных сорбентов, разнообразных по структуре и химическому составу, а также вследствие развития методов направленного синтеза сорбентов с заданным комплексом свойств, а также использованию разнообразных приемов модифицирования твердых поверхностей. В связи с этим, возрос интерес к изучению металлосодержащих сорбционных материалов для экстракции и хроматографии.

Использование комплексов металлов в хроматографии и пробоподготовке, в том числе в виде хелатов, в настоящее время представлено тремя основными направлениями исследований. Во-первых, синтез новых комплексных соединений непосредственно на поверхности носителя и изучение их сорбционных и хроматографических свойств [59–61]. Во-вторых, изучение фундаментальных аспектов сорбционных взаимодействий органических веществ с распространенными соединениями металлов в процессе разделения и концентрирования [62–64]. И, наконец, применение нетрадиционных металлосодержащих соединений в качестве сорбентов и стационарных фаз для разделения и концентрирования. Сюда относятся жидкие кристаллы на основе комплексных соединений, фуллерены с внутренним ионом металла [65–68]. В особую группу выделяют комбинации полярных и неполярных полимерных фаз, содержащих координационные соединения хелатного типа  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и других металлов. Например, фазы на основе полиметилсилоксанов, полиэтиленгликолей с растворенными в них диметилглиоксиматами или ацетилацетонатами металлов являются типичными представителями таких сочетаний полимеров и комплексных соединений металлов с достаточно высокой константой устойчивости.

Отличительными чертами применения хелатсодержащих материалов для целей сорбции и концентрирования являются селективность разделения, обусловленная специфическими взаимодействиями как лигандов, так и атома

металла, формирующих хелатный цикл, а также воспроизводимость параметров сорбции вследствие устойчивости комплексов металлов на поверхности носителя. Длительное время выбор комплексов и способа формирования поверхности сорбента или неподвижной фазы осуществлялся спонтанно и не носил предсказательного характера, что затрудняло целенаправленный синтез модифицированных сорбентов с заданными свойствами. В настоящее время, благодаря накопленному экспериментальному материалу, становится возможно выявить основные закономерности конкурентного механизма комплексообразования в этих многокомпонентных системах. При этом очевидно, что в качестве основной концепции межмолекулярных взаимодействий в гетерогенной системе необходимо рассматривать соответствие геометрии и природы функциональных групп сорбатов и хелатов металлов [69].

Пористые полимерные и минеральные сорбенты могут быть использованы в качестве носителей, на поверхность которых наносится индивидуальное комплексное соединение металла или его комбинация с полимером. Такое сочетание открывает широкие возможности для направленного синтеза новых хроматографических и сорбционных материалов с заданным набором свойств. Варьируя природу модифицирующего комплекса за счет центральных атомов металла с различным электронным строением или смены лигандов и выбирая носители с различной геометрической структурой поверхности, возможно управлять скоростью и порядком элюирования компонентов разделяемой смеси [70].

Обычным приемом стало модифицирование поверхности сорбентов в зависимости от конкретной аналитической задачи и круга разделяемых соединений, для чего используют как импрегнирование поверхности готовыми комплексами, так и синтез непосредственно на поверхности сорбента. Отмечено, что физико-химические свойства поверхностно-привитых слоев существенно зависят от условий нанесения их на поверхность [71, 72]. Формирование хелатсодержащей поверхности осуществляют двумя основными способами: нанесением из растворителя с закреплением через не ковалентную связь с гидроксильными группами и синтезом непосредственно на поверхности носителя. При этом комплексные соединения металлов придают

модифицируемой поверхности различающиеся сорбционные свойства, которые связаны с природой и доступностью иона металла и лигандов и особенно явно выражены при взаимодействиях с неидеальными элюентами, например, использовании водяного пара в качестве элюента для газовой хроматографии [73–75].

Использование минеральных и полимерных носителей имеет особенности, связанные с природой используемых материалов. Полимерные сорбенты применяются, в основном, при сорбционном концентрировании. Для целей аналитического или препаративного разделения полимеры с нанесенными соединениями металлов используются сравнительно редко. Основными достижениями в этом направлении области можно считать следующие результаты, отраженные в приведенных ниже работах.

С использованием тетра- и полидентатных комплексов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , изучено разделение аминов и определена сорбционная емкость хелатных соединений на основе  $Co^{2+}$  [76]. Значительной селективностью по отношению к аминам обладает поликомплексонат  $Co^{2+}$  на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридина, дивинилбензола и глицидилметакрилата.

Успешные результаты исследований представлены для жидкой фазы OV-101, модифицированной хелатами  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  с тетрадентатными  $\beta$ -кетоиминными лигандами (бис(ацетилацетон)-этилендиимин; бис(ацетилацетон)-пропилендиимин и др.) [77]. Полученные комбинированные фазы, нанесенные на диатомитовый носитель Хромосорб G/NAW, применяли для разделения углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов и гетероароматических соединений. Рассматриваемые фазы обладают достаточной термической устойчивостью. Так, результаты дериватографического и термогравиметрического анализов указывают на то, что потеря веса начинается при 180–220 °С, потеря хелата происходит при 350–390 °С, потеря OV-101 при 450 °С.

Данные по числу теоретических тарелок указывают на существенное (до 6 раз) увеличение эффективности комбинированных фаз по сравнению с не модифицированной OV-101. Введение в состав неподвижной фазы хелатов приводит к увеличению относительного времени удерживания [78] насыщенных

углеводородов на 2–6%, ароматических углеводородов на 42–51%, гетероароматических соединений – 8,0–13,5%, альдегидов – 28–35%, кетонов – 41–46%, спиртов – 34–43%. Наибольшие значения индексов удерживания Ковача среди представленных соединений наблюдаются для анилина, спиртов и альдегидов.

Хелаты металлов, растворенные в жидкой фазе полидиметилсилоксане (SE-30), использованы в работе [79]. Для них оценена селективность стационарных фаз с помощью тестов Роршнайдера – Мак-Рейнольдса, содержащих трис-(1,1,1,2,2,3,3,-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионаты)  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$ . Показано, что неподвижные фазы, содержащие хелаты лантаноидов, способны к образованию аддуктов с нуклеофильными соединениями, при этом селективность зависит от температуры колонки и ионного радиуса лантаноида.

Синтезированы жидкие стационарные фазы с меркаптопропилметилполисилоксаном, содержащие катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  [80]. Полученные фазы обладают термической стабильностью до 250 °С благодаря связыванию катионов металла с полимером через тиольные группы. Определены параметры удерживания для тестовых соединений Мак-Рейнольдса, на основании которых показано, что приготовленные стационарные фазы способны специфически взаимодействовать с нуклеофильными соединениями. Наблюдается увеличение, по сравнению с исходной фазой, коэффициентов емкости, наряду с уменьшением значений индексов удерживания Ковача. Авторы объясняют это распределением фаз, делающим контакт с донорно-акцепторными центрами более затруднительным. Несмотря на это, колонки достаточно эффективны при разделении соединений, способных образовывать метастабильные комплексы со стационарными фазами.

Синтезированы фазы на основе с 3-трифторацетилкамфората  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в сквалане [81]. Исследовано взаимодействие представленных фаз с  $\sigma$ -донорными молекулами. Константы устойчивости уменьшаются в ряду спирты > циклические эфиры > кетоны > сложные эфиры > альдегиды > эфиры. Для кислородсодержащих органических доноров константа устойчивости уменьшается в ряду никель >> кобальт > марганец. Авторы отмечают, что неподвижные комплексосодержащие фазы этого типа могут быть успешно

применены для разделения смесей, компоненты которых лишь незначительно различаются в структуре, такие, например, как энантиомеры.

Гораздо чаще комплексные соединения используют для модифицирования минеральных хроматографических сорбентов различного типа с целью повышения их разделяющей способности [82–84]. Это позволяет не только изменять селективность и эффективность исходных сорбентов, но и добиваться улучшения ряда других важных характеристик поверхности, например, однородности распределения пор по размерам.

Наиболее развитым направлением исследования в области модифицированных комплексами металлов материалов является изучение химически привитых поверхностных слоев. При этом следует отметить, что исследованию сорбционных характеристик подобных материалов уделено гораздо меньше внимания, чем, например, каталитическим свойствам [85–87]. Интерес к модифицированным сорбентам с привитыми слоями объясняется тем, что варьируя состав и способ нанесения модифицирующего слоя, легко изменить природу и силу взаимодействий сорбата с активным центром поверхности от полностью неспецифического до сильного электростатического (для ионов металлов). Исследования показали, что такие слои привитых комплексов пригодны для концентрирования и аналитического разделения широкого круга веществ, содержащих нуклеофильные фрагменты (атомы с неподеленными электронными парами, ароматические соединения, вещества с кратными связями). Ряд работ показал возможность синтезировать сорбент на основе поверхностно-привитого слоя, обладающий избирательностью не только к конкретному классу соединений, но и к отдельным веществам [88–91].

При формировании поверхностно-привитых слоев также ощутимо меняются химические свойства поверхности, например, повышается устойчивость к гидролизу в щелочной среде после обработки кремнеземов хлоридами металлов с последующим проведением модифицирования лигандами [92–94]. Отмечается, что при иммобилизации лигандов происходит электрофильное замещение протона силанольной группы с сохранением или обращением конфигурации прививаемой молекулы, что позволяет сохранять свойства как атома металла, так и лигандов [95].

Востребованность данных по структуре и физико-химическим свойствам поверхностно-привитых слоев вызвало их активное изучение, наряду с традиционными физико-химическими, дополнительно математическими методами, в том числе с применением теории фракталов и математического моделирования [96, 97]. Объектами исследования стали не только положительные стороны создания новых модифицированных комплексами металлов сорбционных материалов, но и возможность ослабления их недостатков, таких как ограничения в продолжительности применения, диапазоне рабочих температур, сложность методик синтеза. Данная тенденция прослеживается в появлении новых вариантов хроматографии, например, в комплексообразовательной хроматографии с использованием неидеальных элюентов [98, 99].

Исследования поведения комплексов металлов в условиях парофазной хроматографии с использованием паров воды в качестве элюента начаты практически одновременно в разных странах и в настоящее время проделана большая экспериментальная работа по применению хроматографии в потоке водяного пара к анализу самых различных объектов. С ее использованием определены фталаты, гидразин и продукты его реакций, ароматические и алифатические соединения в воде [100]. Разработан способ определения аминов и ряда других органических соединений. Наибольшее внимание исследователи, работающие в этой области, уделяли лекарственным и фармакопейным препаратам [101–104], что вполне естественно, поскольку хроматография в потоке водяного пара существенно облегчает анализ таких объектов. Взаимодействие паров воды с сорбентом приводит к образованию новой НЖФ за счет модифицирования поверхностей раздела, что обычно повышает полярность и изменяет селективность сорбента. Кроме того, отмечено, что при выполнении водой транспортных функций улучшается симметричность хроматографических пиков полярных соединений [105]. Сочетание этих преимуществ с широкими возможностями, которые предоставляет модифицирование сорбентов внутрикомплексными соединениями металлов, может позволить не только повысить селективность по отношению к определенным типам веществ, но и добиться улучшения других параметров

хроматографического разделения, например, повышение селективности при элюировании алканов.

Концентрирование микропримесей как стадия пробоподготовки анализируемой пробы для последующего хроматографического определения имеет несколько вариантов исполнения с использованием комплексов металлов. Наиболее употребительными является жидкостное концентрирование с использованием твердых сорбентов (твердофазная экстракция), жидкофазная экстракция, динамическая газовая экстракция и анализ равновесного пара. Сорбционное концентрирование на поверхности в варианте твердофазной экстракции позволяет избежать применения экстрагентов, зачастую токсичных для человеческого организма, и повышает экспрессность пробоподготовки. Для выбора сорбционного материала имеет значение несколько факторов: достаточная сорбционная емкость, полнота десорбции и избирательность концентрирования.

Концентрирование с использованием хелатсодержащих материалов обладает рядом преимуществ перед физической сорбцией, имеющей место в большинстве случаев концентрирования, поскольку при таком улавливании примесей наблюдается избирательность, обусловленная специфичностью реакций комплексообразования. В ряде случаев такие сорбенты используют для концентрирования только одной целевой группы веществ [106–109]. При этом комплексы металлов или их соли наносят на сорбент с развитой поверхностью. Например, микропримеси фосфина в воздухе концентрируют на силикагеле, импрегнированном раствором нитрата серебра [110].

Показана возможность применения соединений металлов для отделения и концентрирования пенополиуретаном из воздуха токсичных аэрозолей металлов с нанесенными гидрофобными хелатообразующими реагентами. Пенополиуретан плотностью  $0,021 \text{ г/см}^3$  обработанный  $\text{CuSO}_4$  применяют для концентрирования микропримесей хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, а также полициклических ароматических углеводородов [111]. Высокая избирательность концентрирования примесей является важным достоинством хемосорбентов.

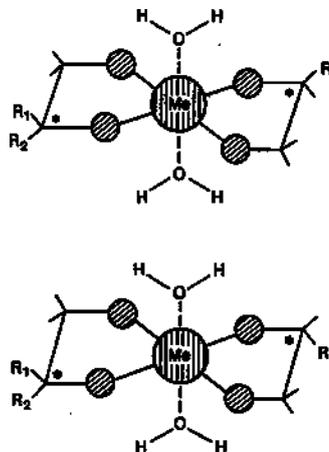
Для концентрирования диоксида серы в воздухе используют стеклянные гранулы, смоченные тетрахлормеркуратом натрия в глицерине или ацетатом натрия в этиленгликоле [112]. Такой сорбент не поглощает микропримеси озона и диоксида азота, присутствующие в анализируемом воздухе. Избирательным сорбентом является также поликомплексонат  $\text{Cu}^{2+}$  на основе сополимера 2-метил-5-винилпиридина, дивинилбензола и глицидилметакрилата по отношению к сероводороду, аммиаку и аминам [113].

Сорбенты, модифицированные хелатными соединениями, с успехом использованы для сорбционного концентрирования микропримесей из различных объектов окружающей среды. Так, силикагель марки Силипор 075, модифицированный  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , может быть применен в качестве сорбента при динамической газовой экстракции анилина из водного раствора на уровне ПДК с последующим хроматографическим детектированием [114].

Отдельным направлением стало разделение оптических изомеров веществ на хелатных комплексах металлов. В 1966 г. Гил-Ав с сотрудниками установили, что оптические изомеры ряда эфиров N-трифторацетил-D,L-аминокислоты можно разделить на стеклянной капиллярной колонке длиной 100 м, покрытой хиральной фазой, а именно N-трифторацетил-L-изолейцином [115]. Они предположили, что причиной сорбции и хиральной дискриминации является образование водородных связей между соответствующими амидными группами карбонильными атомами кислорода фазы и сорбата. Этот первый действительно успешный результат вызвал интерес у многих исследователей, и в последующие годы исходя из аминокислот в качестве хиральной основы получено и исследовано большое число фаз.

Совершенно иной тип энантиоселективных комплексосодержащих фаз был предложен в 1977 г., когда впервые было показано, что для разделения рацемического 3-метилциклопентена можно использовать оптически активный хелат родия (I) [116]. Родий, как и другие переходные металлы характеризуются наличием незаполненных внутренних d-орбиталей и способностью образовывать комплексы с теми лигандами, которые могут предоставить свои электроны для заполнения этих орбиталей. Такая координация обеспечивает очень строгую

геометрию (рисунок 1.1), так что лиганды могут занимать в пространстве только определенные положения.

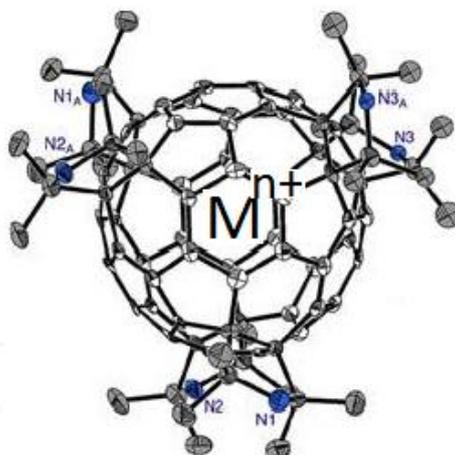


**Рисунок 1.1 – Принципиальная схема хирального лигандного обмена [117]**

Донорные атомы лигандов удерживаются в комплексе на строго определенных расстояниях и ориентации, поскольку координационная сфера плотно заполнена лигандами молекул растворителя, которые образуют также внешнюю высокоорганизованную сферу. Если же в координационной сфере присутствуют два или более хиральных лиганда, их взаимодействие (непосредственное или через молекулы растворителя в первой или второй координационной сфере) может привести к различию в стабильности комплексов и, следовательно, к энантиоселективности. Особенно велико число амидных и диамидных фаз, полученных для этой цели, исчерпывающее перечисление этих и подобных комплексов в обзорах Р.Соутера и В.Шурига [118, 119]. Несколько металлсодержащих фаз такого типа, синтезированных японскими исследователями, содержат хиральный аминный фрагмент и демонстрируют широкую область применения [120]. Интересно отметить, что эти же фазы с неполярными элюентами можно применять в жидкостной хроматографии.

Современные зарубежные исследования [121–124] направлены на синтез новых комплексосодержащих сорбентов с применением нетрадиционных металлсодержащих соединений, к которым относятся жидкие кристаллы на основе комплексных соединений, различные макроциклы криптанов,

фуллеренов,  $\alpha, \beta, \gamma$ - циклодекстринов, краун-эфиров с внутренним ионом металла. Схема такой структуры представлена на рисунке 1.2.



**Рисунок 1.2 – Металлсодержащий сорбент со сферической оболочкой лигандов для разделения энантиомеров [125]**

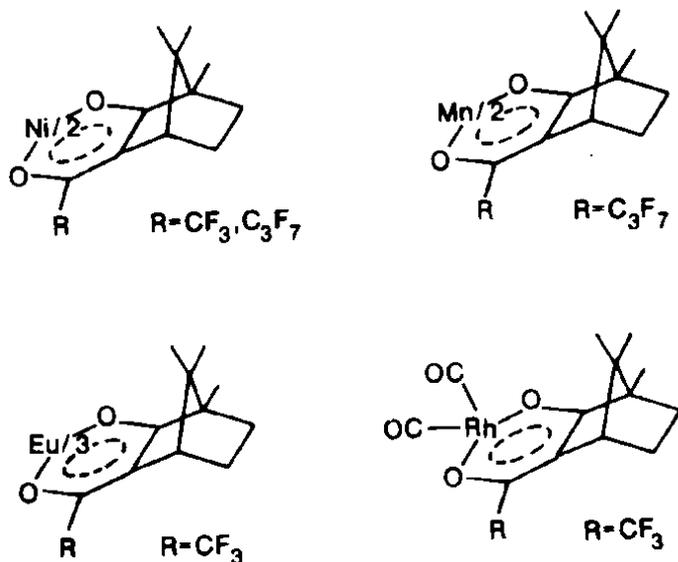
Существующие сорбенты отличаются сложностью, термической нестабильностью (предел рабочей температуры 110 °С) и высокой стоимостью. Тем не менее, получаемые с их помощью компоненты обладают еще более высокой стоимостью (таблица 1.1)

**Таблица 1.1 – Стоимость энантиомеров получаемых из рацематов [126]**

Наименование компонента	Стоимость исходного вещества, евро/г	Из 1 г исходного вещества получают по 0,5 г (по 50 %)	
		D-энантиомер, евро/г	L-энантиомер, евро/г
Аргинин	2,40	28,45	0,55
Гистидин	2,06	11,00	0,87
Изопротенол	10,00	233,6	99,5
Трейтол	6,40	–	460,0

При тонких разделениях особые требования предъявляются к стабильности комплекса, которая зависит от переходного металла и предпочтительным металлом считаются  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ , образующие прочные способные к внешнесферному комплексообразованию структуры с рядом лигандов. Хиральные лиганды, входящие в эти комплексы, часто получают из

оптически активных природных продуктов, например, из (+)-(1R)-камфоры и родственного ей (+)-(R)-пулегона [127]. Эти соединения превращаются в  $\beta$ -дикарбонильные производные перфторацилированием по  $\alpha$ -углеродному атому. Структура таких хиральных комплексов металлов показана на рисунке 1.3.



**Рисунок 1.3 – Хиральные комплексы металлов, использующиеся для разделения оптических изомеров [127]**

С использованием металлоорганических комплексов, содержащих хиральные лиганды, стало возможным проводить разделение самого широкого круга энантиомеров. Общим свойством для всех этих фаз является их применимость для разделения соединений с полярными функциональными группами, подобные амидным, эфирным или спиртовым. Однако подобные соединения часто требуют высоких рабочих температур при элюировании по хроматографической колонке, что вызывает частичное разрушение неподвижной фазы, несмотря на ее очень низкую летучесть. Эту проблему пытались решить путем повышения молекулярной массы лиганда или ковалентного связывания его с нелетучим инертным полимером [128]. Известная дилемма состоит в том, что селективность разделения возрастает с уменьшением температуры, поэтому преимущества, обусловленные возрастанием термостойкости фазы, нейтрализуются снижением селективности при повышении температуры.

В отличие от молекулярной стерической дифференциация исключительно за счет стерических взаимодействий, в хроматографии всегда

присутствует какой-либо преобладающий тип взаимодействия сорбата с сорбентом. В определенных условиях может возникать не ковалентное связывание, образование водородной связи, ионных или дипольных взаимодействий. Донорно-акцепторные комплексы металлов и органических соединений часто нестабильны и существуют в равновесии со свободными компонентами, что позволяет атому металла вступать во взаимодействия с электронодонорными молекулами сорбата. Кроме того, скорость образования комплексов обычно достаточно велика, что способствует быстрому лигандному обмену. Эти свойства координационных соединений металлов, в сочетании с высокой химической избирательностью, обуславливают перспективность использования комплексосодержащих материалов в практике энантиоселективного хроматографического разделения.

## 1.2 Влияние способа модифицирования неподвижных фаз и слоев комплексами металлов

Уникальным свойством хелатсодержащих сорбентов является зависимость сорбционных характеристик материала от способа формирования поверхностных слоев комплексов металлов и модифицирования стационарных фаз. Фиксация модификатора на поверхности носителя осуществляют за счет физических или химических взаимодействий. Последние предпочтительнее, поскольку позволяют добиться существенно большей устойчивости получаемых материалов к различным воздействиям внешней среды.

В случае физического способа модифицирования носитель либо покрывают определенным количеством жидкой фазы, либо создают на поверхности слой твердого тела путем адгезии или адсорбции из растворов уже готовых соединений [129, 130]. В том и другом случае модифицирующая фаза достаточно прочно удерживается на поверхности за счет межмолекулярных взаимодействий. Другая разновидность физического модифицирования заключается в адсорбции на поверхности мономеров с последующей их полимеризацией в адсорбционном слое [131, 132].

Модифицирование проводят малыми количествами комплекса металла от 0,1 до 10 масс.%, необходимыми для образования на поверхности носителя

плотного монослоя. Такой способ позволяет дополнительно решить задачи экранирования неоднородных мест на поверхности сорбента и заполнения тонких пор. В другом случае всю поверхность покрывают полислоями модификатора, при этом поверхность носителя становится недоступной для компонентов анализируемой смеси и процессы сорбции происходят преимущественно в нанесенном слое [133].

При равномерном покрытии поверхности природа носителя в незначительной степени влияет на характеристики удерживания, и последние определяются свойствами нанесенной фазы. Установлено, что на свойства границы фаз жидкости в адсорбированном слое это влияние сказывается на расстояниях не более 5 молекулярных слоев НЖФ [134]. Однако в случае использования неполярной НЖФ адсорбция на границе раздела жидкость – твердый носитель вносит существенный вклад в величины удерживания полярных соединений при увеличении толщины слоя до 8 молекулярных слоев [135].

Физическое модифицирование сорбентов также может быть осуществлено путем усиления адсорбции из газа-носителя. Использование в качестве носителя паров полярных веществ, например, воды, приводит к образованию на поверхности слоя элюента. При этом происходит дезактивация активных центров поверхности, а также образование жидкой фазы, участвующей в селективном удерживании. Газовая хроматография с неидеальными элюентами рассмотрена в обзорах [136, 137], где отмечено, что использование сорбентов, модифицированных координационными соединениями металлов, в условиях парофазной хроматографии открывает дополнительные возможности варьирования свойств хроматографических материалов.

В общем случае, методы химического модифицирования можно разделить на две группы: «иммобилизация» и «сборка на поверхности». Первый способ заключается в получении сорбента путем закрепления на поверхности носителя заранее синтезированного модификатора [138, 139]. Основным достоинством этого метода являются простота и возможность создания на поверхности значительной концентрации нанесенного вещества. Главное ограничение

состоит в том, что во многих случаях затруднено их прочное закрепление их к поверхности носителя.

Метод сборки на поверхности [140–143] заключается в том, что относительно простые химические соединения, привитые тем или иным способом к поверхности, подвергают дальнейшим последовательным превращениям. Этот метод позволяет получить значительное количество разнообразных по химической природе материалов. Однако, наряду с очевидными преимуществами, метод поверхностного синтеза имеет и ряд существенных недостатков. Так вследствие неполноты протекания реакции количество привитых молекул обычно ниже, чем при методе иммобилизации. По той же причине привитые группы не отличаются химической однородностью, что в ряде случаев отрицательно сказывается на свойствах сорбентов.

Методом сборки успешно осуществлено модифицирование поверхности силикагеля путем химической прививки 2-аминотиазола и последующего комплексообразования с  $\text{Cu}^{2+}$  [144]. Исследована адсорбционная активность образующихся комплексов в зависимости от степени покрытия поверхности металлом, а также от вида неорганической соли, участвующей в реакции комплексообразования.

Исследованию сорбентов, полученных методом поверхностного синтеза, посвящена работа [145]. На первой стадии на поверхность кремнезема наносили 3-аминопропилтриэтоксисилан, затем, в целях дезактивации свободных силанольных групп, содержащихся на поверхности, проводили обработку гексаметилдисилазаном. Следующим шагом осуществляли взаимодействие нанесенных аминогрупп с ацетилацетоном. Далее проводили реакцию комплексообразования, обрабатывая модифицированную поверхность раствором  $\text{CuCl}_2$ . Представленные значения параметров удерживания для хлорпроизводных углеводов (предельных, непредельных, ароматических), простых эфиров и тиоэфиров на указанных сорбентах демонстрируют наличие специфических взаимодействий между металлом и адсорбированными молекулами.

Предложена методика последовательного синтеза на поверхности носителя дитиокарбаматных комплексов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , а также

дитиооксамидных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  [146]. Определены параметры удерживания для неразветвленных алканов, алкенов и алкинов с ненасыщенными связями около первого углеродного атома. Для сорбентов, не содержащих  $\text{Cu}^{2+}$ , весьма незначительные различия в параметрах удерживания для пар алкан–алкен или алкан–алкин. Взаимодействия с электронодонорами такого типа ( $\pi$ –связь) очень сильны из-за свободного доступа к  $\pi$ –связи, локализованной около первого атома углерода в цепи.

Результаты исследования сорбентов, полученных посредством связывания аminosилана с поверхностью кремнезема и последующего комплексообразования с  $\text{Cu}^{2+}$  представлены в работе [147]. В целях изучения влияния образующегося хелата на хроматографическое удерживание готовили сорбент из модифицированного кремнезема не обработанного  $\text{CuCl}_2$ . Введение комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к увеличению селективности сорбентов. Параметры удерживания для циклических углеводородов на этих двух колонках различаются не столь значительно, для ароматических углеводородов коэффициент емкости, например, увеличивается в 2–3 раза.

Координационные полимеры в качестве адсорбентов и стационарных фаз в хроматографии представлены в серии работ [148–150], в которой авторы рассматривают возможность использования различных металлов, связанных ковалентно или координационно с неорганическими полимерами, в качестве селективных сорбентов для разделения углеводородов. Отмечено, что последовательность элюирования углеводородов зависит от  $\pi$ –электронной плотности, от возможности образования  $\pi$ –комплексов между ненасыщенными углеводородами и атомом металла в полимере.

Для модифицирования полисилоксановых стационарных фаз авторы [151] использовали координационные полимеры РЗЭ, в частности,  $\text{Eu}^{3+}$  с  $\beta$ -дикетонатами. Показано, что фторированные дикетонаты РЗЭ выступают в роли льюисовских кислот при взаимодействии с органическими соединениями. При этом координационно ненасыщенный металл принимает дополнительные донорные атомы в свою координационную сферу. Полученные фазы способны селективно удерживать спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты и не

взаимодействуют с алифатическими углеводородами, олефинами, ароматическими углеводородами и их хлорпроизводными.

Авторами работ [152–154] представлены методики синтеза и результаты исследований полимерных НЖФ на основе хелатных комплексных соединений  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  с  $\beta$ -дикетонатными лигандами. Комбинированные полимерные фазы наносили на поверхность диатомитового носителя, предварительно дезактивированную неподвижной фазой SE-30, и использовали в качестве селективных сорбентов для удерживания кислород- и азотсодержащих соединений с последующей термической десорбцией и хроматографическим анализом. Изучено влияние различных заместителей в  $\beta$ -дикетонатных лигандах на электроноакцепторные свойства металла. Наиболее электроотрицательными являются лиганды, содержащие группы  $\text{C}_3\text{F}_7$ , которая сильнее других удерживают кетоны, спирты, простые и сложные эфиры, амины. Комплексы с фенильными радикалами в большей степени обладают электронодонорными свойствами и меньшим удерживанием соответствующих соединений. Отмечено, что удерживание кетонов, эфиров на этих сорбентах согласуется с электронными эффектами, тогда как на удерживание спиртов, по видимому, в большей степени оказывает влияние стерический эффект. Увеличение удерживания донорных соединений при использовании сорбентов, модифицированных  $\beta$ -дикетонатами  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , по сравнению с  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  согласуется с константами устойчивости образующихся комплексов. Так, взаимодействие донорных соединений с комплексами  $\text{Ni}^{2+}$  уменьшается в ряду: амины > спирты > альдегиды > кетоны > сложные эфиры > простые эфиры > углеводороды [155].

В работе [156] рассмотрено влияние структуры хелата на стабильность аддуктов с электронодонорными молекулами  $\sigma$ -типа, основываясь на термодинамических зависимостях и константах образования. Показано, что сильные электростатические взаимодействия происходят между хелатами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с  $\beta$ -кетоиминами и  $\sigma$ -типа электронодонорными молекулами, содержащими атом кислорода. Установлено, что стабильность аддуктов уменьшается в ряду: циклические простые эфиры > кетоны > сложные эфиры > альдегиды > простые эфиры.

Синтез хелатсодержащих сорбентов для комплексообразовательной хроматографии часто реализуют с использованием комплексов ацетилацетонатов и гексафторацетилацетонатов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , химически привитых к силикагелю через группы  $\beta$ -дикетоната [157, 158]. Результаты показали стабильность аналитических свойств синтезированных сорбентов, их высокую селективность к веществам, которые содержат  $\pi$ -электроны. Исследовано влияние структуры и конфигурации некоторых адсорбированных веществ (олефины, циклические и ароматические углеводороды) на хроматографические параметры разделения.

Влияние соответствия структуры молекул сорбата геометрии комплекса на специфические взаимодействия  $\pi$ -типа рассмотрены на примере геометрических изомеров. Для сорбентов с ацетилацетонатами и гексафторацетилацетонатами  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , также как и аналогичных металлов, взаимодействия с *цис*-изомерами более сильные, чем с *транс*- (*транс*-2-гексан элюируется прежде *цис*-изомера).

Исследовано [159, 160] влияние заместителей на способность ароматических соединений к межмолекулярным взаимодействиям с хелатами металлов по донорно-акцепторному механизму. Основным типом взаимодействий в случае ароматических углеводородов является взаимодействие между электронами ароматического кольца и свободными орбиталями катиона металла. Установлено, что заместители с насыщенными и ненасыщенными цепочками способствуют взаимодействию сорбата с электроноакцепторными центрами. Сильные взаимодействия отмечены для триметилзамещенного ароматического кольца. Последовательность элюирования изомеров замещенных бензолов установлена следующей: 1,3,5- < 1,2,4- < 1,2,3- триметилбензол.

Положение ненасыщенной связи в заместителе также важно, например, примыкание двойной связи непосредственно к ароматическому кольцу, оказывает наибольшее влияние в сравнении с изолированной ненасыщенной связью, что установлено на примере *цис*-3-фенил-1-пропена и *транс*-1-фенил-1-пропена. Последний элюировался из колонки ранее, чем предыдущий. В этой группе соединений самое слабое взаимодействие наблюдалось для заместителей

с разветвленными цепями. Чем ближе разветвление к кольцу, тем влияние более сильное, поскольку в этом случае стерические затруднения доминируют над индукционным эффектом.

Сорбционная активность хелатных комплексов металлов проявляется, главным образом, как внешнесферное комплексообразование и электростатическое взаимодействие. При этом основную роль играет геометрическое строение модифицирующих комплексов. Плоские молекулы, например, хелатные комплексы двухзарядных ионов металлов, проявляют склонность к электростатическим взаимодействиям на близком расстоянии. Они способны специфично удерживать молекулы с избытком электронной плотности, атомы которых содержат неподеленные электронные пары или склонные к  $\pi$ -комплексообразованию.

### **1.3. Хелатсодержащие сорбенты для хроматографии**

При создании металлосодержащих сорбционных материалов обычно используют переходные металлы, как наиболее способные к внешнесферному комплексообразованию с молекулами нуклеофильных соединений в процессах разделения и концентрирования [161]. К настоящему времени существует достаточно большое число неподвижных жидких фаз (НЖФ) различной полярности, причем применение смешанных, как правило, бинарных фаз позволяет значительно расширить аналитические возможности при решении многочисленных задач по селективному разделению разнообразных смесей органических соединений. Наиболее изучены хроматографические свойства комбинированных НЖФ для газовой хроматографии, содержащих ацетилацетонаты металлов. Они характеризуются высокой селективностью и достаточной разделяющей способностью к целому ряду технологических смесей органических веществ, что достигается за счет комбинации процессов адсорбции, абсорбции и хемосорбции. Вклад каждого из этих взаимодействий может варьироваться в зависимости от задачи, которую необходимо решить в рамках конструирования сорбента для конкретного аналитического разделения. Роль адсорбции на поверхности как полярных, так и неполярных фаз исчерпывающе описана в работе [162]. Анализ вклада адсорбционных сил также

представлен в литературе как на теоретическом уровне [163, 164], так и применительно к практическому использованию [165-167], разнообразие описанных взаимодействий позволяет предположить эффективность использования хелатных комплексов переходных металлов для разделения и концентрирования, поскольку как координационные взаимодействия ионов металлов, так и электронные эффекты хелатного кольца вписываются в рассмотренный спектр взаимодействий. Обобщенный анализ природы различных типов взаимодействия в хроматографии с учетом их взаимовлияния наиболее полно отражен в работе [168]. В то же время процесс хемосорбции, особенно в аспекте комплексных соединений, включенных в состав стационарной фазы с различными типами сорбентов, изучен недостаточно, поскольку большинство публикаций относится к лигандообменной и ионообменной хроматографии.

Таким образом, в существующих работах по газовой хроматографии, помимо отдельно рассматриваемого случая координационных металлосодержащих полимеров, при создании металлосодержащих сорбентов и неподвижных фаз используют комплексные соединения хелатного типа, причем особое внимание уделяется  $\beta$ -дикетонильным соединениям. Интерес к  $\beta$ -дикетонатным комплексным соединениям в газовой хроматографии обусловлен следующими причинами: 1) возможностью использования различных по природе металлов, поскольку практически все они способны образовывать комплексные соединения с  $\beta$ -дикетонильными соединениями; 2) варьированием свойств  $\beta$ -дикетонатных лигандов в широком диапазоне путем введения в их состав различных заместителей; 3) рассматриваемые соединения легко могут быть связаны с поверхностью кремнезема через силанольные группы поверхности, либо растворены в жидкой стационарной фазе; 4) может быть достигнута высокая термическая стабильность.

Особенно часто в экспериментальных исследованиях уделяют внимание специфическим взаимодействиям кетонов, эфиров и нитроалканов с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  ацетилацетонатами, химически связанными с поверхностями кремнезема через кислород поверхностных гидроксильных групп [169]. На примере таких сорбентов получен ряд соотношений между строением адсорбированных

веществ и параметрами удерживания, в том числе для разделения изомеров органических веществ. Показано, что бидентатные хелатные комплексные соединения также могут специфически взаимодействовать с ненасыщенными углеводородами. Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий использовали зависимость логарифмов объемов удерживания от температур кипения углеводородов и сравнение индексов удерживания Ковача на полученных фазах и неполярной НЖФ Сквалан. Обнаружено, что взаимодействия *цис*-изомеров сильнее, чем *транс*-изомеров и разница в индексах удерживания увеличивается со степенью ненасыщенности углеводородов. Кроме того, существенное увеличение удерживания ненасыщенных углеводородов авторы относят к действию дисперсионных сил взаимодействия с алкильными радикалами.

Из серусодержащих хелатных комплексов металлов используют бензоилтиокарбаматы в качестве модификаторов кремнезема для комплексообразовательной хроматографии. Способность хелатного комплекса N-бензоилтиомочевины  $\text{Cu}^{2+}$ , связанного с  $\text{SiO}_2$ , к межмолекулярным взаимодействиям  $\pi$ -типа с нуклеофильными адсорбированными веществами, такими как линейные и разветвленные алкены, ароматические и циклические углеводороды изучена в работе [170].

Хелатообразующие полимеры с функциональными силоксановыми группами используют силикагель как матрицу, дитиокарбаматные функциональные группы служат спейсерами для закрепления на поверхности комплексов металлов. Исследовано влияние pH на адсорбцию такой хелатообразующей матрицей [171]. Установлено, что стабильность комплексов металлов с дитиокарбаматом в условиях хроматографии в потоке азота уменьшается в порядке  $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Указанные комплексы использованы как стационарные фазы для хроматографического анализа диалкилсульфидов. Сокращение времени удерживания и симметричные хроматографические пики получены при введении аммиака в подвижную фазу.

Сорбент с хелатом  $\text{Eu}^{3+}$  получен сшиванием хлорида с азо-бис(2-метилпропионитрилом) [172] и исследован на хроматографические свойства посредством стандартных веществ Мак-Рейнольдса. Отмечено улучшение

термостабильности и изменение полярности поверхностного хелатсодержащего слоя.

Сорбенты для хроматографических колонок, содержащие  $\beta$ -дикетонаты  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  химически связанные с поверхностью кремнезема способны к селективному удерживанию ненасыщенных линейных и циклических углеводородов [173]. Обсуждено влияние распределения электронной плотности на удерживание донорных соединений.

В работе [174]  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в виде комплексных соединений на силикагеле использованы в газовой хроматографии. Первоначально хлориды этих металлов иммобилизованы на поверхности через кетоиминные группы 2-(3-этоксисилилпропилимино)-3-(н-бутил)-пентанона-4. Сорбенты применены для разделения алифатических и ароматических галоидированных углеводородов, эфиров, в том числе тиоэфиров и кетонов. Элементный и дериватографический анализ показал возможность корреляции между количеством нанесенного хлорида и комплексного соединения и качеством разделения сорбатов. Однако разделение нуклеофильных соединений на предложенных сорбентах не достигло желаемого результата.

Комплексные соединения дитиоксаминов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  химически связанных с кремнеземами через аминопропильные группы применены для разделения легких углеводородов ( $\text{C}_4$  и ниже) с использованием микроколонки для предварительной сорбции [175]. Все колонки показали эффективность разделения  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  с воспроизводимыми временами удерживания, однако комплексное соединение  $\text{Co}^{2+}$  с аминопропилсилилдитиоксамидом показало наилучшую селективность. Этот результат отражает более высокую способность  $\text{Co}^{2+}$  к формированию комплексных соединений  $\sigma$ -электронными донорами по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$ , причем эта характеристика сохранялась на всех выбранных носителях. На комплексных соединениях  $\text{Cu}^{2+}$ , в том числе модифицированных циано- или меркапто- группами [176], этан и этилен элюировали неразделенным пиком. Исследование термической стабильности показало, что колонки могли эксплуатироваться до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  без изменения в параметрах удерживания.

Синтезированы металмесогены на основе комплексов металла и 4-деканоксидитиобензойной кислоты (ДДТБ) для разделения полициклических

ароматических углеводородов и диалкилсульфидов [177]. Слой 5 % комплекса на Хромосорбе для ДДТБ–Ni показал устойчивость в диапазоне 140-230 °С, и ДДТБ–Zn устойчив в 137-173 °С. В работе изучены факторы, влияющие как на удерживание, так и на селективность разделения. Показано, что наибольшее влияние на удерживание имеет геометрия сорбата. Кроме того, важное значение имеет отношение молекулярной массы к давлению пара и полярности растворов для всех температурных диапазонах, обусловленных фазовыми переходами. Рекомендовано использовать колонку с ДДТБ –Ni для разделения полиароматических углеводородов, тогда как колонка с ДДТБ –Zn является подходящей для разделения диалкилсульфидов.

Сорбенты на основе кремнезема с привитыми хлоридами  $Pd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  получены путем модифицирования поверхности 3-триметоксисилилпропил-2,4-пентендионом [178]. Реакцию проводили в обезвоженном ксилоле, затем непрореагировавший силан удаляли избытком ксилола и гексана. Проведено полное исследование характеристик удерживания, в том числе термодинамических теплот сорбции для ряда органических соединений и даны рекомендации по использованию сорбентов в аналитической газовой хроматографии.

Изучено взаимодействие алифатических линейных и разветвленных углеводородов, циклических и ароматических углеводородов с сорбентами на основе комплексных соединений  $Cu^{2+}$ . Для получения комплексов хлориды этих металлов связывали с поверхностью кремнезема при помощи 2-(3-триэтоксисилилпропиламино)-3-(н-бутил)-пентанон-4 [179]. Рассчитаны хроматографические параметры разделения, такие как фактор удерживания, индексы удерживания, удельный удерживаемый объем и другие. Полученные экспериментальные данные применены для определения влияния природы связанного металла в комплексном соединении на удерживание адсорбированных веществ, зависимости между структурой молекулы адсорбированного вещества и значений переноса заряда в комплексном соединении металла.

Сорбенты на основе дикетонатов висмута [180] применены для разделения алифатических и ароматических галоидированных углеводородов,

эфиров, в том числе тиоэфиров и кетонов. Элементный и дериватографический анализ показал возможность корреляции между количеством нанесенного хлорида и комплексного соединения и качеством разделения сорбатов. Однако разделение нуклеофильных соединений на предложенных сорбентах не достигло желаемого результата.

#### 1.4. Сорбенты для твердофазной экстракции на основе комплексов металлов

Расширение возможностей современных аналитических методов становится возможным не только благодаря совершенствованию аппаратного обеспечения, но и созданию новых сорбционных материалов для пробоподготовки и предварительного концентрирования, разнообразных по структуре и химическому составу, а также вследствие развития различных методов направленного синтеза сорбентов с заданным комплексом свойств и разнообразных приемов модифицирования твердых поверхностей. В связи с этим, возрос интерес к изучению металлосодержащих сорбционных материалов для хроматографических и экстракционных методов концентрирования и аналитического определения. Сорбенты данного типа способны к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, возникающих между атомом металла и органического сорбата.

Получены результаты по исследованию сорбентов с комплексами металлов для хроматографических колонок, которые содержат  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в виде хлоридов и ацетилацетонатов, ковалентно иммобилизованных через группы  $\beta$ -дикетонатов к поверхности кремнезема [181]. Принимая во внимание способность металлов в хлоридах и ацетилацетонатах взаимодействовать с фрагментами молекул с нуклеофильными свойствами, исследование проведено с использованием ароматических, ненасыщенных линейных и разветвленных углеводородов. Эксперимент позволил определить влияние структуры и конфигурации молекул адсорбированного вещества на их удерживание и определить пригодность таких сорбентов в хроматографическом анализе. Полученные результаты указывают на селективность сорбентов к молекулам с

возможностью  $\pi$ -взаимодействия. Кроме того, для определения влияния типа функциональной группы, связующей углеводородную цепь с силанольной группой на межмолекулярные взаимодействия, проведено сравнение хроматографических свойств для сорбентов, в которых  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  хлориды и ацетилацетонаты связаны с кремнеземом через группы дифенилфосфина.

Синтез стационарных фаз для комплексообразовательной газовой хроматографии выполнен связыванием  $d$ -элементов через аminosилан с поверхностью кремнезема [182]. Затем данную структуру связывали с  $\text{Cu}^{2+}$  за счет использования комплексообразовательных свойства аминогрупп. Сорбенты, полученные таким способом, исследованы методами элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Хроматографические параметры удерживания определены для углеводов, нитроалканов и эфиров. Хроматограммы испытуемых смесей представлены, чтобы пояснить свойства разделения упаковок. Термическая стабильность сорбентов была определена при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены характеристики  $N$ -(2-аминоэтил)-3-амино-пропилтриметоксисилана в комплексе с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , которые позволяют эффективно использовать эти сорбенты в хроматографическом анализе углеводов, эфиров и нитроалканов.

Тетрадентатные хелаты  $\beta$ -кетоаминов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (бис-ацетилацетонэтилендиимин, бис-ацетилацетонпропилендиимин, бис-ацетилацетон-DL-стильбендиимин и бис-ацетилацетон-мезо-стильбендиимин) вместе с OV-101 исследованы как смешанная фаза для газовой хроматографии [183]. Сорбенты исследованы на относительное элюирование и разделение различных органических соединений, включая углеводороды алифатического ряда, ароматические углеводороды, гетероароматические соединения, альдегиды, кетоны и спирты и показали высокую разделительную способность.

Универсальный способ получения описанных выше сорбентов предложен [184] по реакции переходного металла с производными (алкокси-, алкил-, силилалкил-)  $\beta$ -дикетона, и затем реакцией полученного комплексного соединения металла с поверхностью носителя через свободные гидроксильные группы. Оба процесса проводятся в органическом растворителе, например, в хлороформе, не содержащем водных следов. Полученные сорбенты могут быть

использованы до 250 °С и имеют высокую селективность к геометрическим изомерам с близкими точками кипения.

Таким образом, наиболее интересным и актуальным направлением исследования в области модифицированных комплексами металлов материалов является изучение химически привитых поверхностных слоев. При формировании поверхностно-привитых слоев ощутимо меняются химические свойства поверхности, например, повышается устойчивость к гидролизу в щелочной среде после обработки кремнеземов хлоридами металлов с последующим проведением модифицирования лигандами. При иммобилизации лигандов происходит электрофильное замещение протона силанольной группы с сохранением или обращением конфигурации прививаемой молекулы, что позволяет сохранять базовые свойства как атома металла, так и лигандов.

## Заключение к главе 1

Анализ современного состояния использования сорбционных материалов на основе соединений и комплексов металлов в аналитической химии показывает, что в мире активно проводятся работы по исследованию физико-химических свойств хроматографических сорбентов, модифицированных комплексными соединениями металлов различной структуры, по установлению их влияния на характеристики разделения сложных смесей, в том числе в условиях парофазной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования микропримесей.

Основные направления развития газоадсорбционной хроматографии связаны с разработкой методов направленного синтеза адсорбентов с заданным набором сорбционных свойств, а также методов модифицирования поверхности адсорбентов. Первое направление связано с разработкой синтезов однородных органических полимерных адсорбентов. Распространение сорбентов на основе органических полимеров в практике хроматографического анализа связано с возможностью регулирования их химической природы, структурных характеристик. Целенаправленный синтез из мономеров с различными функциональными группами, а также многочисленные методы модифицирования уже готовых полимерных сорбентов позволяют получать

хроматографические материалы с заданным набором структурно-сорбционных свойств. Второе направление развивается в основном в отношении сорбентов на неорганических матрицах и включает различные методы геометрического, адсорбционного (физического) и химического модифицирования поверхности.

Интерес к модифицированным минеральным сорбентам обусловлен рядом их преимуществ перед органополимерными: химической стойкостью, механической прочностью, отсутствием набухания в различных растворителях, более высокой термической стабильностью и радиационной устойчивостью, высокой скоростью массообмена. Модифицирование таких носителей комплексами переходных металлов, химически связанных с поверхностью минеральных носителей, например, кремнеземов или силикагелей, как наиболее часто используемых, позволяют разделять многие органические соединения, проявляющие донорно-акцепторные свойства. Эти сорбенты имеют высокую селективность, например, на них могут быть разделены *цис*- и *транс*- изомеры.

Несмотря на несколько меньшую селективность по сравнению с НЖФ, применение адсорбентов имеет ряд преимуществ. Так, адсорбенты, имея достаточно развитую поверхность, обладают значительной сорбционной емкостью, что благоприятным образом сказывается на разделении газообразных веществ, а также на процессе сорбционного концентрирования. Высокая термостойкость, присущая многим из них позволяет разделять высококипящие жидкости при температурах до 500 °С и выше.

Варьирование природы модифицирующего комплекса за счет центрального атома металла или смены лигандов, а также использование носителей с различными структурно-сорбционными свойствами поверхности позволяет изменять хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему расширяется круг возможностей разделения сложных смесей органических соединений и сорбционного концентрирования микропримесей. Внесение возможностей комплексных соединений в сорбционные процессы открывает широкие возможности для целенаправленного синтеза новых селективных материалов с заданным набором свойств, селективных при разделении смесей органических соединений различного состава, в том числе структурных и оптических изомеров.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ.

### 2.1. Методы формирования сорбционных слоев хелатов металлов

Для сорбционного концентрирования наиболее подходящими представляются сорбенты с большой сорбционной емкостью, величина которой, помимо химической природы поверхности, зависит от уровня ее развитости, наличия пористой структуры. В целях изменения полярности и получения специфических, селективных в отношении широкого круга органических соединений сорбентов в качестве модификаторов выбраны внутрикомплексные соединения, преимущественно хелаты переходных металлов. Исследованные в работе хелатные комплексы переходных металлов синтезированы на кафедре органической химии и в лаборатории химической экологии химического факультета томского государственного университета. Другие исследованные соединения являются продажными реактивами (Aldrich, Ecolab, Merck). Чистота и соответствие исследованных соединений подтверждена совокупностью физико-химических методов. Использование соединений данного типа, в силу особенностей их химической природы, позволяет вносить существенные изменения в свойства хроматографических материалов, направленные на улучшение характеристик удерживания, разделения. Наряду со способностью проявлять специфические межмолекулярные взаимодействия с компонентами анализируемых смесей, ацетилацетонаты, диметилглиоксиматы, оксихинолинаты, фталоцианины металлов отличаются достаточно высокой термической устойчивостью. Результаты термогравиметрических исследований, представленные в таблице 2.1., указывают на то, что большинство рассматриваемых хелатов стабильно вплоть до 180–200 °С.

Модифицирование сорбентов осуществляли двумя способами. В первом случае нанесение хелата проводили из растворителя. Второй способ заключался в синтезе хелатов непосредственно на поверхности носителя. Навеску хлорида металла в количестве 10% по металлу от массы носителя растворяли в этаноле.

**Таблица 2.1. – Результаты термогравиметрических исследований хелатов металлов.**

Металл	t° начала разложения хелата	t° максимальной скорости разложения хелата	Количество испарившегося хелата при 500 °С, % *
<i>ацетилацетонаты</i>			
Алюминий(III)	185	290	94
Хром(III)	200	335	93
Железо(III)	175	370	35
Европий(III)	150	340	66
Цирконий (IV)	185	320	68
Никель (II)	175	275	75
Медь (II)	165	285	60
Цинк (II)	170	270	72
Железо (III)	170	283	67
<i>диметилглиоксиматы</i>			
Алюминий(III)	172	270	93
Хром(III)	188	315	90
Железо(III)	156	300	27
Европий(III)	60	310	52
Цирконий (IV)	120	280	44
Никель (II)	175	270	65
Медь (II)	170	270	60
Цинк (II)	145	270	65
<i>оксихинолинаты</i>			
Алюминий(III)	155		91
Хром(III)	165		90
Железо(III)	172		35
Европий(III)	60		64
Цирконий (IV)	170		70
Никель (II)	184		72
Медь (II)	180		58
Цинк (II)	177		60
<i>фталоцианины</i>			
Цирконий (IV)	348	520	18
Никель (II)	360	533	22
Медь (II)	420	636	8
Цинк (II)	370	560	11

\* – Неполное испарение указывает на термическое разложение хелатов.

Раствор соли смешивали с твердым носителем, содержащим поверхностные гидроксильные группы, и добивались полного испарения растворителя. Для закрепления ионов металла на поверхности носителя сорбент

прогревали при 110–130 °С в течение 4 ч. Реакцию образования комплексов проводили по стандартной методике, описанной в [185], используя вместо соли модифицированный носитель с поверхностно привитым слоем ионов металла. Контроль количества нанесенного металла осуществляли весовым методом и методом полярографии промывных растворов [186, 187].

Для подготовки основы, содержащей гидроксильные группы в 150 мл разбавленной азотной кислоты, вносили 50 г исходной основы (силикагель, кремнезем) и кипятят в течение 2 часов. После этого основу отфильтровывают и высушивают в течение 6 часов при температуре 200 °С в сушильном шкафу. После такой подготовки на поверхности основы имеется максимальное число гидроксильных групп.

Для получения поверхностно-закрепленных хлоридов металлов синтез проводили в открытой системе. Открытая система необходима для получения надмолекулярного соединения точного состава, поскольку отсутствие термодинамического равновесия позволяет получить слой, характеристика которого определяется только свойствами основы (количеством гидроксильных групп). Состав продуктов синтеза при этом воспроизводится с необходимой точностью.

Для получения привитого  $\text{CuCl}_2$  навеску основы массой 50 г смешивали с водным раствором, содержащим 5% масс  $\text{CuCl}_2$ . Применение хлорида металла обусловлено тем, что продукт реакции с силанольными группами (хлороводород) легко удаляется из зоны реакции. Использование других солей не позволяет получить чистый продукт. Полученную смесь упаривают в роторном испарителе при пониженном давлении и скорости вращения 25 об/мин досуха. Полученный порошок высушивают при температуре 200 °С в сушильном шкафу в течение 4 ч. Такой режим позволяет избежать образования силоксановых групп и удалить хлороводород, образующийся при реакции соединения  $\text{CuCl}_2$  и гидроксильных групп поверхности основы.

Для получения  $\text{CuPhC}$  полученную основу с привитым  $-\text{CuCl}$  помещают в круглодонную колбу, добавляют 150 мл нитробензола, вносят в колбу 10 г фталевого ангидрида и 12 г мочевины и кипятят в течение 3 ч минут с обратным холодильником. Полученный продукт отфильтровывают, промывают этиловым

спиртом порциями по 40 мл до отсутствия окраски удаляемой жидкости и высушивают при пониженном давлении и температуре 40°C в роторном испарителе. Свежеприготовленный сорбент кондиционируют в потоке гелия со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин не менее 4 ч, повышая температуру от 50 до 260 °С. Такой режим позволяет освободить поры сорбента от остатков растворителя.

Нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа в виде компонента комбинированной фазы или индивидуального поверхностного слоя, приводит к уменьшению пористости и удельной поверхности. Наряду с этим, на поверхности полученных сорбентов образуются центры, способные специфически взаимодействовать с молекулами сорбата. Способность поверхностных слоев хелатов металлов к удерживанию органических соединений различных классов обусловлена, преимущественно, двумя механизмами: физической адсорбцией и формированием центров, способных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. При увеличении толщины слоя хелата возможно проявление абсорбции сорбатов, особенно для небольших молекул алифатических спиртов [188]. Визуальная оценка поверхности хелатсодержащих сорбентов получена электронной микроскопией поверхности (рисунки. 1.2–2.6). Кроме того, роль способа формирования поверхностного слоя влияет на хроматографическое удерживание органических веществ. При небольшой толщине фазы или формировании островковой структуры иммобилизованного хелата возможны взаимодействия с поверхностью носителя [189]. В случае монослойного заполнения поверхности основными являются первые два типа взаимодействия. Конкуренция механизмов удерживания приводит к изменению селективности и полярности сорбентов.

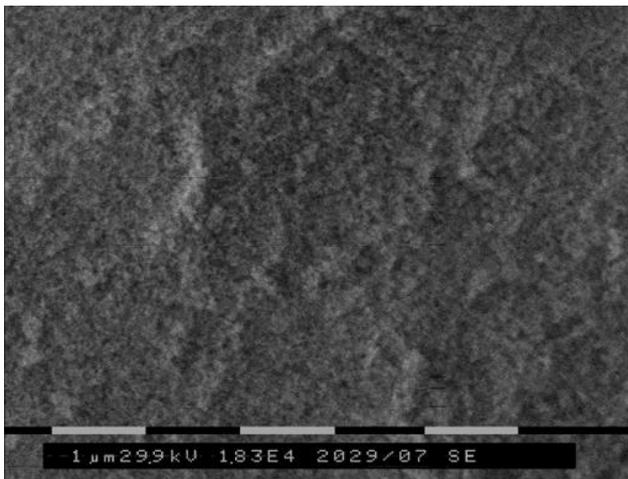


Рисунок 2.1 – Поверхность исходного Силипора 075

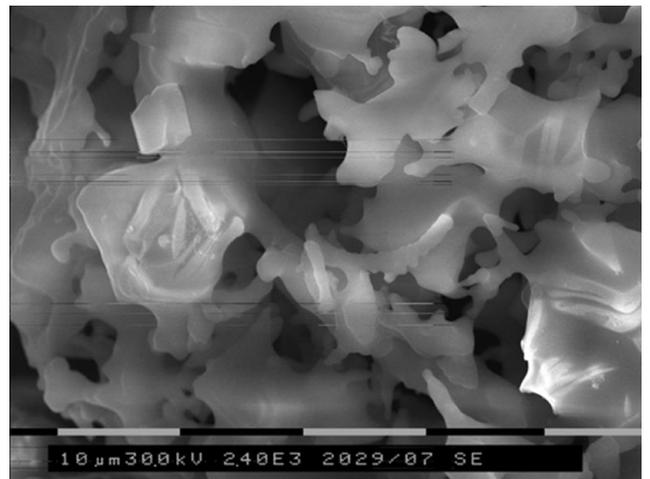


Рисунок 2.2 – Поверхность исходного Хроматона NAW

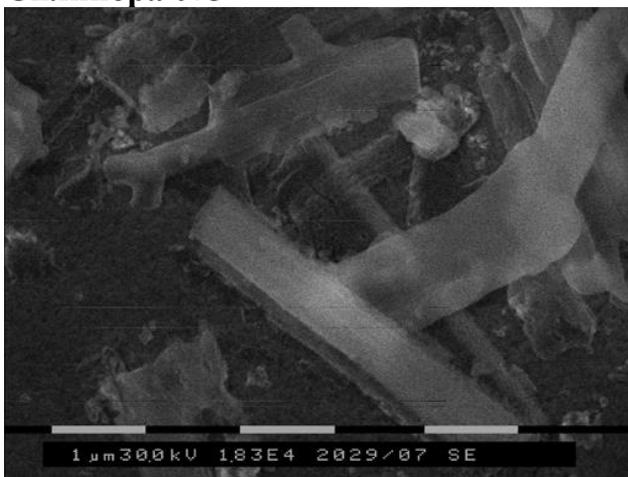


Рисунок 2.3 – Поверхность Силипора 075, модифицированного 5 % Ni(acac)<sub>2</sub>



Рисунок 2.4– Поверхность Хроматона NAW, модифицированного 5 % Cu(acac)<sub>2</sub>

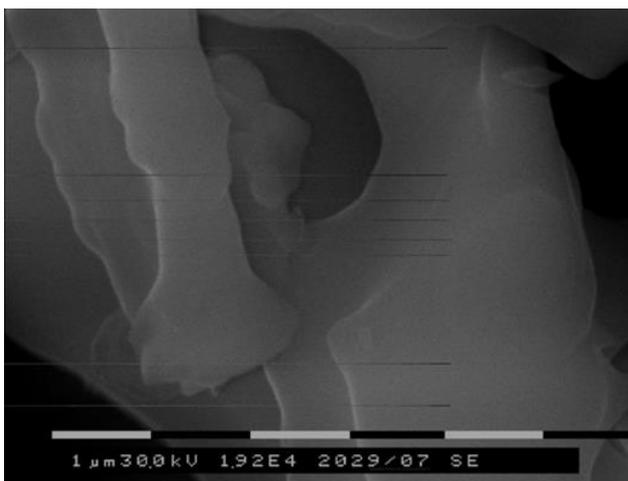


Рисунок 2.5 – Подробный вид поверхности исходного Хроматона NAW



Рисунок 2.6 – Подробный вид поверхности Хроматона NAW, модифицированного 5 % Ni(acac)<sub>2</sub>

Хроматографическая полярность является одним из основополагающих факторов при выборе сорбента для целей аналитического разделения и сорбционного концентрирования. Нанесение комплекса из раствора формирует на первом этапе плоскую структуру монослоя, удерживаемую на поверхности за счет донорно-акцепторных связей, возникающих между атомами кислорода гидроксильных групп поверхности и ионами комплексообразующего металла [190]. Это дает возможность молекулам комплекса расположиться в наиболее энергетически выгодном положении, т.е. в плоскости поверхности [191]. При модифицировании носителя хелатными комплексами металлов первоначально комплексы оседают по краям пор. Поскольку «посадочная площадка» исследуемых хелатов 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 хелата, на привитом слое модифицирующего комплекса образуются островковые структуры в виде ассоциатов с углеводородными гранями, что снижает селективность разделения.

Способность сорбента к удерживанию соединений обусловлена уровнем морфологии поверхности, а также наличием центров адсорбции, активных в проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий. В таблице 2.2 представлены индексы удерживания Ковача и коэффициенты Роршнайдера для модифицированных ацетилацетонатами металлов Хроматона NAW и Силипора 075. Очевидно, что ацетилацетонаты (*acac*) обуславливают увеличение хроматографической полярности по отношению ко всем тестовым веществам. Тем не менее, химическая природа, структура комплекса определяют индивидуальный характер поведения по отношению к индивидуальным соединениям. Например, для сорбента с привитым  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  наиболее значимым являются образование водородной связи, ориентационное и донорно-акцепторное взаимодействие [192]. Наибольшее значение коэффициента Роршнайдера принадлежит пиридину, что связано со способностью  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  образовывать аддукты с пиридином и спиртами.

В отличие от  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  не склонен образовывать устойчивые комплексы с пиридином, вследствие своей координационной насыщенности, что

**Таблица 2.2 – Индексы удерживания Ковача (I) и коэффициенты Роршнайдера относительно Карбопака В при 150 °С**

Сорбент	Бензол		Этанол		Пентанон-2		Нитрометан		1-Нитропропан		Пиридин	
	<i>I</i>	<i>X</i>	<i>I</i>	<i>Y</i>	<i>I</i>	<i>Z</i>	<i>I</i>	<i>U</i>	<i>I</i>	<i>U</i>	<i>I</i>	<i>S</i>
Хроматон NAW+5% Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> синтез	836	1.30	1148	1.26	969	1.30	759	1.26	-	-	969	1.26
Хроматон NAW+5% Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> раствор	759	1.80	800	1.74	638	1.80	700	1.43	987	1.19	1186	1.48
Хроматон NAW+ 5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> раствор	700	1.65	800	2.48	600	2.65	825	1.65	840	1.19	800	1.96
Силипор 075 +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> синтез	728	1.85	825	3.63	1226	3.85	820	1.04	975	1.95	1226	2.57
Силипор 075 +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> раствор	725	1.10	820	0.96	1133	1.10	980	1.17	982	1.19	1133	0.91
Силипор 075 +5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> синтез	822	1.55	980	1.33	975	1.55	825	1.39	725	1.81	975	1.00
Силипор 075 +5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> раствор	754	1.45	1036	1.81	982	2.45	820	1.35	822	1.38	820	1.13
Силипор 075 +5%Eu( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> раствор	709	1.48	1126	8.30	1165	6.89	1020	6.62	754	1.33	-	-

находит отражение в более низком значении соответствующего коэффициента Роршнайдера. Для  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  преобладает способность к образованию водородных связей с акцепторами электронных пар. Значительное удерживание спиртов осуществляется за счет образования водородных связей атомами кислорода и водорода лиганда. Кроме того, возможно образование комплексов спирта с катионами металлов [193], напоминающие аквакомплексы  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ . Такие комплексы особенно легко образуют высокочargedные ионы *d*-металлов.

Установлено, что сорбенты, полученные путем непосредственного синтеза хелатов на поверхности носителя, более склонны к проявлению специфических взаимодействий, чем полученные нанесением комплекса металла из раствора. Представленные в таблице 2.2 данные об удерживании соединений на сорбентах с поверхностно-привитым слоем некоторых ацетилацетонатов свидетельствуют о зависимости времени элюирования от строения слоя хелатов, способа нанесения и способности иона металла к донорно-акцепторным взаимодействиям. Сопоставление вклада каждого из этих факторов в процесс селективного удерживания соединений приводит к выводу, что наибольшее различие в параметрах удерживания связано со способом иммобилизации поверхностно-привитого слоя.

При синтезе на поверхности носителя, реакция образования комплекса осуществляется путем взаимодействия молекулы лиганда с привитыми через кислород гидроксильной группы носителя ионом металла. Поскольку ионы металла закреплены на расстоянии друг от друга, соответствующем удаленности гидроксильных групп (для Силипора 075, например, около 0,2–0,3 нм), лиганд в таком комплексе не может располагаться параллельно поверхности и, соответственно, находится под углом к поверхности, что способствует контакту сорбата с углеводородной гранью комплекса, обладающей способностью к дисперсионному взаимодействию.

Доказательством такой структуры служит более сильное удерживание алканов на сорбентах с ацетилацетонатами металлов, синтезированными на поверхности носителя, по сравнению с нанесенными из раствора. Наиболее сильно эта закономерность проявляется в отношении сорбента со слоем химически привитого  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Угловое положение одновременно двух

лигандов усиливает склонность к дисперсионным взаимодействиям в такой мере, что алканы начиная с  $C_{10}$ – $C_{13}$  не элюируются как на Силипоре, так и на Хроматоне, модифицированных  $Fe(acac)_3$ .

Сорбенты с нанесенным и синтезированным  $Ni(acac)_2$  (как на основе Хроматона, так и Силипора) проявляют значительного различия в удерживании алкенов, ароматических соединений и спиртов в изотермическом режиме. По-видимому, удерживание этих классов соединений больше зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции [194, 195], на что указывает резкое падение времени элюирования с повышением температуры эксперимента. Доступность электроноакцепторного центра близка в обоих случаях, что может быть реализовано при небольшом угле наклона лиганда к поверхности сорбента. Сорбент с  $Ni(acac)_2$  на основе Хроматона удерживает соединения, имеющие склонность к специфическим взаимодействиям, практически также, как и на основе Силипора, несмотря на значительно меньшую удельную поверхность.

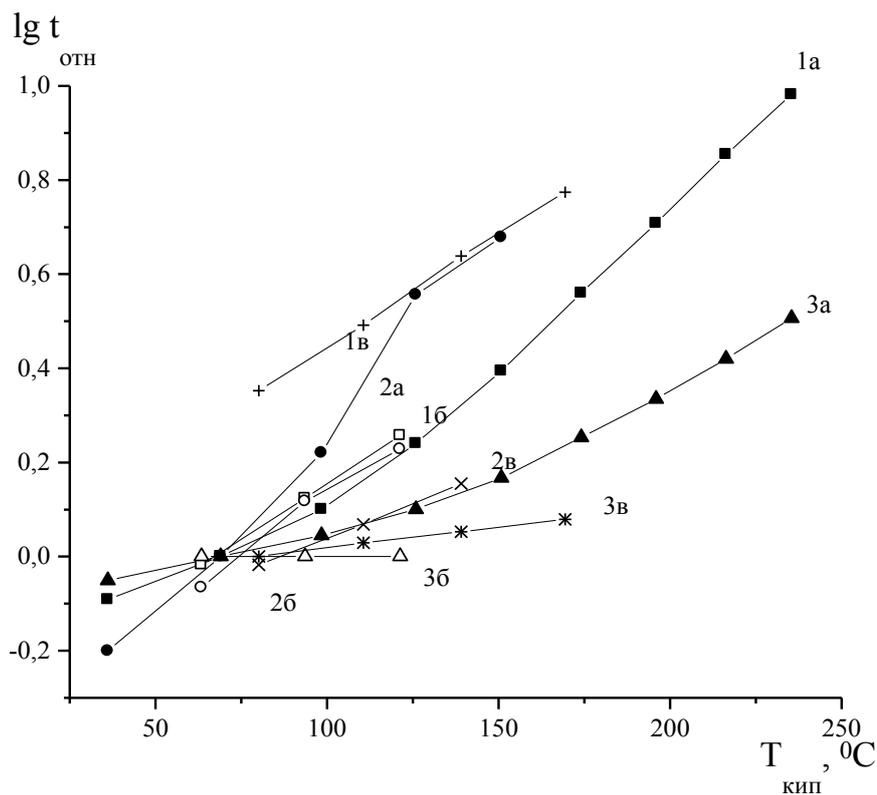
$Zn(acac)_2$ , привитый на поверхность Хроматона, проявляет слабую склонность к специфическим взаимодействиям, как в случае нанесения из раствора, так и при синтезе непосредственно на носителе. При химическом нанесении, ацетилацетонатные лиганды практически полностью экранируют ион  $Zn^{2+}$ , малоспособный к комплексообразованию вследствие  $d^{10}$ -конфигурации, в результате чего наблюдается снижение времени элюирования для большинства соединений, особенно при нанесении  $Zn(acac)_2$  на Хроматон.

Характер изменения коэффициентов селективности (таблица 2.3) указывает на то, что при нанесении хелата из раствора наибольшими интервалами элюирования для представителей предельных, непредельных, ароматических углеводородов и алифатических спиртов обладают сорбенты с  $Ni(acac)_2$ . Несколько меньшие значения наблюдаются для Силипора и Хроматона, модифицированных  $Fe(acac)_3$ . При синтезе хелата непосредственно на поверхности носителя, сорбенты на основе Хроматона с  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$  имеют близкие значения коэффициентов селективности внутри указанных гомологических рядов, в случае использования Силипора сорбент с  $Fe(acac)_3$  превосходит таковой с  $Ni(acac)_2$ . Графики зависимости относительного времени

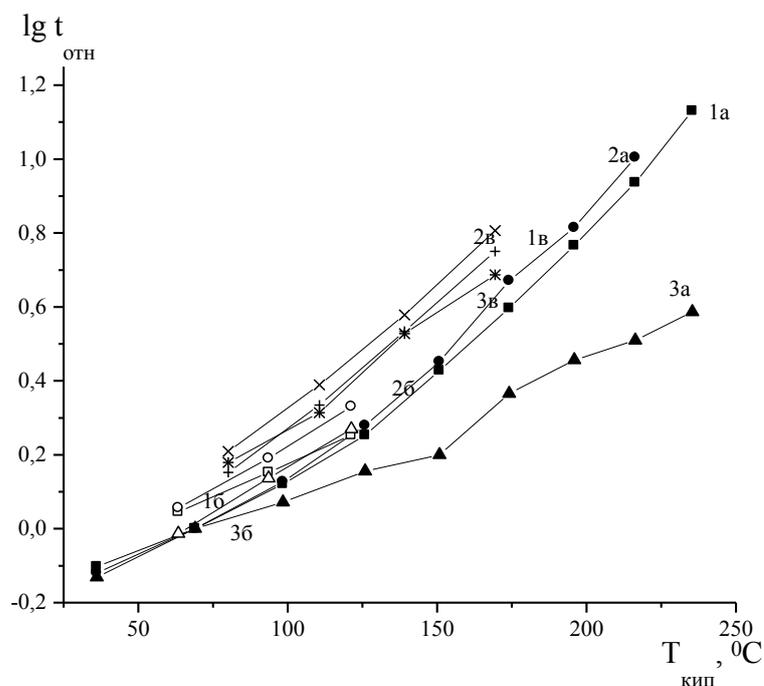
**Таблица 2.3 – Коэффициенты селективности по отношению к некоторым классам органических соединений**

Сорбент	Способ нанесения	Т, °С	Коэффициент селективности		
			алкены	арены	спирты
Хроматон NAW +5% Ni(acac) <sub>2</sub>	раствор	60	0.33±0.03	0.35±0.01	0.38±0.06
		100	0.52±0.04	0.37±0.01	0.42±0.02
	синтез	120	0.41±0.02	0.32±0.01	0.15±0.02
		150	0.20±0.02	0.18±0.01	0.13±0.01
Хроматон NAW +5% Fe(acac) <sub>3</sub>	раствор	60	0.26±0.01	0.18±0.01	0.20±0.02
		100	0.24±0.02	0.29±0.02	0.24±0.01
	синтез	60	0.35±0.07	0.41±0.04	-
		100	0.52±0.05	0.40±0.05	-
Хроматон NAW +5% Zn(acac) <sub>2</sub>	раствор	60	0.30±0.02	0.30±0.01	0.43±0.12
		100	0.18±0.04	0.12±0.01	0.25±0.03
	синтез	60	0.25±0.02	0.45±0.08	-
		100	0.15±0.03	0.00	-
Силипор 075 +5% Ni(acac) <sub>2</sub>	раствор	130	0.49±0.03	0.64±0.01	-
		150	0.37±0.02	0.55±0.01	-
	синтез	130	0.44±0.06	0.60±0.01	-
		150	0.33±0.02	0.49±0.01	-
Силипор 075 +5% Fe(acac) <sub>3</sub>	раствор	100	0.43±0.02	0.52±0.03	0.88±0.03
		150	0.39±0.01	0.50±0.02	0.48±0.01
	синтез	100	0.47±0.03	0.82±0.02	-
		150	0.43±0.01	0.74±0.02	-
Силипор 075 +5% Zn(acac) <sub>2</sub>	раствор	130	0.41±0.02	0.39±0.04	-
		150	0.46±0.03	0.45±0.03	-
	синтез	130	0.31±0.04	0.26±0.08	-
		150	0.33±0.02	0.32±0.05	-

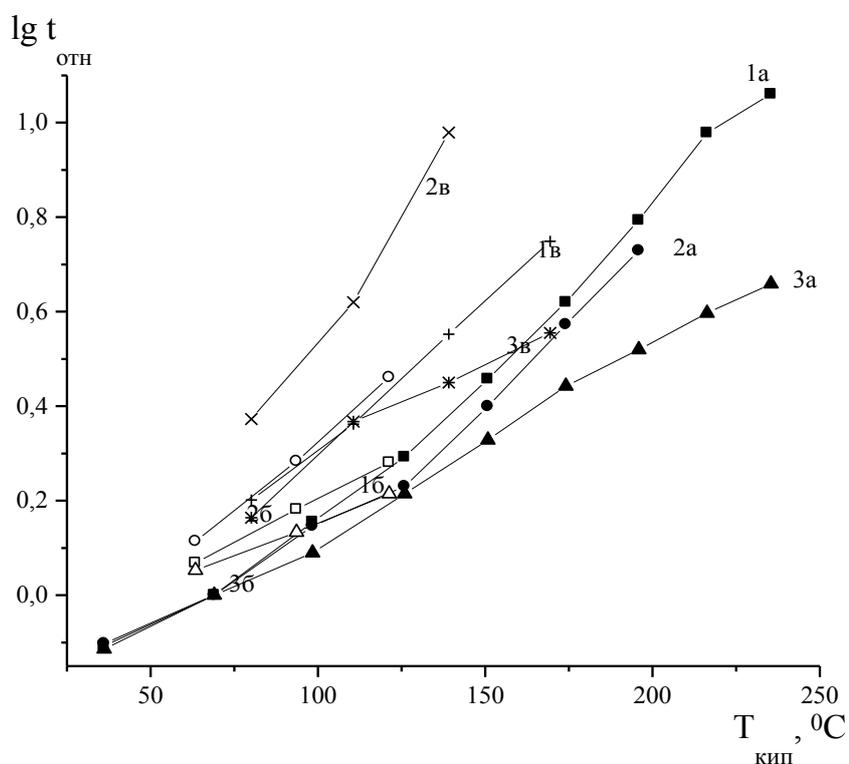
удерживания веществ от их температур кипения (рисунки 2.7–2.9) позволяют проследить характер изменения способности сорбентов к селективному удерживанию углеводородов предельного, непредельного, ароматического ряда в зависимости от типа хелата, способа его иммобилизации. Из синтезированных образцов селективными по отношению к указанным соединениям являются сорбенты, полученные синтетическим способом нанесения ацетилацетонатов металлов, на что указывают расстояния между соответствующими линиями.



**Рисунок 2.7 – Зависимость логарифма относительного времени удерживания веществ на Хроматоне NAW: 1 –  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (синтез); 2 –  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (синтез); 3 –  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (синтез). 1a–3a – алканы  $\text{C}_5$  –  $\text{C}_{13}$ ; 1b–3b – алкены  $\text{C}_6$  –  $\text{C}_8$ ; 1в–3в – алкилбензолы**



**Рисунок 2.8 – Логарифмическая зависимость удерживания веществ на Силипоре 075: 1 –  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (раствор); 2 –  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (раствор); 3 –  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (раствор). 1а – 3а – алканы  $\text{C}_5 - \text{C}_{13}$ ; 1б – 3б – алкены  $\text{C}_6 - \text{C}_8$ ; 1в – 3в – алкилбензолы.**



**Рисунок 2.9 – Логарифмическая зависимость удерживания веществ на Силипоре 075: 1 –  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (синтез); 2 –  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (синтез); 3 –  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  (синтез). 1а–3а – алканы  $\text{C}_5 - \text{C}_{13}$ ; 1б–3б – алкены  $\text{C}_6 - \text{C}_8$ ; 1в–3в – алкилбензолы.**

В отношении же химической природы комплексных соединений, использовавшихся при модифицировании, не все так однозначно. Так, например, сорбенты с  $Ni(acac)_2$  более эффективны при анализе смеси углеводородов лишь в случае нанесения данного комплекса на поверхность Хроматона NAW. Если же в качестве носителя используется Силипор 075, то в этом случае селективными являются сорбенты с  $Fe(acac)_3$ . Кроме того, наблюдается некоторое увеличение селективности разделения на Силипоре с  $Zn(acac)_2$ . Как было показано ранее, иммобилизованный комплекс  $Zn$  представляет собой более инертную поверхность по сравнению с  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$ . Отмеченное увеличение селективности можно отнести скорее к свойствам носителя, чем к влиянию модифицирующего хелата. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать заключение, что в случае модифицирования поверхности носителей Хроматона NAW и Силипора 075 ацетилацетонатами  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ , лучшими хроматографическими характеристиками обладает сорбент с  $Fe(acac)_3$ , химически нанесенным на Силипор.

Изучено строение поверхности полимерного сорбента Полисорб, модифицированного  $Eu(acac)_3$ . Модифицирование полимерной поверхности носителей  $\beta$ -дикетонатами дает возможность управления свойствами сорбентов при разделении большого числа органических соединений. Получены сорбенты путем нанесения комплексов металлов из раствора хлороформа на стирол-дивинилбензольный полимер (Полисорб 1 или Полисорб 2). Закрепление на поверхности осуществлено различными видами облучения, в том числе ионизирующим  $\gamma$ -излучением.

В таблице 2.4 представлены результаты по радиационно-химическому модифицированию стирол-дивинилбензольного полимерного сорбента Полисорб 1. В качестве модифицирующего хелата использован  $Eu(acac)_3$ , который под действием ионизирующего  $\gamma$ -излучения (максимальная доза 0,3 Мгу) закрепляли на поверхности сорбента по типу прививочной полимеризации.

Для обработки образцов сорбента использовали гамма-установку «Исследователь» с радионуклидом  $^{60}Co$ , рентгеновский аппарат РАП150/30014, и импульсный ускоритель электронов типа МИРА2Д. Экспериментально установленные оптимальные интервалы поглощенных доз составляли от 18 до

**Таблица 2.4 – Коэффициенты полярности сорбентов при 150 °С**

Сорбент	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитро-метан	Пиридин	СР
Полисорб 1	0.93	0.68	1.05	1.35	1.79	1.27
Полисорб 1 - Eu( <i>acac</i> ) <sub>3</sub>	0.83	1.50	0.97	1.61	1.58	1.29
Полисорб 2	1.16	1.22	1.06	2.38	2.50	1.37
Полисорб 2 - Eu( <i>acac</i> ) <sub>3</sub>	2.10	1.91	1.62	2.94	3.30	1.53

625 Гр. Объектом модифицирования был выбран сополимер стиролдивинилбензола. Это товарно производимый сорбент универсального назначения, обладающий хорошо воспроизводимыми от партии к партии структурными и поверхностными характеристиками, кроме того, исходя из природы мономеров, он относится к радиационно не деструктурирующим (т. е. сшивающимся) полимерам.

Образцы сорбентов облучали на воздухе и в инертной атмосфере. Для контроля химической природы поверхности обработанных сорбентов использовался метод инфракрасной спектроскопии. Образцы полимерных сорбентов измельчали и прессовали в таблетки с очищенным KBr. Спектры регистрировали на спектрометре «IR75» (Германия) в диапазоне 400...4000 см<sup>-1</sup>. Модифицированные Eu(*acac*)<sub>3</sub> сорбенты имеют меньшую удельную поверхность по сравнению с исходными Полисорбами. Уменьшение поверхности в первую очередь связано с заполнением мелких и сокращением диаметра крупных пор, что улучшает геометрические характеристики поверхности.

Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о достаточно высокой стабильности полученных хелатсодержащих сорбентов, что является их безусловным достоинством. Потеря массы у образцов, модифицированных Eu(*acac*)<sub>3</sub>, начинаются при 80–120 °С, что связано с наличием в нем некоторого количества гидратной воды и остатков растворителя, включенных непосредственно в комплекс. Температура начала разложения модифицированного сорбента несколько выше, чем исходного Eu(*acac*)<sub>3</sub>. По-

видимому, нанесение комплекса стабилизирует сорбент за счет возникновения специфических взаимодействий с активными центрами поверхности, что снижает скорость деструкции.

Полярность исследуемых сорбентов в процессе модифицирования оценивали по коэффициентам полярности Роршайндера относительно Карбопака В. Кроме того, использовали суммарный индекс полярности  $SP$ , определяемый как отношение суммы логарифмических индексов удерживания тестовых соединений на исследуемом сорбенте к сумме их индексов удерживания на Карбопаке В (таблица 2.5).

**Таблица 2.5 – Структура поверхности модифицированного Полисорба**

Сорбент	$S_{уд}$ , (м <sup>2</sup> /г)	$d_{пор}$ (нм)	Верхний предел рабочей температуры, °С
Полисорб 1	274	12.5	299
Полисорб 1 - $Eu(acac)_3$	213	4.7	315
Полисорб 2	90	7.5	285
Полисорб 2 - $Eu(acac)_3$	76	5.4	300

Модифицирование Полисорба 1 приводит к неравномерному изменению полярности сорбента по отношению к различным классам нуклеофильных соединений. Уменьшается вклад  $\pi$ -комплексобразования и донорных взаимодействий в удерживание сорбата. Фактически сорбент становится селективно полярным по отношению к молекулам, обладающим избыточной электронной плотностью, и слабее удерживает все другие соединения по сравнению с исходным Полисорбом 1.

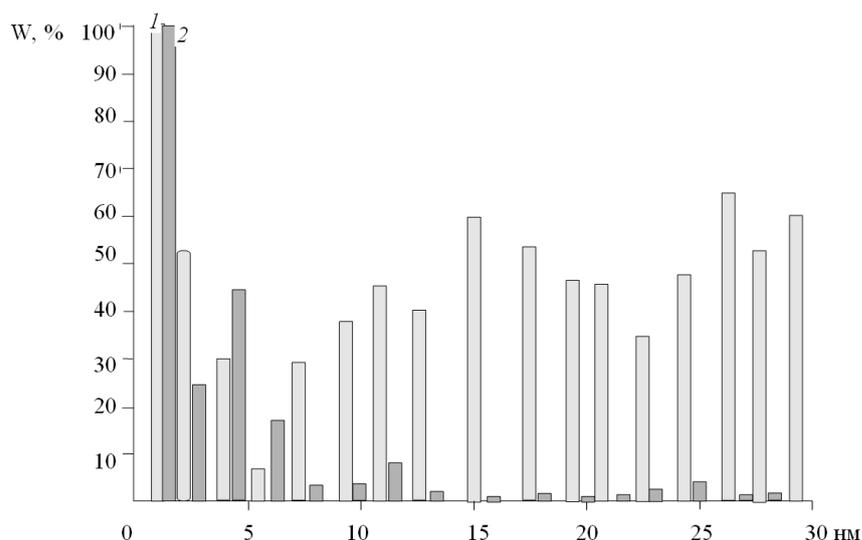
Модифицирование Полисорба 2  $Eu(acac)_3$  приводит к заметному повышению полярности сорбента, как в целом, так и по каждому классу соединений в отдельности. Наибольшее возрастание отмечено для бензола, что характеризует увеличение вклада  $\pi$ -комплексобразования в межмолекулярное взаимодействие. Из представленных данных следует также, что полученный сорбент проявляет значительную склонность к образованию водородных связей.

Нанесение готовых комплексов позволяет молекулам модификатора занять энергетически наиболее выгодное положение параллельно плоскости поверхности носителя. Как видно из приведенных данных, после модифицирования уменьшается средний диаметр пор и удельная поверхность. Вероятно, это связано, в основном, с удерживанием комплексов краями крупных пор и закрытием мелких, поскольку изменение диаметра пор средних размеров привело бы к более равноценному снижению этих характеристик поверхности.

Анализ полных изотерм адсорбции и гистограмм порометрии исходных и модифицированных сорбентов показал, что  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  преимущественно закрепляется в порах с большим диаметром, которые в исходном сорбенте вносят большой вклад в объем, но незначительный в площадь поверхности. При этом модифицирование приводит к уменьшению вклада крупных пор  $r=8,0\text{--}30,0$  нм в эти характеристики сорбента.

Вклад средних пор  $r=3,0\text{--}7,5$  нм несколько выше, но также незначителен по сравнению с порами размером от 1,0 до 2,7 нм, которые являются основными. Таким образом, распределение пор по объему становится более равномерным. Как видно из приведенной гистограммы, вклад пор с различными радиусами в пределах исследованного диапазона 1,0–30,0 нм соизмерим. Уменьшение диаметра пор при нанесении модификатора особенно заметно для Полисорба 1. Его поверхность становится более однородной за счет снижения числа крупных пор. В результате модифицирования происходят также изменения в распределении пор по поверхности и объему, что подтверждается данными порометрии (рисунок 2.10).

Оценка полярности полученных сорбентов, импрегнированных  $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  и  $\text{Cu}(\text{oxh})_2$  (таблица 2.6), проведена по модифицированному методу Роршнайдера с использованием в качестве сорбента сравнения Карбопака В.



**Рисунок 2.10** – Гистограмма распределения размера пор по радиусу в Полисорбе 2, модифицированном  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  по объему (1) и поверхности (2).

**Таблица 2.6** – Индексы удерживания Ковача (I) и коэффициенты полярности Поршнейдера при 150 °С

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитрометан	
	I	X	I	Y	I	Z	I	U
Силипор 075	775	2.14	1157	8.61	875	3.49	1023	6.65
5% $\text{Cu}(\text{oxh})_2$	629	0.68	815	5.19	867	3.91	738	3.80
2.5% $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$	724	1.63	1054	7.58	1165	6.89	940	5.82
5% $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$	728	1.67	1042	7.46	1158	6.82	925	5.87
10% $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$	729	1.68	1008	7.12	1111	6.35	900	5.42
5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	709	1.48	1126	8.30	1165	6.89	1020	6.62
*5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	614	0.58	1274	9.78	1200	7.24	930	5.72

\* Выдержан в течение 10 часов при 220 °С в токе He.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что модифицирование силикагеля внутрикомплексными соединениями приводит к существенному изменению и, в частности, повышению полярности сорбента по отношению к таким тестовым соединениям как этанол и бутанон-2. Следует отметить проявление наибольшей полярности Силипора с 5%  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , который подвергался дополнительной термической обработке, приводящей, по-видимому, к частичной полимеризации  $\beta$ -дикетоната. Данный сорбент обладает

повышенной способностью к образованию водородной связи, что приводит к более сильному удерживанию кислородсодержащих нуклеофильных соединений.

## **2.2. Межфазное селективное комплексообразование с участием хелатов металлов**

В зависимости от степени упорядоченности структуры хелатсодержащей НЖФ возможно наблюдать изменение вкладов адсорбции, абсорбции и хемосорбции в удерживание сорбатов и существенное изменение параметров элюирования. Это связано с изменением доступности поверхностей сорбции твердый носитель – жидкая фаза, наличия и числа активных центров, находящихся в глубине бинарной стационарной фазы, которые не участвуют в хемосорбции [196, 197].

Строение бинарных фаз индивидуально и зависит от ряда факторов: природы хелатного комплекса, металла, наличия нуклеофильных групп в фазообразующем полимере, строения поверхности носителя, особенно его пористости, и присутствия функциональных групп на его поверхности. Немаловажным фактором является внутренняя структура НЖФ, которая способна, в зависимости от способа создания и внутренней структуры, облегчить или затруднить сорбционные процессы. Как показывает практика, доля адсорбционных взаимодействий составляет 10–40 %, абсорбционных (данные приведены для случая газо-жидко-твердофазной хроматографии) 30–50 % и хемосорбции 20–50 %. Особенно велика роль строения фазы при избирательной сорбции, поскольку именно в этом случае необходимо строгое соответствие геометрии сорбата и активного центра фазы, в том числе с учетом электронной плотности в функциональных группах.

Использование набора тестовых веществ по Роршнайдеру позволяет оценить комплексообразовательную способность и, в некоторой мере, доступность ионов металла ацетилацетонатного комплекса в составе бинарной фазы с полиэтиленгликолем, и их вовлеченность в координационные взаимодействия. Впервые это было продемонстрировано на примере использования набора пентан, о-ксилон, циклогексан для характеристики

бентонов [198]. Применение в качестве тестовых веществ бензола, этанола, бутанона-2, 1-нитропропана и пиридина позволяет оценить полярность фазы по отношению к определенным типам межмолекулярных взаимодействий. Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующие удерживание сорбатов ( $\Delta H^0$ ) и чистая теплота сорбции связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой ( $\Delta H_S$ ). Разность между ними представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе.

Расчет эффективной теплоты сорбции проводили по уравнению  $\ln V_g^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$ , где  $V_g^T$  - удельный удерживаемый объем сорбата при определенной температуре. Чистую теплоту сорбции рассчитывали как  $\ln K_l = -\frac{\Delta H_S}{RT} + const$ , где  $K_l$  - коэффициент распределения сорбата в системе газ - стационарная фаза [199].

Неравномерное увеличение теплоты абсорбции при возрастании доли комплекса в системе связано с увеличением доли хемосорбции. Однако, это увеличение непропорционально содержанию хелата, что является следствием конкуренции между полимером и сорбатом за координацию с ионом металла и снижением абсорбции внутрь фазы при снижении доли полимера.

Эффективная теплота растворения заметно выше, что объясняется присутствием значительной доли адсорбционных взаимодействий на границе газ - стационарная фаза и стационарная фаза - поверхность сорбента. Подтверждением являются близкие значения этих величин для неполярного н-декана, удерживаемого за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий. По разности эффективной и чистой теплот сорбции была оценена доля адсорбционных взаимодействий, которая составили для разных систем от 45 до 86 %.

Снижение сорбционной активности хелата металла к специфически сорбируемому компоненту при увеличении доли полимерного компонента в фазе позволяет говорить о конкурентном механизме замещения лиганда во

внешней сфере комплекса. Поскольку основой комплексообразовательной газовой хроматографии служит образование хемосорбционных неустойчивых комплексов, то наличие постоянной конкуренции со стороны функциональных групп полимера при смешении фаз способно сильно изменить хроматографические и сорбционные свойства фазы по отношению к веществам с аналогичным типом взаимодействия.

Фаза с ПЭГ 4М является наиболее типичной из рассмотренных модифицированных фаз и проявляет наибольшую склонность к взаимодействию со спиртами (донорно-акцепторному), ароматическими соединениями ( $\pi$ -комплексообразование) и азотсодержащим гетероциклам (дативный механизм комплексообразования). Поскольку для полярных (в т.ч. полиэтиленгликолевых) фаз характерно специфическое взаимодействие со спиртами и веществами, содержащими  $\pi$ -связи, то представляет интерес расчет констант комплексообразования для нестабильных хроматографических комплексов с целью уточнения селективных свойств исследованных фаз, вызванных их модифицированием.

Константу устойчивости комплекса определяли по формуле  $K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B}$ , константу равновесия процесса комплексообразования  $K_0 = K \cdot N / \gamma^\infty$ , где  $N$  – число молей растворителя в 1 литре,  $\gamma^\infty = \frac{NRT}{P_0 H_0}$ ,  $H_0$  – коэффициент распределения сорбата при использовании чистого растворителя.

Константа устойчивости во всех случаях выше константы комплексообразования поскольку включает межмолекулярные взаимодействия с полимером. Это видно на примере сравнения со скваланом, где эти константы сопоставимы по величине. С ростом температуры константа устойчивости уменьшается в 2-4 раза, что связано с увеличением подвижности фрагментов полимерной цепи и снижением стабильности нестойких комплексов сорбатов с фазой. Константа комплексообразования сорбата с металлом уменьшается незначительно и коррелирует с изменением температуры.

Для оценивания взаимодействия между ацетилацетонатами металлов и полимером в бинарной фазе рассчитаны тепловые эффекты смешения по  $n$ -

пентану и энтальпию сорбции по пентену-1 для фаз с различной массовой долей комплекса. Растворение сорбатов сопровождается поглощением тепла и увеличением энтальпии. Присутствие такого механизма указывает на образование сравнительно стабильных структур и, возможно, химическое взаимодействие между комплексами металла и полимерной фазой.

Тепловой эффект смешения определяется энергией разрыва и образования связей между молекулами и их взаимной ориентацией в смеси [200]:

$$E = -E_{\text{ББ}} - E_{\text{ММ}} + 2E_{\text{МБ}},$$

где  $E$  – свободная энергия смешения,  $E_{\text{ББ}}$  – энергия отрыва (гипотетического) лиганда, который конкурирует с полимером за место в координационной сфере металла. Если смешение фаз идет из раствора, то учитывается энергия разрушения сольватной оболочки, тогда  $E_{\text{ББ}}$  – энергия разрыва связи между двумя молекулами полимера;  $E_{\text{МБ}}$  – энергия образования связи между 1 молекулой хелата и 1 молекулой полимера.

По величине  $E$  существует возможность предположить механизм взаимодействия хелатов с полимером [201]. Возможны 3 механизма смешения, 1 механизм координационного конкурирования, 1 механизм химического взаимодействия (только для ацетилацетонатов). Механизмы смешения:

1.  $E=0$ , т.е.  $E_{\text{ММ}}=E_{\text{ББ}}=E_{\text{МБ}}$ . Атермическое смешение. Энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаковая. Следует отметить не характерность данного механизма при модификации стационарной фазы комплексами металлов. Скорее, он наблюдается при отсутствии донорно-акцепторных взаимодействий, например, при модификации полиметакрилатов органическими веществами или труднорастворимым комплексом металла. В этом случае процесс определяется как иммобилизация добавочного компонента фазы без хемосорбции.

2.  $E>0$ , т.е.  $E_{\text{ММ}}+E_{\text{ББ}}<2E_{\text{МБ}}$ . Энергия смешения между разнородными молекулами больше, чем между однородными, и растворение сопровождается выделением тепла и уменьшением энтальпии. Это наиболее вероятный вариант координационного взаимодействия при смешении фаз. По отношению энтальпии (выделение теплоты) в процессе смешения ( $H$ ) и энергии энтальпии

при взаимодействии с сорбатом возможно оценить степень конкуренции во внешнесферном комплексообразовании.

3.  $E < 0$ , т.е.  $E_{MM} + E_{BB} > 2E_{MB}$ . Растворение сопровождается поглощением тепла и увеличением энтальпии. Присутствие такого механизма указывает на образование сравнительно стабильных структур и, возможно, химическое взаимодействие между комплексами металла и полимерной фазой.

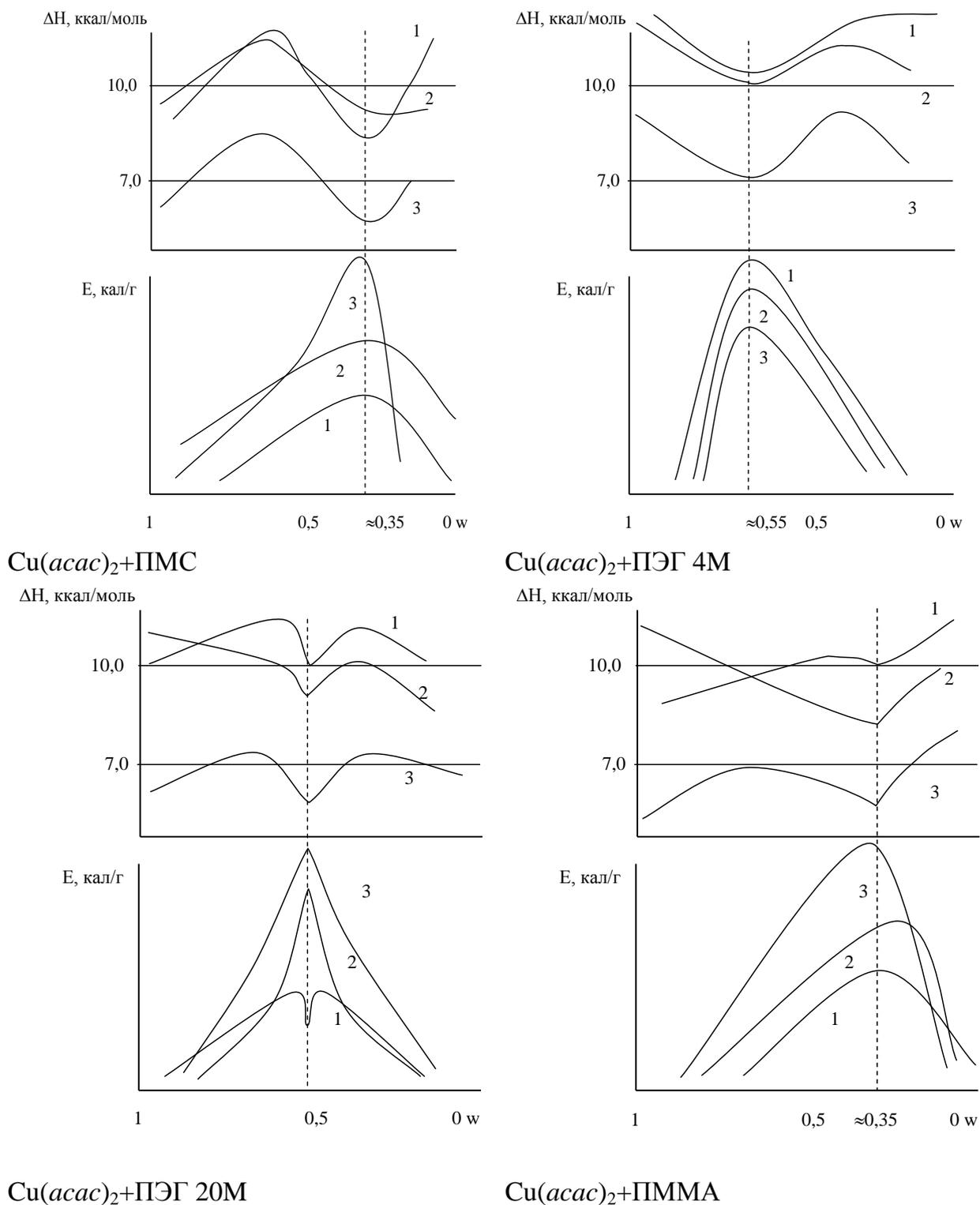
Использование набора тестовых веществ по Роршнайдеру позволяет оценить доступность активных центров, и, в некоторой степени, их вовлеченность в координационные взаимодействия (рисунок 2.11), как это было продемонстрировано Вигдергаузом [202] на примере использования набора пентан, *o*-ксилол, циклогексан для характеристики бентонов. Снижение сорбционной активности хелата металла к специфически сорбируемому компоненту при увеличении доли полимерного компонента в фазе позволяет говорить о конкурентном механизме замещения лиганда во внешней сфере комплекса.

Конкуренции со стороны функциональных групп полимера при смешении фаз способно сильно изменить хроматографические и сорбционные свойства фазы по отношению к веществам с аналогичным типом взаимодействия [203]. Наиболее простым в расчетах фактором формирования бинарной фазы является энергия смешивания ее компонентов.

Свободную энергию смешения рассчитывали методом, предложенным Ваксмундским [204] и дополненным для учета координационных взаимодействий. Этим методом определяли эффективную энергию смешения ( $E$ ), так как расчет проводили в единицах массы, связанную со свободной энергией смешения:

$$\ln V_g^T = \sum_{i=1}^{i=n} C_i \ln V_{g_i}^T + \frac{E}{RT},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура колонки.



**Рисунок 2.11 – Зависимости  $\Delta H$  и  $E$  от состава бинарных систем:**  
**верхний ряд: 1 – бензол; 2 – этанол; 3 – гептен-1;**  
**нижний ряд, *n*-пентан: 1 – 80 °С; 2 – 100 °С; 3 – 150 °С**

Поскольку основой комплексообразовательной газовой хроматографии служит образование хемосорбционных неустойчивых комплексов, то наличие

Уравнение описывает зависимость абсолютных удерживаемых объемов  $V_g^T$  неспецифических сорбируемых компонентов от состава бинарной смешанной фазы  $C_i$ . Учет координационных взаимодействий осуществляли путем введения в формулу вместо количества фазы-компонента его физико-химических параметров (концентрации и количества активных центров в молекулярном звене)  $C_i = C_i^* n_i$ , где  $n_i$  – число активных центров, которое оценивается как число фрагментов молекулярного звена фазы, способных к любому специфическому виду одновременного взаимодействия с 1 молекулой сорбата. Например, полисилоксаны способны к координации электрофильных фрагментов сорбата через атом кислорода. Для этого случая  $n_i = 1$ . Если геометрия сорбата допускает координацию одновременно с двумя атомами кислорода, то  $n_i = 2$  и вклад в координационное взаимодействие этого компонента фазы удваивается:

$$\ln V_g^T = \sum_{i=1}^{i=n} C_i (1 + n_i) \ln V_{g_i}^T + \frac{E}{RT}$$

Таким образом, возможно более корректно оценить эффективную энергию смешения. В классическом варианте, предложенном Ваксмундским и Суприновичем [204], используют неспецифические сорбирующиеся реагенты. Это приводит уравнение к исходному при  $n_i = 0$ , поскольку сорбат не взаимодействует с фазой иначе, кроме как через дисперсионные взаимодействия.

Для полиметилсилоксана  $n_i = 0$ , что позволяет оценить  $n_i$  для комплекса Си методом линеаризации. Подбирая значения  $n_i$  по заданному алгоритму, наблюдаем выравнивание зависимостей при следующих значениях: 1)  $\text{Cu}(\text{acac})_2 = 0,3817$ ; 2)  $\text{Fe}(\text{acac})_3 = 0,3684$ ; 3)  $\text{Al}(\text{acac})_3 = 0,1822$ . Таким образом, число доступных активных центров зависит от концентрации комплекса в полимере и может быть оценено путем линеаризации модифицированного уравнения Вигдергауза. Полученные значения коррелируют с растворимости комплексов в полимере, что подтверждает связь расчетного числа активных центров с концентрацией ионов металла в поверхностном слое стационарной фазы.

Следует отметить, что для самого *n*-пентана  $n_i = 0$  для всех указанных комбинированных фаз, что соответствует классическому виду уравнения Ваксмундского. Поскольку  $E$ , рассчитанная по *n*-пентану, является мерой взаимодействия между компонентами фазы, то расчет  $E'$  с применением

тестовых соединений Роршнайдера является совокупной оценкой внутрифазных взаимодействий и энергии межмолекулярного взаимодействия сорбат – фаза. Выражение  $E' - E = \Delta E$  характеризует вклад специфических сорбционных взаимодействий и служит мерой силы связи сорбатов с активными центрами фазы [205] между объемом удерживания и количеством функциональных групп ундецилового спирта и лауронитрила в смеси со скваланом. Для проверки адекватности представлений о возможности оценивания вклада специфических взаимодействий по разности  $\Delta E$  проведен расчет теплоты сорбции.

Наблюдаемое неравномерное увеличение теплоты абсорбции связано с увеличением доли хемосорбции при возрастании доли комплекса в системе. Однако, это увеличение непропорционально содержанию хелата, что является следствием конкуренции между полимером и сорбатом за координацию с ионом металла и снижением абсорбции внутрь фазы при снижении доли полимера. Энергия адсорбции алкана чуть выше на полиэтиленгликоле, чем на полиметилсилоксане (таблица 2.7), стандартное отклонение среднего  $S_r < 0,16$ .

Зависимости  $E$  и  $H$  от  $C_i$ , (рисунок 2.11) и данные таблицы 2.7 позволяют объединить исследованные фазы в несколько групп по механизмам смешивания. Первая, типичные смешанные фазы со слабым взаимодействием между компонентами, которое позволяет проявить локальную структурированность фаз. Сюда относятся фазы ПЭГ 4М со всеми ализаринатами и  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  диметилглиоксиматами. На графиках энергий данные комплексы имеют скошенный подъем в сторону увеличения доли комплекса металла в фазе. Максимум энергии смешения у фазы с ПМС достигается медленнее, чем с ПЭГ 400 и ПЭГ 4М. Максимум является показателем такого соотношения компонентов фазы, при котором возможно структурирование фазы [206, 207] в процессе смешивания и взаимного растворения.

Таблица 2.9 – Термодинамические величины устойчивости комплексов сорбатов с Ni(acac)<sub>2</sub> в полимере

№			n-пентан		Бензол		Этанол		Бутанон-2		1-Нитропропан		Пиридин	
			$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$										
1	Ni(acac) <sub>2</sub>	1:9	14.5	4.8	16.5	21.2	15.3	20.7	15.6	21.3	13.7	21.6	11.9	21.5
2	ПЭГ	3:7	13.3	4.1	14.6	24.8	12.7	24.2	13.0	24.9	11.5	25.7	9.9	25.1
3		1:1	11.8	3.5	12.5	26.0	10.7	25.4	10.9	26.3	9.7	26.8	8.3	26.4
4		7:3	10.4	3.2	10.1	28.7	8.4	28.0	8.7	28.8	7.8	29.6	6.6	29.0
5		9:1	8.3	2.4	7.5	29.5	5.1	28.9	6.4	31.6	5.8	33.0	4.9	32.2
6		Ni(acac) <sub>2</sub>	1:9	10.7	3.9	11.4	18.8	10.0	18.2	9.6	18.9	7.9	19.3	6.4
7	ПМС	3:7	9.7	3.3	10.0	21.9	8.1	21.2	7.9	22.1	6.5	22.6	5.3	22.3
8		1:1	8.6	2.9	8.5	23.1	6.9	22.3	6.6	23.3	5.5	23.8	4.4	23.5
9		7:3	7.7	2.4	7.0	25.4	5.5	24.5	5.3	25.4	4.5	26.4	3.6	25.9
10		9:1	6.1	2.0	5.2	26.2	3.9	25.3	3.9	27.4	3.3	28.9	2.6	28.3
11		Cu(acac) <sub>2</sub>	1:9	16.7	5.6	16.8	22.0	13.8	21.0	12.4	22.2	9.7	22.8	7.4
12	ПЭГ	3:7	14.6	4.5	14.2	25.7	10.9	24.5	9.8	26.0	7.7	26.9	5.8	26.3
13		1:1	13.5	4.0	12.7	27.0	9.6	25.8	8.6	27.3	6.7	27.9	5.1	27.7
14		7:3	10.3	3.1	8.8	29.7	6.5	28.4	5.9	29.5	4.7	31.1	3.5	30.4
15		9:1	7.5	2.2	6.0	30.6	4.3	29.3	4.0	31.4	3.2	33.4	2.4	32.8
16		Cu(acac) <sub>2</sub>	1:9	12.8	4.7	12.1	18.0	9.3	17.2	7.9	18.2	5.8	18.6	4.1
17	ПМС	3:7	11.6	3.9	10.6	21.0	7.6	20.1	6.5	21.2	4.7	21.8	3.4	21.5
18		1:1	10.3	3.5	9.1	22.1	6.5	21.2	5.5	22.2	4.0	23.3	2.8	22.6
19		7:3	9.1	2.8	7.3	24.3	5.1	23.3	4.4	24.4	3.2	26.0	2.3	24.9

Продолжение таблицы 2.9.

20		9:1	7,33	2,47	5,51	25,12	3,71	24,05	3,24	26,36	2,44	28,43	1,72	27,26
21	Zn(acac) <sub>2</sub>	1:9	12,64	4,24	11,21	19,45	8,15	18,65	6,48	19,64	4,46	19,94	3,01	19,88
22	ПЭГ	3:7	11,12	3,44	9,54	22,69	6,46	21,76	5,18	22,92	3,57	23,26	2,41	23,19
23		1:1	9,27	2,79	7,67	23,87	5,13	22,89	4,08	23,85	2,83	25,80	1,89	24,43
24		7:3	7,69	2,37	5,82	26,26	3,81	25,18	3,08	26,52	2,15	28,66	1,43	26,83
25		9:1	5,51	1,62	3,89	27,06	2,46	25,95	2,02	29,18	1,43	31,90	0,95	29,82
26	Zn(acac) <sub>2</sub>	1:9	11,24	4,13	9,37	17,69	6,40	16,98	4,78	17,86	3,10	18,16	1,96	18,07
27	ПМС	3:7	10,01	3,40	8,07	20,64	5,14	19,81	3,87	20,79	2,51	21,14	1,59	21,08
28		1:1	8,88	3,03	6,90	21,72	4,34	20,84	3,24	21,76	2,11	23,44	1,33	22,19
29		7:3	7,69	2,40	5,47	23,88	3,37	22,93	2,56	23,96	1,68	26,08	1,05	24,39
30		9:1	6,72	2,13	4,19	24,61	2,50	23,63	1,92	26,23	1,28	28,98	0,80	27,10
31	Fe(acac) <sub>3</sub>	1:9	15,02	5,03	11,77	21,22	7,56	20,39	5,31	21,41	3,23	21,81	1,93	24,65
32	ПЭГ	3:7	13,48	4,17	10,22	24,75	6,12	23,79	4,33	24,87	2,64	25,33	1,57	25,26
33		1:1	12,07	3,63	8,82	26,03	5,22	25,02	3,66	26,17	2,24	28,09	1,32	26,58
34		7:3	10,64	3,28	7,11	28,63	4,13	27,53	2,94	28,52	1,81	31,20	1,07	29,23
35		9:1	8,44	2,49	5,27	29,51	2,95	28,37	2,13	31,11	1,34	34,73	0,78	32,48
36	Fe(acac) <sub>3</sub>	1:9	10,32	3,79	7,60	17,89	4,59	17,19	3,03	18,06	1,73	18,34	0,97	18,27
37	ПМС	3:7	9,34	3,17	6,66	20,88	3,75	20,09	2,49	21,00	1,43	21,37	0,80	21,31
38		1:1	8,17	2,78	5,61	21,96	3,12	21,10	2,06	22,05	1,19	23,70	0,66	22,43
39		7:3	7,21	2,25	4,53	24,15	2,47	23,21	1,65	24,17	0,96	26,40	0,53	24,66
40		9:1	5,77	1,95	3,38	24,89	1,78	23,92	1,21	26,37	0,71	29,31	0,39	27,41

Таким образом, наличие максимума свидетельствует о существовании в смешанной фазе локальных или более крупных упорядоченных структур, а его высота характеризует их устойчивость. В первой группе наблюдаются небольшие несимметричные размытые максимумы. Это свидетельствует о некотором диапазоне существования упорядоченных структур, что характерно для коллоидных систем. Вероятно, такие структуры формируются через слабые координационные взаимодействия и водородные связи.

Фазы группы 2 с ПМС показывают соответствие аддитивно смешанным фазам. Энергия смешения остается небольшой и практически постоянной, что указывает на отсутствие координационных взаимодействий между компонентами. Энергия сорбции возрастает с увеличением доли комплекса металла и не имеет максимума.

Наиболее структурированными представляются фазы с ПЭГ 20М и ПММА. Графики энергии смешения  $Me(acac)_n$  и ПЭГ имеют ярко выраженные максимумы в области содержаний 27–40 % масс. комплекса в полимере. По-видимому, такое соотношение позволяет достигать стабильности структуры в фазе. Дальнейшее увеличение содержания комплекса в фазе заполняет ее дополнительными сшивками внутри абсорбционного слоя, что приводит к локальным неоднородностям в структуре.

Отмечены следующие особенности модифицированных фаз. Модифицированный полиэтиленгликоль ПЭГ 400 уменьшает структурирование при повышении температуры. Вероятно, увеличение внутренней энергии способствует росту энтропии системы и из слабоструктурированной она становится хаотичной, подобной фазе со скваланом. Однако наличие широкого пика позволяет предположить коллоидный механизм смешения фазы с координацией молекул полимера вокруг иона металла в ацетилацетонате. Модифицированный полиэтиленгликоль ПЭГ 4М способен к структурированию в достаточно широком диапазоне от 30 до 60 % масс. комплекса в полимере, причем это структурирование сохраняется во всем диапазоне температур. Наиболее структурированными представляются фазы с ПЭГ 20 М. Графики энергии смешения ацетилацетонатов всех металлов и ПЭГ имеют ярко выраженные максимумы в области содержаний 40 % масс. комплекса в

полимере. По-видимому, такое соотношение позволяет достигать стабильности структуры в фазе. Дальнейшее увеличение содержания комплекса в фазе заполняет ее дополнительными сшивками внутри абсорбционного слоя, что приводит к локальным неоднородностям в структуре. Появление второго экстремума связано с фазовым переходом и изменением внутренней структуры фазы. В этом случае, при повышении температуры, структурирование достигается при большем содержании комплекса в бинарной фазе.

### 2.3. Физико-химические сорбционные процессы с участием хелатов металлов

Хроматографические свойства сорбентов, модифицированных слоями и стационарными фазами, содержащими комплексы металлов, зависят от целого ряда факторов, наиболее значимыми среди которых считаются природа металла, распределение электронной плотности в лиганде, геометрия комплекса после закрепления на поверхности носителя. Степень влияния этих составляющих различается при практическом использовании сорбентов в целях аналитического разделения и сорбционного концентрирования. Так, при разделении основную роль играют межмолекулярные взаимодействия между активными центрами комплексов и функциональными группами сорбатов. При хроматографическом разделении количество центров менее важно, поскольку количество вводимого в хроматографическую колонку вещества невелико.

Проведено сравнение свойств сорбентов со стационарными фазами комплексов металлов двух типов: синтезированных на поверхности химическим путем и термически закрепленными готовыми хелатами. Хлорид металла закрепляли на поверхности носителя через гидроксильные группы, затем проводили реакцию комплексообразования с ацетилацетоном. В другой группе сорбентов, слой хелата формировали путем смешивания носителя с раствором готового ацетилацетоната металла в хлороформе с последующим испарением растворителя и термической обработкой при 150 °С.

При синтезе комплекса на поверхности реакция образования осуществляется путем взаимодействия молекулы ацетилацетона с привитыми через кислород гидроксильной группы носителя ионом металла. Поскольку

ионы металла закреплены на расстоянии друг от друга, соответствующем удаленности гидроксильных групп, лиганд в таком комплексе не может располагаться параллельно поверхности и соответственно находится под углом к поверхности, что способствует контакту сорбата с углеводородной гранью комплекса, обладающей способностью к дисперсионному взаимодействию. Доказательством такой структуры служит более сильное удерживание алканов на сорбентах с ацетилацетонатами, синтезированными на поверхности носителя, по сравнению с нанесенными из раствора. Наиболее сильно эта закономерность проявляется в отношении сорбента со слоем химически привитого  $Fe(acac)_3$ . Угловое положение одновременно двух лигандов усиливает склонность к дисперсионным взаимодействиям в такой мере, что алканы начиная с  $C_{10} - C_{13}$  не элюируются как на Силипоре, так и на Хроматоне, модифицированных  $Fe(acac)_3$ . Данные по удерживанию соединений показывают, что время элюирования зависит от строения поверхностно-привитого слоя, способа иммобилизации и способности иона металла к акцепторным взаимодействиям. Как видно, на синтезированных фазах алканы элюируются с большим интервалом, чем на фазах ацетилацетонатов, нанесенных из раствора.

Наиболее интересны с точки зрения применения в хроматографии плоские и октаэдрические комплексы элементов, содержащие хелатные кольца (с  $\beta$ -дикетонами, пиракатехином, дикарбоновыми кислотами, 8-оксихинолином, фталоцианинами и др.). Одновременное существование нескольких активных центров в единой молекуле, частичная компенсация электродефицитного атома металла за счет включения его в хелатное кольцо создают возможность разнообразных специфических взаимодействий таких молекул с сорбатами различных типов. При этом в ряде случаев возможно осуществление разделения смесей, которые в обычной практике трудноразделимы. Например, с использованием такого подхода разделены оптические изомеры некоторых спиртов и кетонов [208].

Сорбционная активность комплексов проявляется, главным образом, как внешнесферное комплексообразование и электростатическое взаимодействие. При этом основную роль играет геометрическое строение модифицирующих комплексов. Плоские молекулы, например, хелатные комплексы двухзарядных

ионов металлов склонны к электростатическим взаимодействиям на близком расстоянии [209]. Таким образом они могут специфично удерживать молекулы с избытком электронной плотности, атомы которых содержат неподеленные электронные пары или склонны к  $\pi$ -комплексобразованию. Несколько иначе ведут себя комплексы с трехзарядными ионами металлов. Соединения  $Me(acac)_3$  часто являются кислотами по Льюису и могут реагировать с нейтральными донорными молекулами, причем способность к присоединению уменьшается с ростом радиуса их атомов. В большинстве комплексах  $Me^{3+}$  имеет координационное число 6, что сохраняется даже при их октаэдрической структуре.

Применение соединений  $Ni^{2+}$  в качестве модификаторов поверхности в большинстве опубликованных работ связано с его привлекательными для газовой хроматографии свойствами, поскольку ион  $Ni^{2+}$  образует комплексы октаэдрического, тетраэдрического и квадратного строения, находящиеся в сложном равновесии [210]. Все октаэдрические комплексы имеют 2 неспаренных электрона с дипольным моментом от 2,9 до 3,4 мВ, что позволяет реализовать донорно-акцепторные взаимодействия с сорбатом как за счет электронов, так и с участием вакантных  $d$ -орбиталей. Наиболее используемый  $Ni(acac)_2$  представляет собой тример с октаэдрической координацией, достигаемой за счет обобществления атомов кислорода (аналогичная структура найдена для ацетилацетонатов  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  [211]). Комплекс легко реагирует с донорами, образуя октаэдрические комплексы  $Ni(acac)_2L_2$ .

Важной особенностью комплексов  $Ni^{2+}$  является смена их геометрической конфигурации непосредственно в ходе хроматографического анализа на стадии удерживания сорбата. Во многих случаях, если  $L$  хороший донор типа пиридина, воды или этилового спирта, равновесие сильно сдвинуто в сторону комплексообразования, что проявляется как увеличение времени элюирования этих соединений и асимметричности хроматографических пиков. Доказательством образования таких комплексов в ходе хроматографического процесса стало их выделение в чистом виде [212].

Установлены случаи образования модифицирующими комплексами ассоциатов или полимеров в неподвижной жидкой фазе, вследствие чего

хроматографические свойства сорбентов и смешанных фаз не всегда постоянны при различных температурах. Классическим примером является существование тримеров  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Тример очень устойчив и деструктурирует на мономер только около  $200\text{ }^\circ\text{C}$  [213]. Однако в присутствии сильных доноров (вода, этанол, пиридин) тример легко разрушается и образует мономерный комплекс с координационным числом 6 и заменой атома водорода при  $\text{C}_3$ .

Комплексы ацетилацетонатов металлов проявляют склонность и к другим типам изомерии равновесных геометрических форм, например, к равновесию квадрат-тетраэдр. В тетраэдрических комплексах спиновая плотность неспаренных электронов металла включается в  $\pi$ -систему лигандов. При использовании фаз, модифицированных комплексами, следует учитывать тот факт, что с повышением температуры доля тетраэдрической формы возрастает, что также влияет на хроматографические характеристики.

Очень похожий на него в химическом отношении ион  $\text{Cu}^{2+}$  также широко представлен при использовании комплексных соединений для различных хроматографических целей, что связано с геометрическим разнообразием комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  [214-216]. Для иона с электронной оболочкой  $d^9$  в октаэдрическом окружении наблюдается заметное искажение структуры: два *транс*-расстояния металл-лиганд увеличены по сравнению с четырьмя другими, в отличие от аналогичных соединений  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , которые имеют кубическую структуру [215]. Конфигурация квадратной пирамиды найдена для пикрата диаквоацетилацетоната  $\text{Cu}^{2+}$ , для аддуктов ацетилацетоната  $\text{Cu}^{2+}$  и бисалицилальдимината  $\text{Cu}^{2+}$  с пиридином и другими основаниями, что определяет возможность внешнесферной координации таким комплексом дополнительных лигандов.

Для изучения способности модифицированных хелатами стационарных фаз к комплексообразованию рассчитаны значения  $\Delta H_i$  - дифференциальные свободные мольные энергии растворения метиленового звена *n*-алкана и пяти тестовых соединений (таблица 2.8).

**Таблица 2.8 – Дифференциальные молярные энергии сорбции (кДж/моль) тестовых соединений на модифицированных сорбентах.**

Сорбент	Бензол		Нитрометан		Бутанон-2		Этанол		-CH <sub>2</sub> -	
	150	200	150	200	150	200	150	200	150	200
Силохром	29.8	29.3	32.9	32.1	40.6	35.6	36.8	32.1	1.4	1.5
+5% Ni(dmgl) <sub>2</sub>	30.2	29.0	32.9	34.7	40.0	36.5	36.1	30.3	3.2	1.5
+5% Ni(acac) <sub>2</sub>	28.4	34.6	36.6	32.9	39.6	35.8	37.8	35.9	1.8	2.0
Силипор 075	8.4	-	36.3	-	8.4	-	15.2	-	2.2	-
+5% Ni(dmgl) <sub>2</sub>	6.3	-	30.7	-	15.5	-	12.8	-	2.1	-
+ 5% Ni(acac) <sub>2</sub>	34.8	36.2	34.0	37.0	37.5	38.8	30.1	39.2	1.2	1.5
Полисорб	16.0	13.2	12.2	11.4	13.9	12.4	15.2	12.9	2.5	2.5
+5% Eu(acac) <sub>3</sub>	26.5	22.4	22.2	17.7	25.3	24.8	28.2	26.4	2.8	2.6
+5% Cu(acac) <sub>2</sub>	28.5	26.7	22.3	18.1	23.7	23.3	28.2	24.6	2.6	2.6

Для соединений акцепторов электронов полярность всех модифицированных сорбентов по сравнению с исходным силохромом снижается. Из приведенных данных следует, что модифицированные сорбенты на основе Силипора 075 обладают большей полярностью по всем видам взаимодействий, чем их аналоги на силохроме С-80. Исходный Силипор С-80 слабо реагирует на повышение температуры, за исключением ослабления взаимодействия с соединениями, способными образовывать донорно-акцепторные связи с гидроксильными группами. Это происходит вследствие некоторого снижения числа -ОН групп на поверхности носителя.

При использовании Ni(dmgl)<sub>2</sub> как модификатора при повышении температуры возрастает полярность к акцепторам электронов вследствие делокализации неподеленных электронных пар лигандов, которая усиливается с ростом температуры. Несмотря на доступность электронодефицитного иона металла в плоском комплексе Ni(acac)<sub>2</sub> для модифицированного им сорбента молярная энергия сорбции возрастает только для π-комплексобразующих соединений. Можно предположить, что сказывается преимущественное взаимодействие комплекса с активными центрами поверхности, то есть возрастает энергия связи «ион металла – поверхность» за счет донорно-акцепторного взаимодействия вакантных d-орбиталей с -ОН группами и неоднородностями различного типа в структуре носителя. В пользу этого

предположения свидетельствует повышение энергии сорбции для  $Ni(acac)_2$  на Силипоре 075, обедненном -ОН группами и с более однородной поверхностью. Результаты позволяют сделать вывод об уменьшении взаимодействия модифицированного силохрома с донорами электронов по сравнению с исходным носителем. В ряде хелатсодержащих сорбентов на основе Силипора 075 наблюдается увеличение дифференциальной мольной свободной энергии растворения бутанона-2, т.е. возрастает способность к взаимодействиям с донорами электронов. Необходимо отметить, что полученные термодинамические данные согласуются с расчетом полярности сорбентов по методу Роршнайдера

При модифицировании полимерных сорбентов соответственно меняются физико-химические характеристики сорбционных процессов на их поверхности (таблица 2.9). Как видно из термодинамических данных, модификация Полисорба 1 ацетилацетонатами существенно увеличивает его селективность по отношению к соединениям, обладающим повышенной нуклеофильностью. Увеличение значений теплоты сорбции бензола для данных сорбентов свидетельствует об возрастании вклада  $\pi$ -комплексобразования в межмолекулярное взаимодействие. Из представленных данных следует также, что хелатсодержащие сорбенты проявляют значительную склонность к образованию водородных связей и неспецифическим взаимодействиям.

Высокие значения теплот сорбции тестовых соединений в сочетании с возросшей полярностью для полученных сорбентов позволяет рекомендовать их для хроматографического разделения полярных соединений с повышенной электронной плотностью молекул. Подобным образом ведут себя другие комплексные соединения, исследуемые в работе как адсорбционные слои (таблица 2.10). Из полученных данных видно, что теплота растворения алканов сравнительно не высока по отношению к другим классам соединений, т. к. они не имеют функциональных групп, которые принимают участие в процессе хемосорбции, и процессы взаимодействия, как правило, для них сводятся к физической адсорбции. Вследствие проявления специфических взаимодействий с хелатсодержащей фазой спирты, пиридин и ароматические соединения обладают большей теплотой взаимодействия. Установлено, что закономерности

**Таблица 2.9 – Мольная теплота адсорбции ( $\Delta H$ , кДж/моль) сорбатов на хелатсодержащих слоях на основе Силипора.**

Сорбат	$Ni(dmgl)_2$		$Cu(dmgl)_2$		$Zn(dmgl)_2$	
	336-346К	346-355К	335-346К	346-356К	335-346К	346-356К
<i>n</i> -Гексан	5.0	4.5	5.7	5.3	5.7	5.3
<i>n</i> -Гептан	6.2	5.6	6.3	6.0	6.3	6.0
<i>n</i> -Октан	7.2	6.6	7.1	6.5	7.1	6.5
<i>Изо</i> -октан	6.1	5.6	6.3	5.9	6.3	5.9
<i>n</i> -Нонан	8.2	7.9	8.3	7.4	8.3	7.4
Гексен-1	10.0	8.4	9.8	8.1	9.8	8.1
Гептен-1	10.8	9.7	10.6	8.7	10.6	8.7
Бутанон-2	14.1	12.8	11.5	10.3	11.5	10.3
Толуол	14.5	12.8	16.1	15.1	16.1	15.1
Этилацетат	12.4	11.4	14.3	13.4	14.3	13.4
Бутилацетат	15.9	13.8	14.9	13.2	14.9	13.2
Этанол	15.7	14.7	15.8	14.0	15.8	14.0
Пропанол-1	17.2	15.3	20.5	18.5	20.5	18.5
Изопропанол	15.4	13.9	15.9	14.2	15.9	14.2
Бутанол-1	16.9	14.8	16.3	15.6	16.3	15.6
<i>Втор</i> -бутанол	13.4	12.4	13.4	12.3	13.4	12.3
<i>Трет</i> -бутанол	13.7	12.2	13.0	12.0	13.0	12.0
Пиридин	19.3	18.0	18.6	17.1	18.6	17.1
Сорбат	$Ni(alz)_2$		$Cu(alz)_2$		$Zn(alz)_2$	
	336-346К	346-355К	335-346К	346-356К	335-346К	346-356К
<i>n</i> -Гексан	5.3	4.5	5.7	5.3	5.0	4.5
<i>n</i> -Гептан	6.8	6.0	6.3	6.0	6.2	5.6
<i>n</i> -Октан	7.1	6.3	7.1	6.5	7.2	6.6
<i>Изо</i> -октан	6.4	5.2	6.3	5.9	6.1	5.6
<i>n</i> -Нонан	8.9	7.5	8.3	7.4	8.2	7.9
Гексен-1	10.8	8.8	9.8	8.1	10.0	8.4
Гептен-1	11.9	10.6	10.6	8.7	10.8	9.7
Бутанон-2	14.6	13.4	11.5	10.3	14.1	12.8
Толуол	18.4	17.9	16.1	15.1	14.5	12.8
Этилацетат	18.3	17.8	14.3	13.4	12.4	11.4
Бутилацетат	19.4	17.0	14.9	13.2	15.9	13.8
Этанол	15.7	14.4	15.8	14.0	15.7	14.7
Пропанол-1	17.9	15.9	20.5	18.5	17.2	15.3
Изопропанол	13.3	12.5	15.9	14.2	15.4	13.9
Бутанол-1	20.9	18.6	16.3	15.6	16.9	14.8
<i>Втор</i> -бутанол	14.8	13.1	13.4	12.3	13.4	12.4
<i>Трет</i> -бутанол	14.1	13.3	13.0	12.0	13.7	12.2

Пиридин	19.9	17.2	18.6	17.1	19.3	18.0
Сорбат	Ni(oxhl) <sub>2</sub>		Cu(oxhl) <sub>2</sub>		Ni(oxhl) <sub>2</sub>	
	336-346К	346-355К	335-346К	346-356К	335-346К	346-356К
<i>n</i> -Гексан	5.7	5.3	5.0	4.5	5.3	4.5
<i>n</i> -Гептан	6.3	6.0	6.2	5.6	6.8	6.0
<i>n</i> -Октан	7.1	6.5	7.2	6.6	7.1	6.3
<i>Изо</i> -октан	6.3	5.9	6.1	5.6	6.4	5.2
<i>n</i> -Нонан	8.3	7.4	8.2	7.9	8.9	7.5
Гексен-1	9.8	8.1	10.0	8.4	10.8	8.8
Гептен-1	10.6	8.7	10.8	9.7	11.9	10.6
Бутанон-2	11.5	10.3	14.1	12.8	14.6	13.4
Толуол	16.1	15.1	14.5	12.8	18.4	17.9
Этилацетат	14.3	13.4	12.4	11.4	18.3	17.8
Бутилацетат	14.9	13.2	15.9	13.8	19.4	17.0
Этанол	15.8	14.0	15.7	14.7	15.7	14.4
Пропанол-1	20.5	18.5	17.2	15.3	17.9	15.9
Изопропанол	15.9	14.2	15.4	13.9	13.3	12.5
Бутанол-1	16.3	15.6	16.9	14.8	20.9	18.6
<i>Втор</i> -бутанол	13.4	12.3	13.4	12.4	14.8	13.1
<i>Трет</i> -бутанол	13.0	12.0	13.7	12.2	14.1	13.3
Пиридин	18.6	17.1	19.3	18.0	19.9	17.2

удерживания соединений различных классов, выявленные для адсорбционных слоев Ni(acac)<sub>2</sub>, являются подобными для других хелатных комплексов металлов. Эти же данные подтверждают предположение о механизме хемосорбционного взаимодействия через атом металла в комплексном соединении. Поскольку общий ход закономерностей удерживания на различных хелатсодержащих сорбентах идентичен, различия присутствуют на уровне влияния лигандов и природы материала носителя, что отражено в приведенных данных.

Из данных видно, что вещества, имеющие *изо*-структуру углеродного скелета, обладают более низкими значениями теплоты адсорбции. Это связано со стерическими препятствиями при взаимодействиях функциональной группы с активными центрами хелата.

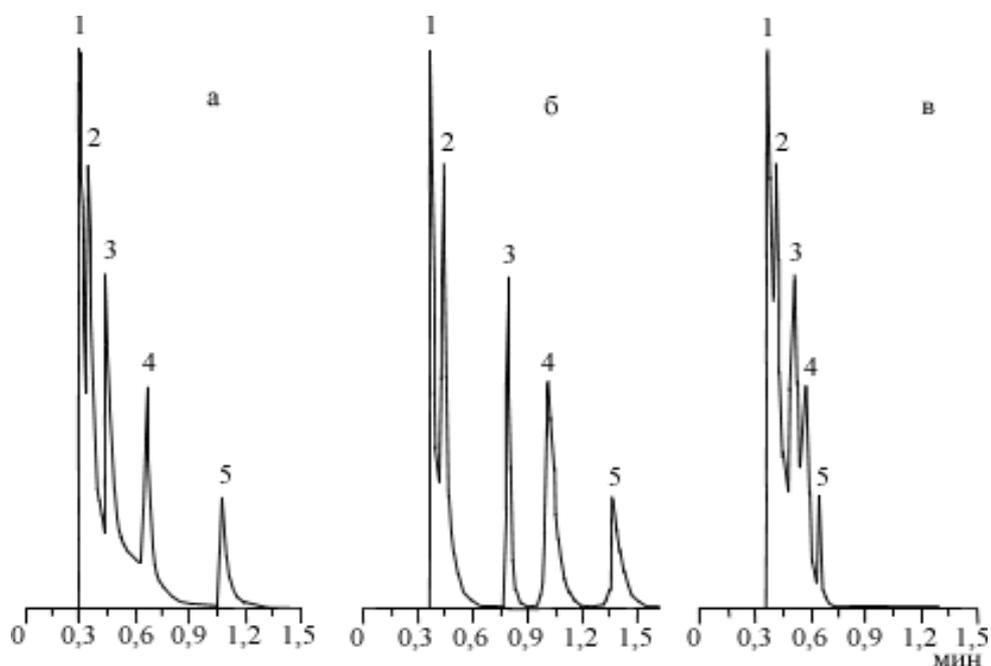
**Таблица 2.10 – Индексы удерживания Ковача (I) и коэффициенты Роршнайдера относительно Карбопака В при 150 °С.**

Сорбент	Бензол		Этанол		МЭК		Нитрометан		Пиридин	
	<i>I</i>	<i>X</i>	<i>I</i>	<i>Y</i>	<i>I</i>	<i>Z</i>	<i>I</i>	<i>U</i>	<i>I</i>	<i>S</i>
Хроматон NAW*	400		800		400		893		916	
Хроматон NAW +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> синтез	836	2.75	1148	8.52	969	4.93	-	-	-	-
Хроматон NAW +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> сорбция	759	1.98	800	5.04	638	1.62	987	6.29	1186	6.39
Хроматон NAW +5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> сорбция	700	1.39	800	5.04	600	1.24	840	4.82	800	2.53
Силипор 075 +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> синтез	728	1.67	-	-	1226	7.50	-	-	-	-
Силипор 075 +5%Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> сорбция	725	1.64	-	-	1133	6.57	-	-	-	-
Силипор 075 +5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> синтез	822	2.61	-	-	975	4.99	-	-	-	-
Силипор 075 +5%Fe( <i>асас</i> ) <sub>3</sub> сорбция	754	1.93	1036	7.40	982	5.06	-	-	-	-
Силипор 075 +5%Eu( <i>асас</i> ) <sub>2</sub> сорбция	709	1.48	1126	8.30	1165	6.89	1020	6.62	-	-
Силипор 075	775	2.14	1157	8.61	875	3.49	1023	6.65	-	-
Карбопак В	561	0	296	0	476	0	358	0	547	0

\* при 60 °С.

Химическая природа и структура комплекса определяют индивидуальную селективность по отношению к тому или иному классу органических соединений. Для сорбента с привитым Ni(*асас*)<sub>2</sub> наиболее значимым является образование водородной связи, ориентационное и донорно-акцепторное взаимодействие. Наибольшее значение коэффициента Роршнайдера принадлежит пиридину.

Сорбенты на основе Силипора с химически синтезированными на его поверхности хелатами более полярные, чем аналогичные на основе Хроматона, поскольку, как отмечалось, в этом случае на поверхности присутствует большее число активных центров и природа модифицирующей добавки проявляется в большей степени. Кроме того, сорбенты, полученные путем непосредственного синтеза хелатов на поверхности носителя более склонны к проявлению специфических взаимодействий, чем полученные нанесением комплекса из раствора. Из хроматограммы на рисунке 2.12 видно, что сорбент на основе Силипора 075 с химически привитым ацетилацетонатом металла взаимодействует с системой сопряженных  $\pi$ -связей ароматических углеводородов сильнее, чем сорбент с сорбционно нанесенным комплексом или же аналогичным на основе Хроматона.

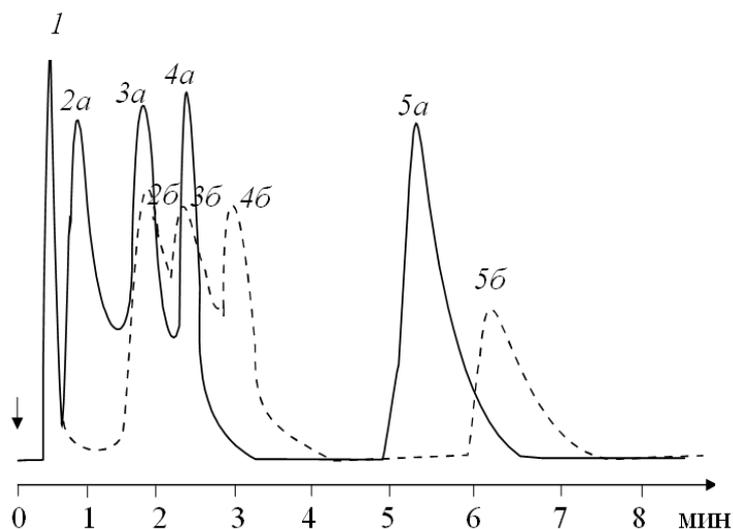


**Рисунок 2.12** – Хроматограмма модельной смеси углеводородов на Силипоре 075 и Хроматоне N с сорбционно нанесенным и химически привитым  $Ni(acac)_2$  при температуре 150 °С: а– Силипор 075 +  $Ni(acac)_2$  (терм.); б– Силипор 075 +  $Ni(acac)_2$ (хим.); в– Хроматон N +  $Ni(acac)_2$  (хим.); 1– гексан; 2– гексен-1; 3– бензол; 4– толуол; 5– м-ксилол.

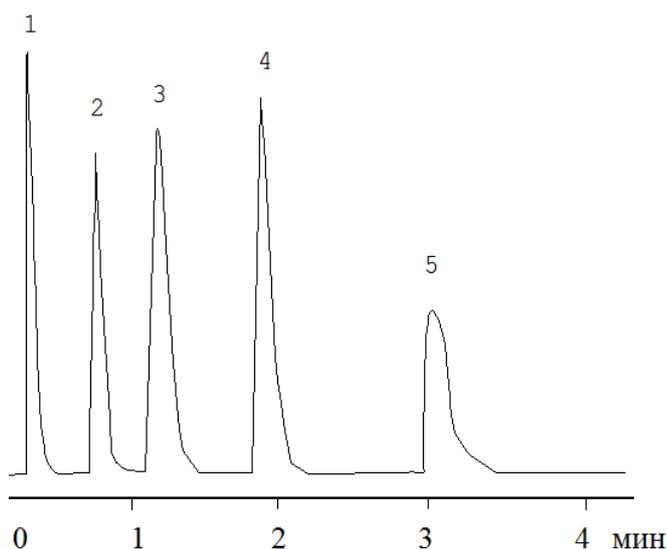
Полученные данные об удерживании соединений на сорбентах с поверхностно-привитым слоями хелатов металлов свидетельствуют о том, что хроматографические свойства зависят от строения слоя хелатов, способа нанесения и способности иона металла к донорно-акцепторным

взаимодействиям. Сопоставление вклада каждого из этих факторов в процесс селективного удерживания соединений приводит к выводу, что наибольшее различие в параметрах удерживания связано со способом иммобилизации поверхностно-привитого слоя.

Характерно уменьшение способности к  $\pi$ -комплексобразованию и образованию водородной связи по отношению к спиртам. По отношению к кетонам полярность возрастает у всех модифицированных сорбентов, что позволяет сделать заключение об увеличении вклада донорно-акцепторного взаимодействия в удерживание электронодонорных соединений. Результаты экспериментов свидетельствуют о достаточной разделяющей способности предлагаемых сорбентов по отношению к удерживаемым веществам. Приведенные в качестве примера на рисунках 2.13, 2.14 хроматограммы демонстрируют возможность применения хелатов  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  для разделения ароматических углеводородов, спиртов, кетонов и альдегидов в различных сочетаниях.



**Рисунок 2.13** – Хроматограмма разделения смеси ароматических углеводородов на исходном Силипоре 075 (а) и модифицированном 5%  $Eu(acac)_3$  (б) при 200 °С: 1- хлороформ; 2- нафталин; 3- аценафтен; 4- флуорен; 5- фенантрен.



**Рисунок 2.14 – Хроматограмма разделения смеси альдегидов C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> на Силипоре 075 с 5% Ni(dmgl)<sub>2</sub> при 150 °С: 1- пропаналь; 2- бутаналь; 3- пентаналь; 4- гексаналь; 5- гептаналь.**

Угловое положение одновременно двух лигандов усиливает склонность фазы к дисперсионным взаимодействиям в такой мере, что алканы, начиная с C<sub>10</sub> - C<sub>13</sub>, не элюируются как на Хроматоне, так и на Силипоре. Фазы с нанесенным и синтезированным Ni(acac)<sub>2</sub> не проявляют значительного различия в удерживании алкенов, ароматических соединений и спиртов в изотермическом режиме. По-видимому, удерживание этих классов соединений на Силипоре больше зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции, на что указывает резкое падение времени элюирования с повышением температуры эксперимента. Вероятно, доступность электроноакцепторного центра легка в обоих случаях, что может быть реализовано при небольшом угле наклона лиганда к поверхности сорбента. Синтезированная на Хроматоне фаза с Ni(acac)<sub>2</sub> удерживает соединения, имеющие возможность специфического взаимодействия практически так же, как и на Силипоре, несмотря на значительно меньшую удельную поверхность. Селективность синтезированных сорбентов по отношению к некоторым классам органических соединений оценена расчетом соответствующих коэффициентов, величины которых представлены в таблице 2.11.

**Таблица 2.11. Коэффициент селективности фазы по отношению к некоторым классам органических соединений ( $n = 3-4$ ;  $P = 0,95$ ).**

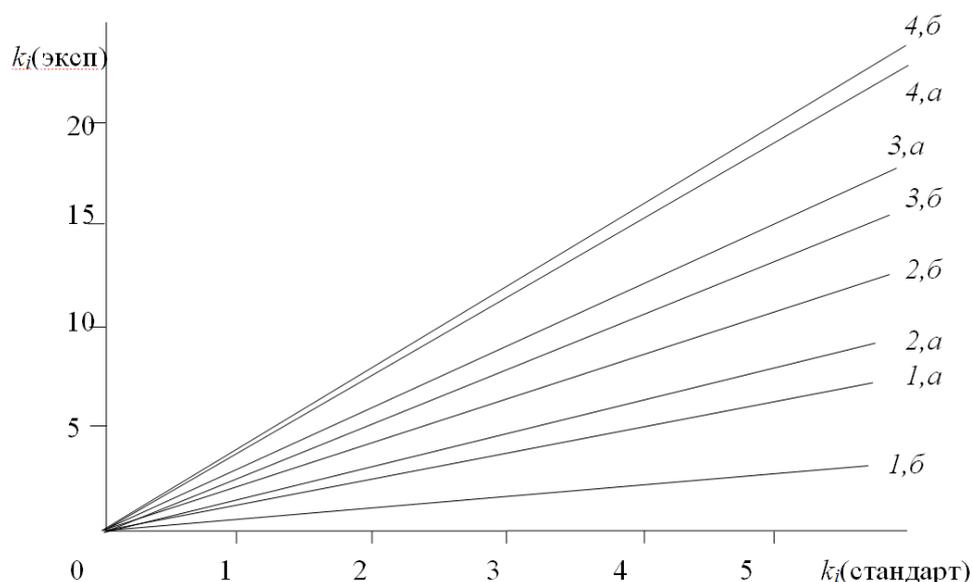
Носитель	Способ прививки	Ион	t, °C	Алканы	Алкены	Арены	Спирты	
Хроматон N	синтез	Ni <sup>2+</sup>	120	0.36±0.05	0.41±0.02	0.32±0.01	0.15±0.02	
			150	0.18±0.02	0.20±0.02	0.18±0.01	0.13±0.01	
		Zn <sup>2+</sup>	60	0.30±0.04	-	0.45±0.08	-	
			100	0.22±0.05	-	0.00	-	
		Fe <sup>3+</sup>	60	0.34±0.03	0.35±0.07	0.41±0.04	-	
			100	0.75±0.05	0.52±0.05	0.40±0.05	-	
	раствор	Ni <sup>2+</sup>	60	0.40±0.02	0.33±0.03	0.35±0.01	0.38±0.06	
			100	0.40±0.06	0.52±0.04	0.37±0.01	0.42±0.02	
		Zn <sup>2+</sup>	60	0.31±0.02	0.30±0.01	0.30±0.01	0.43±0.12	
			100	0.33±0.11	0.18±0.04	0.12±0.01	0.25±0.03	
		Fe <sup>3+</sup>	60	0.31±0.03	0.26±0.01	0.18±0.01	0.20±0.02	
			100	0.37±0.03	0.24±0.02	0.29±0.02	0.24±0.01	
	Силипор 075	синтез	Ni <sup>2+</sup>	130	0.40±0.01	0.44±0.06	0.60±0.01	-
				150	0.43±0.02	0.33±0.02	0.49±0.01	-
Zn <sup>2+</sup>			130	0.24±0.02	0.31±0.04	0.26±0.08	-	
			150	0.22±0.05	0.42±0.03	0.32±0.05	-	
Fe <sup>3+</sup>			100	0.49±0.08	0.47±0.03	0.82±0.02	-	
			150	0.30±0.11	0.43±0.01	0.74±0.02	-	
раствор		Ni <sup>2+</sup>	130	0.58±0.04	0.49±0.03	0.64±0.01	-	
			150	0.50±0.03	0.37±0.02	0.55±0.01	-	
		Zn <sup>2+</sup>	130	0.26±0.08	0.41±0.02	0.39±0.04	-	
			150	0.30±0.04	0.46±0.03	0.45±0.03	-	
		Fe <sup>3+</sup>	100	0.50±0.03	0.43±0.02	0.52±0.03	0.88±0.03	
			150	0.43±0.04	0.39±0.01	0.50±0.02	0.48±0.01	

Фазы с  $Zn(acac)_2$  не проявляют склонности к специфическим взаимодействиям. Разделение на них соответствует элюированию на

большинстве аналогично привитых комплексов. Химическое модифицирование поверхности позволяет практически полностью экранировать ацетилацетонатными лигандами активность иона  $Zn^{2+}$ , в результате чего уменьшение времени элюирования большинства соединений на фазе, нанесенной на Хроматон N, не позволяет селективно разделить гомологи. Имобилизованный комплекс  $Zn(acac)_2$  представляет собой более инертную поверхность по сравнению с  $Fe(acac)_3$  и  $Ni(acac)_2$ , что проявляется в незначительном удерживании алкенов, аренов и спиртов. Некоторое увеличение селективности разделения на Силипоре 075 можно отнести скорее к свойствам носителя, чем к влиянию модифицирующего поверхностно-привитого слоя.

Для сорбентов с  $Fe(acac)_3$  отмечено необычно сильное удерживание алканов, что, по-видимому, связано со строением имобилизованного комплекса. Ориентация двух лигандов под углом к поверхности существенно усиливает дисперсионные взаимодействия и экранируют специфическое взаимодействие сорбата с активным центром комплекса. При этом молекулы сорбата имеют возможность диффундировать через поверхностно-привитой слой и взаимодействовать непосредственно с поверхностью носителя, на что указывает необратимая сорбция спиртов. Этот эффект существенно ниже на фазах с  $Fe(acac)_3$ , нанесенных из растворителя. Аналогично, на таких сорбентах улучшается элюирование алканов. Расположение комплекса в виде классического тетраэдра способствовало бы комплексообразованию с нуклеофильными соединениями, вследствие чего можно предположить геометрию молекулы в привитом слое как тетраэдра с верхней углеводородной гранью. Такая ориентация наиболее соответствует хроматографическим свойствам модифицированного сорбента.

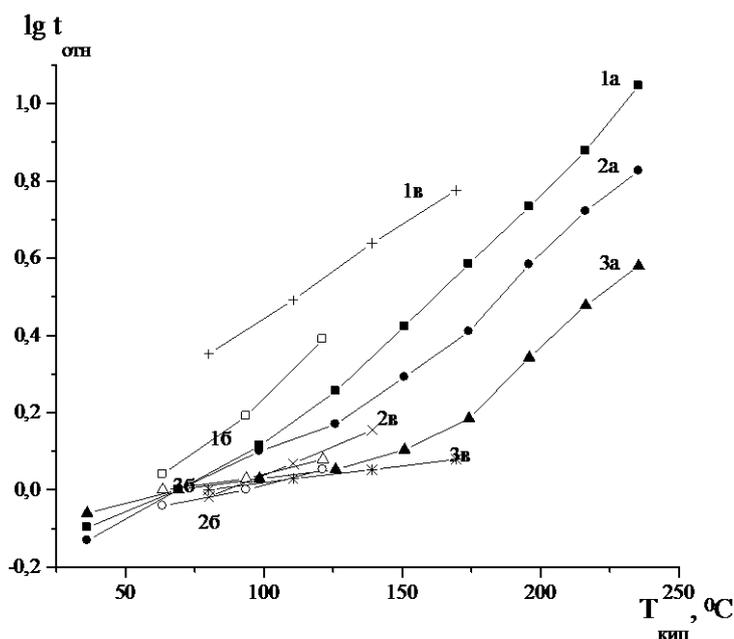
Между гомологическими рядами оценку селективности проводили по отношению углов наклона линейных зависимостей коэффициента емкости колонки от такой же характеристики колонки с  $Zn(acac)_2$ , принятой в качестве стандартной. Графики корреляционных зависимостей для  $Fe(acac)_3$  и  $Ni(acac)_2$ , нанесенных на поверхность Хроматона N путем испарения растворителя, приведены на рисунке 2.15.



**Рисунок 2.15 – Зависимость коэффициентов емкости алканов (1), алкенов (2), аренов (3) и спиртов (4) на фазах  $\text{Fe}(\text{acac})_3(\text{a})$  и  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{б})$ .**

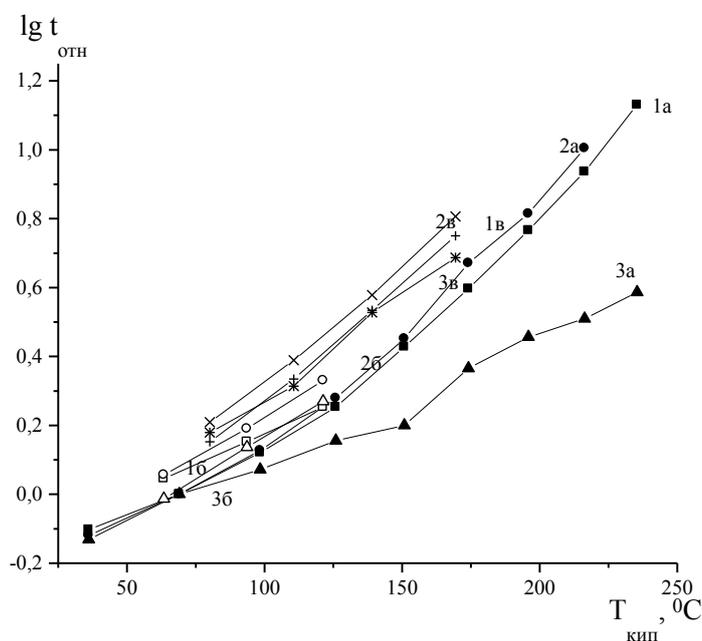
Наибольшая селективность разделения между классами органических соединений достигается на колонках с максимальным расстоянием между корреляционными зависимостями коэффициентов емкости, что подтверждено выводами регрессионного анализа. Сравнение угловых коэффициентов исследуемых колонок показало, что лучшими хроматографическими характеристиками для разделения смесей углеводородов и спиртов обладают фазы с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

Графики зависимости относительного времени удерживания веществ от их температур кипения (рисунки 2.16 – 2.18) также позволяют проследить характер изменения способности сорбентов к селективному удерживанию углеводородов предельного, непредельного, ароматического ряда в зависимости от типа хелата, способа его иммобилизации. Так, наиболее селективными являются сорбенты, полученные при синтетическом способе нанесения ацетилацетонатов, на что указывают расстояния между соответствующими линиями на рисунках 2.16 и 2.18. В отношении влияния химической природы комплексных соединений, использовавшихся при модифицировании, отмечены более сложные зависимости.



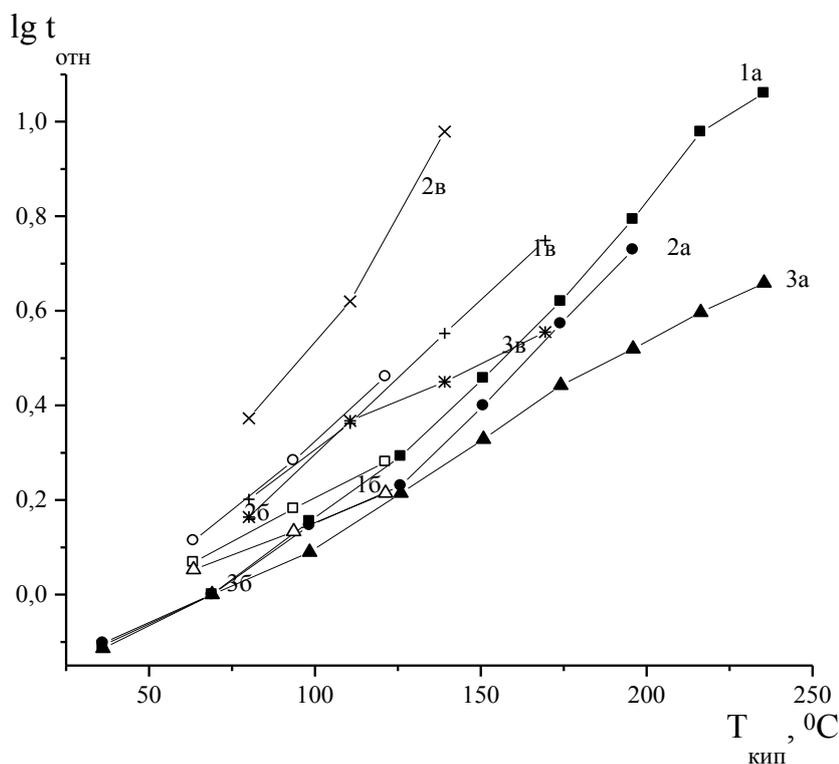
**Рисунок 2.16** – Зависимость логарифма относительного времени удерживания (*n*-гексан) от температуры кипения алканов, алкенов и алкилбензолов:

1 – Хроматон NAW+Ni(*acac*)<sub>2</sub> (раствор); 2 – Хроматон NAW + Fe(*acac*)<sub>3</sub> (раствор); 3 – Хроматон NAW + Zn(*acac*)<sub>2</sub> (раствор), а – алканы C<sub>5</sub> – C<sub>13</sub>; б – алкены C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>; в – алкилбензолы: бензол, толуол, м-ксилол, псевдокумол.



**Рисунок 2.17** – Зависимость логарифма относительного времени удерживания (*n*-гексан) от температуры кипения алканов, алкенов и алкилбензолов: 1 – Хроматон NAW + Ni(*acac*)<sub>2</sub> (синтез); 2 – Хроматон NAW + Fe(*acac*)<sub>3</sub> (синтез); 3 – Хроматон NAW + Zn(*acac*)<sub>2</sub> (синтез),

а – алканы C<sub>5</sub> – C<sub>13</sub>; б – алкены C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>; в – алкилбензолы: бензол, толуол, м-ксилол, псевдокумол.



**Рисунок 2.18 – Зависимость логарифма относительного времени удерживания (*n*-гексан) от температуры кипения алканов, алкенов и алкилбензолов: 1 – Силипор 075 +Ni(*acac*)<sub>2</sub> (раствор); 2 – Силипор 075 + Fe(*acac*)<sub>3</sub> (раствор); 3 – Силипор 075 +Zn(*acac*)<sub>2</sub> (раствор), а – алканы C<sub>5</sub> – C<sub>13</sub>; б – алкены C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>; в – алкилбензолы: бензол, толуол, м-ксилол, псевдокумол.**

Например, сорбенты с Ni(*acac*)<sub>2</sub> проявляют увеличение селективности разделения при анализе смеси углеводородов в случае нанесения данного комплекса на поверхность Хроматона NAW. Если же в качестве носителя используется Силипор 075, то в этом случае значительно более селективными являются сорбенты с Fe(*acac*)<sub>3</sub>. Кроме того, наблюдается некоторое увеличение селективности разделения на Силипоре с Zn(*acac*)<sub>2</sub>. Если привести влияние поверхности к постоянной величине через поправочный коэффициент, учитывающий различную удельную поверхность, то определяющей становится способность иона металла к комплексообразованию. Дефицит электронной плотности на ионе скомпенсирован сдвигом электронной плотности хелатного кольца в той мере, которая определена строением лигандов. В случае простых лигандов учета дефицита электронной плотности на ионе металла достаточно для прогнозирования относительного удерживания многих сорбатов. Однако при

исследовании макрохелатов необходимо учитывать и собственный вклад лигандов в сорбционный процесс.

Применение комплексных соединений в газовой хроматографии имеет ряд ограничений, связанных с растворимостью в неподвижных фазах, термической устойчивостью и прочностью их связывания с поверхностью сорбента. Значительной термической стабильностью отличаются фталоцианиновые комплексы, что позволяет использовать сорбенты на их основе для разделения высококипящих соединений. Однако эти комплексы отличаются крайне низкой растворимостью; фактически значительные их количества могут быть растворены только в хиолине или хлорнафталине - веществах, обладающих помимо токсичности, еще и высокими температурами кипения, что затрудняет их использование. В литературе описан метод деструктивного нанесения фталоцианинов из тетрасульфанилцианинов на поверхность металла и керамики [217]. Тетрасульфанилфталоцианины, растворяющиеся в большинстве стандартных растворителей, наносят на модифицируемую поверхность, которую затем нагревают до температуры 270 °С, при которой происходит их разложение до фталоцианинов. Полученный таким образом комплекс имеет низкую адгезию к поверхности и для его закрепления приходится предварительно покрывать поверхность оксидом алюминия, что неприемлемо в практике создания хроматографических материалов.

Для получения поверхностных адсорбционных слоев фталоцианина меди (CuPhC) использовано два различных варианта модифицирования поверхности сорбента: нанесение фталоцианина металла в “кипящем слое” с термическим закреплением его на поверхности и синтез комплекса непосредственно на поверхности методом химической прививки.

При термической обработке CuPhC на поверхности носителя между гидроксильными группами сорбента и комплексом возникают межмолекулярные взаимодействия, которые приводят к закреплению комплекса металла на поверхности. В случае химической прививки поверхностно-привитый слой CuPhC формируется непосредственно на поверхности носителя. Для этого на поверхность сорбента наносили  $\text{CuCl}_2$  из этанольного раствора в количестве

примерно 10 % масс. Затем сорбент прогревали при 120 –140 °С в течение 4 ч для закрепления ионов металла на поверхности через гидроксильные группы. Реакцию образования CuPhC проводили по методике [217], используя вместо соли полученный сорбент с поверхностно-привитым слоем CuCl<sub>2</sub>.

Площадь поверхности, покрытой слоем иона металла, рассчитывали из данных полярографического анализа промывных растворов (таблица 2.12). Расчет количества привитых атомов Cu показал, что в результате химической прививки на Силипор нанесено  $2,6 \cdot 10^{21}$ , на Хроматон  $6,3 \cdot 10^{20}$  атомов Cu. Это согласуется с литературными данными об 1 и 4 гидроксильных группах на нм<sup>2</sup> для поверхности Хроматона и Силипора соответственно. Порядок числа привитых атомов Cu также совпадает с порядком числа гидроксильных групп поверхности.

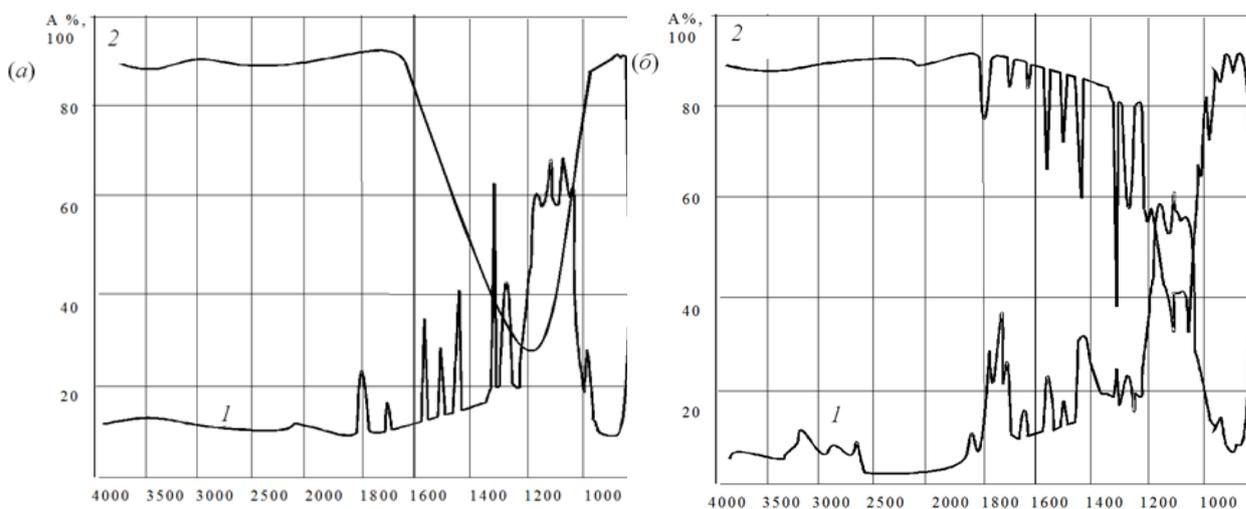
**Таблица 2.12 – Состав сорбентов, модифицированных CuPhC различными способами.**

Носитель	Массовая доля привитого модификатора, %			Толщина привитой фазы, нм	Площадь привитой поверхности, %	
	Cu - ионы	CuPhC, комплекс			Cu ионы	CuPhC - комплекс
Силипор (хим.)	5,48 (П)	26,13 (расч.)	27,12(Д)	4,47	67,3	~100
Силипор (терм.)		19,39 (В)	19,88 (Д)	3,45		~100
Хроматон (хим.)	1,89 (П)	8,03 (расч.)	1,96 (Д)	6,83	32,1	щеточный слой
Хроматон (терм.)		1,52(В)	-	5,85		ассоциаты

Для Хроматона с его небольшой удельной поверхностью (1 м<sup>2</sup>/г) данное соотношение нарушено. Вероятно, в этом случае, прививка идет за счет гидролиза соли с появлением новых гидроксильных групп, способных, в свою очередь, вступать в химическое взаимодействие, что приводит к образованию Si<sub>surf</sub>-O-Me-O-Me-O-Me-Cl - структуры. Такой сорбент обладает рядом особенностей, связанных с его так называемым «щеточным» строением.

Количество образовавшегося при химической прививке CuPhC дополнительно определено методом дериватографии. Отмечена высокая термическая стабильность прививаемого комплекса: деструкция начинается при температурах выше 330 °С. Данные дериватографии позволили уточнить также количество CuPhC, нанесенное термическим закреплением на поверхность. Количественные оценки, полученные различными методами (таблица 2.12), свидетельствуют о том, что для образцов сорбента на Силипоре 075 данные весового (В), полярографического (П) и дериватографического (Д) методов исследования совпадают в пределах случайной погрешности. Из этого следует, во-первых, близость к монослою толщины фазы фталоцианина на поверхности сорбента и отсутствие щеточных образований. Во-вторых, соответствие потери массы при термодеструкции образцов расчетным потерям чистого CuPhC (56 %) косвенно подтверждает образование именно этого комплекса. Однако при образовании иммобилизующей ковалентной связи иона Cu с поверхностью (спейсера) остается возможность образования только одной полноценной химической связи. Это должно приводить либо к искривлению плоского комплекса фталоцианина, либо к отсутствию некоторых его фрагментов.

ИК-спектры полученных сорбентов позволяют охарактеризовать поверхность химически модифицированного Силипора как покрытую равномерным привитым слоем, что видно из отсутствия полос поглощения гидроксильных групп. Сопоставление спектров показывает, что в трех случаях (исключая химически модифицированный Хроматон) на поверхности присутствует CuPhC (рисунок 2.19). ИК-спектр Хроматона с химической прививкой существенно отличается, что связано с формированием «щеточной» структуры.



**Рисунок 2.19 – ИК-спектры сорбентов с закрепленным слоем CuPhC:**  
***a)* синтез комплекса на поверхности: 1- Силипор 075; 2- Хроматон N AW HMDS**  
***б)* сорбционное нанесение: 1- Хроматон N AW HMDS; 2- Силипор 075.**

В этом случае количество образованного комплекса на концах этих металл - кислородных цепей будет очень малым, что косвенно подтверждено небольшой потерей массы при термодеструкции. Физико-химические и хроматографические свойства модифицированных материалов существенно зависят от способа нанесения. При термическом способе закрепления CuPhC иммобилизуется в виде конгломератов, что затрудняет реализацию специфических взаимодействий с сорбатом и увеличивает время элюирования за счет неспецифических взаимодействий (таблица 2.13).

Селективность разделения компонентов внутри одного гомологического ряда различается для химически и термически привитых сорбентов. Разброс значений коэффициентов при разделении на последних для алканов, спиртов и алкилбензолов меньше, чем для химически привитых сорбентов. Вероятно, сказывается преобладание только одного типа межмолекулярных взаимодействий (неспецифических), что обуславливает незначительные изменения коэффициентов удерживания.

**Таблица 2.13 – Коэффициент селективности ( $k$ ) и относительное время удерживания ( $t_{r(отн)}$ ) по *n*-гексану органических соединений на сорбентах, модифицированных CuPhC.**

Вещество	Силипор+ CuPhC (синт), 160 °С		Силипор+ CuPhC (терм) 170 °С		Хроматон+ CuPhC (синт) 60 °С		Хроматон+ CuPhC (терм), 80 °С	
	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$
<i>n</i> -Пентан	0.61	-	0.77	-	0.77	-	0.76	-
<i>n</i> -Гексан	1.00	-	1.00	1.33	1.00	2.17	1.00	1.37
<i>n</i> -Гептан	1.24	1.63	1.17	1.17	1.32	1.32	1.41	1.41
<i>n</i> -Октан	1.51	1.62	1.64	1.41	2.52	1.91	2.51	1.78
<i>n</i> -Нонан	2.27	2.00	2.13	1.30	4.08	1.62	4.09	1.62
<i>n</i> -Декан	4.08	1.71	2.87	1.34	7.00	1.71	7.23	1.78
Метанол	1.30	-	-	-	1.32	-	1.35	-
Этанол	1.60	1.43	-	-	1.52	1.15	1.67	1.23
Пропанол	2.60	2.00	-	-	1.68	1.11	2.53	1.52
Бутанол	3.80	1.58	-	-	2.40	1.43	3.57	1.41
Бензол	0.81	-	1.53	-	1.32	-	0.95	-
Толуол	1.30	4.00	2.39	1.26	1.68	1.27	1.07	1.75
<i>m</i> -Ксилол	2.22	1.88	3.72	1.38	2.32	1.38	3.65	2.18

Для оценки полярности полученных сорбентов проведено сравнение хроматографических свойств и рассчитаны индексы удерживания некоторых тестовых соединений (таблица 2.14).

**Таблица 2.14 – Индексы удерживания  $I_x$  стандартных соединений Роршнайдера на сорбентах со слоем CuPhC при различных температурах\***

Носитель и способ прививки CuPhC	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Пиридин	$\Sigma I_x$
Силипор 075, хим.	578.8	786.5	867.5	1338.0	3570.8
Силипор 075, терм.	780.5	-	996.1	1210.1	>4144.3
Хроматон N AW, хим.	630.1	823.1	630.1	864.6	2947.9
Хроматон N AW, терм.	583.9	763.1	631.2	954.9	2933.1

\*Значения температуры приведены в таблице 2.13 для соответствующего сорбента.

В целом значения коэффициентов для всех исследованных сорбентов позволяют считать возможным их применение для селективного

хроматографического разделения смесей, включающих компоненты одного гомологического ряда.

При термическом нанесении на поверхность CuPhC модифицированный адсорбент содержит, помимо слоя адсорбированных плоских молекул фталоцианина, и его объемные конгломераты. Так как грани структур являются углеводородными, то специфическая адсорбция на них весьма слаба и разделение преимущественно осуществляется за счет неспецифических взаимодействий. Особенно значимым фактором является ориентация плоских молекул CuPhC вблизи поверхности раздела фаз «адсорбент - подвижная фаза». В случае образования плоской поверхности комплекс металла способен к специфическим (электростатическим и донорно-акцепторным) взаимодействиям.

Химическая прививка CuPhC на Силипор приводит к снижению полярности ко всем тестовым соединениям. Процесс сорбции в этом случае происходит, в основном, на плотном слое молекул фталоцианина. Однако вследствие больших ван-дер-ваальсовых сил между плоскоориентированными молекулами концентрация силовых центров на поверхности меньше, чем для термически модифицированных носителей и время удерживания сорбатов для них снижается. Сорбционное нанесение CuPhCa на Силипор повышает полярность к ароматическим соединениям, спиртам и кетонам, что связано с плоской ориентацией молекул комплекса, которая возможна благодаря значительной удельной поверхности. Плоские молекулы фталоцианина Cu связаны с поверхностью так, что атом металла и неподеленные электронные пары азота доступны для взаимодействий. Сорбенты с монослоями CuPhC можно считать перспективными для хроматографического анализа соединений, обладающих способностью к специфическим донорно-акцепторным взаимодействиям.

Заключение к главе 2.

Способность сорбента к удерживанию соединений обусловлена уровнем развитости поверхности, а также наличием центров адсорбции, активных в проявлении специфических межмолекулярных взаимодействий. Нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа, будь то в виде

компонента комбинированной фазы или же, как индивидуальное соединение, приводит к уменьшению удельной поверхности и, соответственно, пористости. Наряду с этим, на поверхности полученных сорбентов образуются центры, способные специфически взаимодействовать с молекулами сорбата. Хроматографическая полярность является одним из основополагающих факторов при выборе сорбента, как для целей аналитического разделения, так и сорбционного концентрирования.

Исследование проведено с использованием ацетилацетонатов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , диметилглиоксиматов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , ализариновых комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Синтезированные новые сорбенты для хроматографии на основе Силипора 075 и Хроматона N AW с привитым различными способами фталоцианином  $\text{Cu}^{2+}$  обладают значительной термической стабильностью и способны к селективному разделению смесей органических соединений в широком интервале температур.

Результаты, полученные в ходе эксперимента по исследованию закономерностей удерживания и физико-химических характеристик новых хроматографических материалов, показали перспективность нового типа сорбентов для использования в научных и прикладных целях. Установлено, что сорбенты с нанесенными на поверхность слоями внутрикомплексных соединений можно успешно применять для селективного разделения алифатических спиртов, углеводов и карбонильных соединений за счет специфического донорно-акцепторного взаимодействия в системе сорбат-сорбент.

В целом следует отметить, что применение комплексов в качестве модификаторов хроматографических материалов позволяет направленно изменять свойства сорбентов в целях улучшения качества аналитического разделения или сорбционного концентрирования, сообразно конкретной решаемой задаче исследователя. Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов. Причем это относится не только к сорбентам на основе минеральных носителей, но и к полимерным сорбентам.

## ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КОМПОНЕНТЫ СМЕШАННЫХ ФАЗ

### 3.1. Методы приготовления комбинированных фаз

Использование координационных соединений хелатного типа в качестве компонентов НЖФ обусловлено их способностью к проявлению различных специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент – сорбат, слабых для образования устойчивых соединений, но достаточных для селективного хроматографического разделения компонентов анализируемой смеси. Применение хелатов металлов в качестве одного из компонентов комбинированных НЖФ позволяет варьировать хроматографическую емкость, полярность и селективность в широком диапазоне значений, благодаря чему возможно расширение аналитических возможностей при решении задач разделения сложных смесей органических соединений. Кроме того, возможно успешное применение сорбентов, модифицированных данными фазами, в целях сорбционного концентрирования микропримесей.

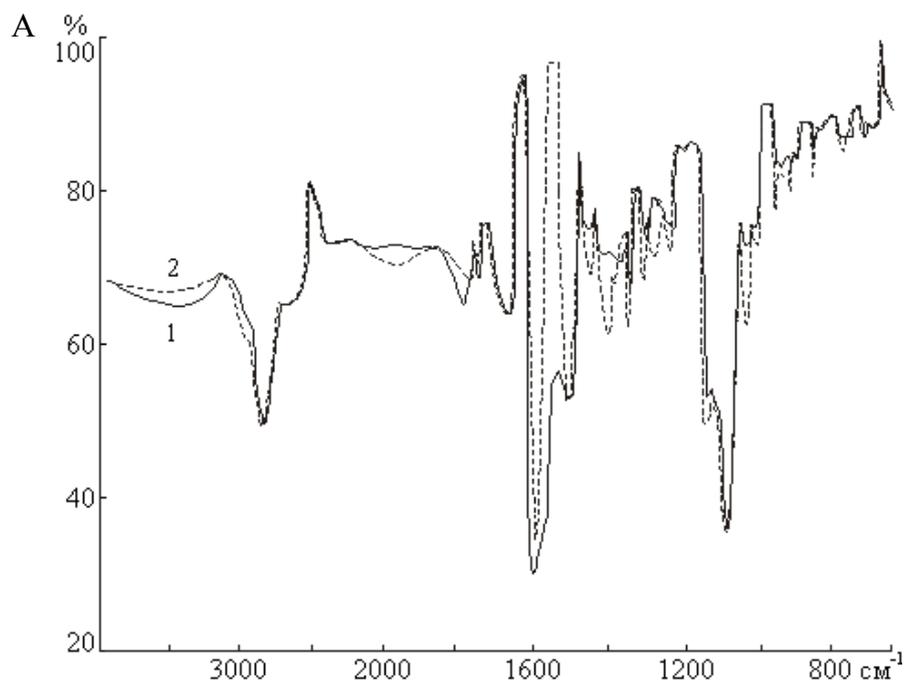
Для установления взаимосвязей между хроматографическими и физико-химическими свойствами поверхности сорбентов, проведено исследование структурных характеристик, кислотно-основных свойств поверхности, хроматографических свойств сорбентов, модифицированных комбинированными фазами, содержащими комплексные соединения металлов. Изучена возможность применения данных материалов для аналитического разделения смесей органических соединений.

Комбинированные НЖФ, состоящие из ПЭГ 20М и хелата, преимущественно использовали  $Ni(acac)_2$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$ ,  $Al(acac)_3$ , наносили из раствора хлороформа на поверхность твердого носителя Хроматон НАW. Для изучения влияния количества нанесенного хелата на хроматографические свойства аналогичным образом готовили сорбенты с содержанием хелатов металлов 2,5– 10 % масс. от массы носителя. В целях изучения влияния термической обработки на структурные, сорбционные характеристики НЖФ готовили серию сорбентов, продолжительное время

подвергавшихся действию повышенных температур: 5 % ПЭГ + 5 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , термостатировали при 180 °С – 20 ч.

### 3.2. Влияние термической обработки на структурные характеристики НЖФ

Методом ИК-спектроскопии установлено, что термообработка приводит к координации между ионом металла в хелатном комплексе и кислородом в фрагментах ПЭГ, в результате чего происходит изменение структуры нанесенного слоя. Более подробно этот процесс изучен для фазы  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  с ПЭГ 20М. Вместе с тем, координация одного атома кислорода очевидна, поскольку уменьшение ширины полосы 680  $\text{cm}^{-1}$  и интенсивности полосы 1530  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре НЖФ (рисунок 3.1.) указывают на ослабление связи атома металла с кислородом в хелатном кольце.



**Рисунок 3.1 – ИК-спектры комбинированной фазы 5% ПЭГ 20М и 5%  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . 1 – исходная; 2 – после термообработки в течение 20 ч при 180 °С.**

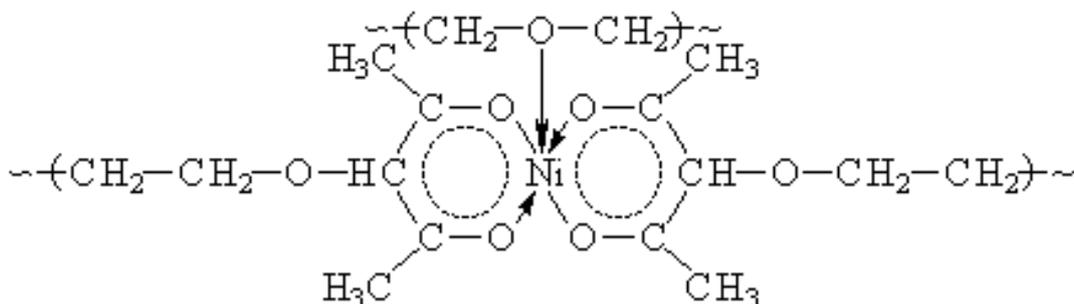
В результате термического модифицирования образуется водородная связь между атомом водорода ацетилацетоната при  $\text{C}_3$ , обладающим значительной подвижностью, и атомами кислорода в ПЭГ. Ион металла координирует кислород в ПЭГ, что приводит к ослаблению его взаимодействия в хелатном кольце. Координационное число иона  $\text{Ni}^{2+}$  может достигать 6, однако, маловероятно, что ион металла координирует одновременно два атома

кислорода полимерной цепи в силу геометрических затруднений. Незначительное изменение интенсивности и формы полос ИК-спектра комбинированной НЖФ по сравнению с исходной указывает на формирование новой структуры преимущественно за счет водородных связей. Дальнейшая термообработка приводит к более глубокому изменению структуры НЖФ. В ИК-спектре снижается интенсивность полосы поглощения в диапазоне 1100–1500  $\text{см}^{-1}$ , обусловленной связью С–О(эфир) и водородными связями. По-видимому, наблюдается частичная деструкция полимерных цепей ПЭГ в местах наличия водородной связи с хелатом и включение его в полимерную цепь. После термического воздействия координационная связь иона металла с кислородом полимерной цепи сохраняется, поскольку полоса при 685  $\text{см}^{-1}$  по-прежнему присутствует в спектре.

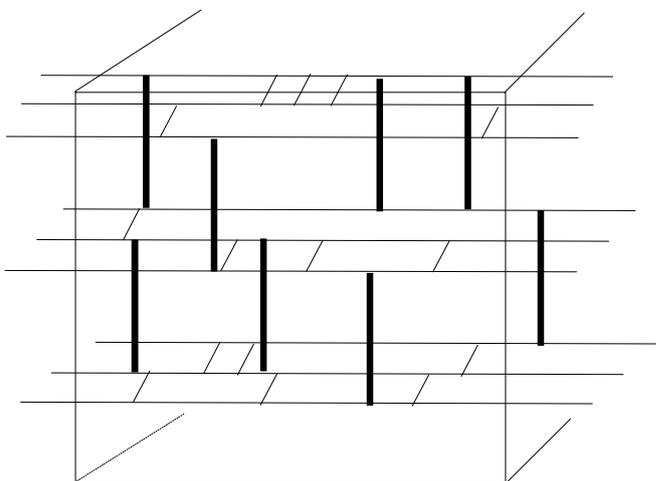
Следствием подобной сшивки цепей ПЭГ посредством ацетилацетонатов является экранирование мелких пор и, соответственно, увеличение вклада более крупных пор в пористую структуру сорбентов. Для термически обработанного образца с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  преобладающими являются поры с диаметром более 7 нм (рисунок 3.5., б), а суммарный объем пор уменьшается с 0,019  $\text{см}^3/\text{г}$  до 0,012  $\text{см}^3/\text{г}$ . Изотерма адсорбции для термомодифицированного образца в начальной области имеет резкий подъем с последующим обширным плато (вплоть до  $p/p_0 = 0,8$ ). Значительное (относительно других рассматриваемых образцов) количество бензола, адсорбированного на начальном этапе, указывает на более развитую поверхность и пористость. Однако, короткая петля гистерезиса и результаты проведенных расчетов диаметров пор, свидетельствуют об уменьшении пористости по сравнению с исходным сорбентом. Наиболее вероятным объяснением отклонения изотермы в области малых относительных давлений в сторону больших величин адсорбции является специфическое взаимодействие молекул сорбата с поверхностью образца, что подтверждено возросшим значением чистой теплоты адсорбции.

Влияние термической обработки рассмотрено на примере НЖФ, содержащей 5 % ПЭГ 20М и 5 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , нанесенной на Хроматон NAW. Данная фаза была подвергнута температурному воздействию при 180 °С в течение 10 и 20 ч. Схема строения полученной в результате

термомодифицирования структуры содержащей  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и ПЭГ, показано на рисунках 3.2, 3.3.



**Рисунок 3.2 – Структура комбинированной фазы  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  – ПЭГ 20М после термической обработки в течение 10 ч при 180 °С.**



**Рисунок 3.3 –Схема структуры комбинированной фазы  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  – ПЭГ 20М после термической обработки в течение 20 ч при 180 °С. Образование горизонтальных и вертикальных сшивок между цепями полиэтиленгликоля.**

Первый этап термического модифицирования приводит к координации цепей ПЭГ вокруг ионов металла и частичному замещению в  $\text{C}_3$  положении ацетилацетона. Упорядочение полимерных молекул и образование центров ассоциации обуславливает изменение структуры фазы, и, следовательно, хроматографических свойств. Длительная термическая обработка позволяет увеличить количество координированных молекул ПЭГ с образованием сетчатой полимер-хелатной структуры. Аналогичное явление наблюдается при создании макросетчатых полимеров [218]. Таким образом, можно утверждать, что на

поверхности носителя после термического модифицирования образуется новая макромолекулярная сетчатая структура с молекулами хелата в качестве структурообразующего компонента. Степень регулярности полученной фазы определяется условиями синтеза и дальнейшего модифицирования.

Таким образом, термическое модифицирование приводит к формированию новой структуры, обладающей повышенной тенденцией к комплексообразованию за счет уменьшения прочности хелатного кольца и усиления диффузии сорбатов внутрь фазы. Координация ионом металла полимерных цепей дополнительно стабилизирует полученную фазу. Поскольку, координационная сфера  $Ni^{2+}$  в ацетилацетонате не полностью насыщена, возможно образование межмолекулярных связей с донорами электронов. Кроме того, электрофильные соединения могут удерживаться фазой за счет образования водородной связи с кислородом полимерных цепей ПЭГ.

Коэффициенты Роршнайдера, представленные в таблице 3.1, позволяют оценить характер изменения хроматографической полярности комбинированной неподвижной фазы в процессе термического модифицирования. Так, после 10 ч кондиционирования происходит некоторое снижение значений коэффициентов для бутанола, пентанона-2, нитропропана и пиридина, что свидетельствует об уменьшении вклада в удерживание веществ водородной связи с электроно- и протонодонорами, а также донорно-акцепторного комплексообразования.

**Таблица 3.1 – Коэффициенты Роршнайдера относительно Сквалана и суммарная хроматографическая полярность  $\sum \Delta I$**

Сорбент Хроматон +5%ПЭГ 20М +5%Ni(acac) <sub>2</sub>	Бензол	Бутанол	Пентанон-2	Нитропропан	Пиридин	$\sum \Delta I$
Исходный	2.47	5.19	2.89	5.29	9.71	25.55
После 10 ч	2.97	5.10	2.73	5.12	7.28	23.20
После 20 ч	3.90	5.27	3.84	5.49	7.13	25.63
Исходный ПЭГ-20М, 5% на Хроматоне	3.22	5.36	3.68	5.72	5.10	23.08

После термомодифицирования уменьшается общая полярность НЖФ. Вероятно, это связано с дегидратацией поверхности за счет ПЭГ, содержание воды в котором около 7%, и за счет гидратированных молекул  $Ni(acac)_2 \cdot H_2O$ . В тоже время, кондиционирование при 180 °С в течение 20 ч приводит к существенному увеличению полярности фазы по бензолу, бутанолу, пентанону-2 и нитропропану. При этом полярность НЖФ по пиридину, напротив, продолжает уменьшаться. Это объяснимо с учетом того, что пиридин является слабым основанием и для его удерживания НЖФ необходимы сильные протонодонорные группы, число которых уменьшается в связи с образованием новой структуры неподвижной фазы, в частности, снижением С–Н кислотности термически модифицированного хелата. С увеличением времени термического воздействия количество таких протонодонорных центров закономерно уменьшается, что в свою очередь, отражается на удерживании пиридина. Таким образом, наибольший вклад в полярность полученных комбинированных НЖФ вносят центры, способные к образованию водородной связи с молекулами сорбатов. Исследуемые НЖФ отличаются высокой специфичностью по отношению к спиртам и нитропропану, что свидетельствует об их существенной способности к ориентационному и донорно-акцепторному межмолекулярному взаимодействию.

Данные о числе эффективных теоретических тарелок, представленные в таблице 3.2. также указывают на изменение эффективности колонок в результате термического модифицирования сорбентов с комбинированными НЖФ.

**Таблица 3.2. Число эффективных теоретических тарелок при 180 °С на термообработанной фазе Хроматон NAW +5%ПЭГ +5%Ni(acac)<sub>2</sub>**

Соединение	Исходный	После 10 ч	После 20 ч
Бензол	138	113	337
Нонан	113	89	234
Бутанон-2	101	83	188
Нитропропан	89	77	154
Пиридин	150	131	255
Бутанол	132	118	247

Так, НЖФ после термомодифицирования в течение 20 ч при 180 °С, более чем в два раза превосходит исходную фазу по эффективности, что улучшает качество разделения компонентов тестовой анализируемой смеси. В таблице 3.3 представлены значения разности между логарифмическими индексами удерживания, полученными при хроматографировании тестовых соединений на различных комбинированных НЖФ до и после термической обработки при 170 °С в течение 10 ч.

**Таблица 3.3 – Разность логарифмических индексов удерживания (до и после термической обработки) для тестовых соединений на различных НЖФ при 100 °С**

Вещество	Хроматон NAW +5%ПЭГ +5% Ni(acac) <sub>2</sub>	Хроматон NAW +5%ПЭГ +5% Cu(acac) <sub>2</sub>	Хроматон NAW +5%ПЭГ +5% Al(acac) <sub>3</sub>
Бензол	39	31	15
Этанол	-77	-51	-75
Бутанон-2	-41	-19	-57
Нитрометан	-53	-29	-64
Пиридин	-113	-92	-61

Общей закономерностью для представленных фаз является уменьшение удерживания практически всех тестовых соединений, за исключением бензола. Наибольшее уменьшение логарифмических индексов наблюдается для пиридина и связано с частичной дегидратацией поверхности. Увеличение способности к  $\pi$ -комплексобразованию возможно за счет ослабления координации ионов металла в хелатном кольце. Кроме того,  $d$ -орбитали  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в этих условиях способны на дополнительную координацию с  $\pi$ -электронами. Подтверждением этому является более сильное удерживание бензола на фазах, включающих соответствующие ацетилацетонаты. В результате модифицирования ПЭГ ацетилацетонатами металлов образуется бинарная комбинированная фаза,

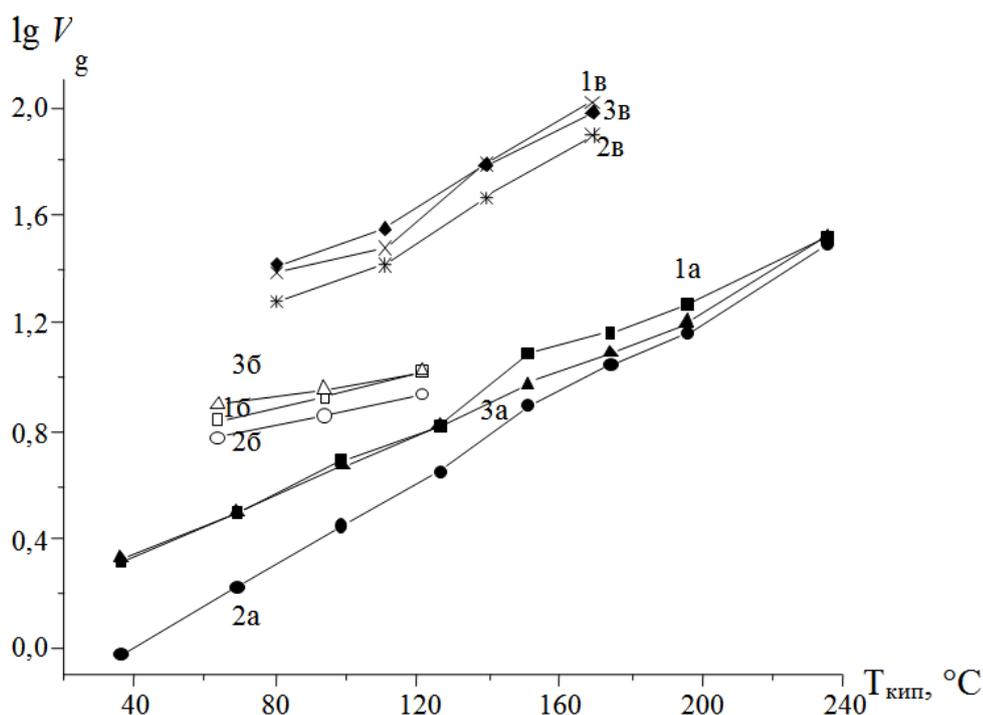
обладающая способностью к дальнейшему изменению структуры при термической обработке [219].

При термическом модифицировании наблюдается незначительное уменьшение интервалов элюирования соединений в пределах гомологического ряда, на что указывают значения коэффициентов селективности (таблица 3.4). Величины относительного времени удерживания после 10 ч термической обработки несколько снижаются, дальнейшее воздействие повышенной температуры приводит к увеличению соответствующих значений для всех представленных соединений, что связано с уменьшением прочности хелата и повышением его способности к межмолекулярным взаимодействиям.

Изменение селективности при термообработке по отношению к представителям гомологических рядов предельных, этиленовых и ароматических углеводородов, можно оценить исходя из расстояний между соответствующими прямыми, построенными в координатах  $lg V_g - T_{кип}$  (рисунок 3.4).

**Таблица 3.4 – Относительное (*n*-C<sub>6</sub>) время удерживания (*t<sub>r</sub>*) и коэффициент селективности ( $\sigma_r$ ) органических соединений на Хроматоне NAW+ 5% ПЭГ 20М+ 5% Ni(*acac*)<sub>2</sub> при 80 °С.**

	Исходная фаза		10 ч при 180 °С		20 ч при 180 °С	
	<i>t<sub>r</sub></i>	$\sigma_r$	<i>t<sub>r</sub></i>	$\sigma_r$	<i>t<sub>r</sub></i>	$\sigma_r$
Гексен-1	1.44	1.00	1.06	1.00	1.30	1.00
Гептен-1	1.66	1.15	1.24	1.17	1.54	1.19
Октен-1	2.33	1.40	1.66	1.34	2.05	1.33
Бензол	3.50	1.00	2.70	1.00	2.80	1.00
Толуол	4.80	1.37	4.24	1.57	4.48	1.60
<i>m</i> -Ксилол	10.00	2.08	6.96	1.64	7.44	1.66
Псевдокумол	18.00	1.80	12.20	1.75	12.80	1.72
Этанол	3.50	1.00	2.27	1.00	2.56	1.00
Пропанол	6.15	1.76	3.94	1.74	4.23	1.65
Бутанол	11.30	1.84	6.97	1.77	9.10	2.15
Пентанол	20.20	1.79	12.88	1.85	13.70	1.51
<i>изо</i> -Пропанол	3.00	1.00	2.20	1.00	2.45	1.00
<i>изо</i> -Бутанол	7.20	2.40	3.50	1.59	5.40	2.21
<i>изо</i> -Пентанол	16.00	2.22	9.69	2.77	10.50	1.94
Ацетон	2.00	1.00	1.52	1.00	1.80	1.00
Бутанон-2	2.66	1.33	1.97	1.30	2.40	1.33
Пентанон-2	3.86	1.45	2.70	1.37	3.20	1.33



**Рисунок 3.4 – Зависимость  $\lg V_g$  на Хроматоне NAW с 5% ПЭГ 20М и 5%  $Ni(acac)_2$ : 1 – исходная; 2 – 10 ч при 180 °С; 3 – 20 ч при 180 °С.**

**1а–3а – алканы  $C_5$ – $C_{13}$ ; 1б–3б – алкены  $C_6$ – $C_8$ ; 1в–3в – алкилбензолы: бензол, толуол, *m*-ксилол, псевдокумол**

Наиболее эффективной при разделении смеси предельных и этиленовых углеводородов представляется фаза, полученная после 10 ч обработки при 180 °С, что объясняется ее повышенной способностью к дисперсионным взаимодействиям. Наилучшее разделение смесей алкенов и алкилбензолов достигается на сорбенте с НЖФ, подвергавшемся термическому модифицированию в течение 20 ч при 180 °С. В тоже время при групповом анализе кислородсодержащих соединений максимальной разделяющей способностью обладает НЖФ, не подвергавшаяся термическому модифицированию.

Для количественной оценки величины размывания хроматографического пика использовали коэффициент асимметрии по Янаку [220]. Повышение симметричности пика амилового спирта подтверждает высказанное предположение о механизме взаимодействия  $Me(acac)_n$  с ПЭГ при термической обработке. Увеличение асимметричности пика пиридина связано с образованием

комплекса с  $Me(acac)_n$ , что обуславливает размывание тыла хроматографического пика. Следует отметить, что результаты хорошо соотносятся с данными по изменению полярности тестовых соединений после термообработки.

### 3.3. Комплексообразование на границе НЖФ с хелатными комплексами металлов

Использование комбинированной НЖФ характеризуется изменением количества основных центров Льюиса по сравнению с твердыми носителями за счет хелатных комплексов металлов в объеме вместо послыонного расположения. В таблице 3.5 приведены данные по структурно – сорбционным свойствам исследованных сорбентов.

**Таблица 3.5 – Структурные характеристики и адсорбционные свойства.**

Фазы на Хроматон NAW, 5 % ПЭГ	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$a_m 10^{-5},$ ммоль/ г	$C_{БЭТ}$	$a_{max}$ $\times 10^{-5},$ моль/г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /г	$V_{м.п.},$ см <sup>3</sup> /г	$V_{п.п.},$ см <sup>3</sup> /г
исходный	1.4	5.9	851	4.86	0.0043	0.0005	0.0038
Ni(acac) <sub>2</sub> (150°C)	6.4	26.5	188	13.86	0.0123	0.0027	0.0096
5 % Ni(acac) <sub>2</sub>	1.3	5.6	894	21.40	0.019	0.0004	0.0186
5 % Fe(acac) <sub>3</sub>	0.7	3.0	2.9	91.93	0.082	0.0002	0.0819
2,5 % Fe(acac) <sub>3</sub>	1.7	7.0	9.8	24.79	0.022	0.0004	0.0216

В таблице 3.6 приведены относительные величины содержания кислотно-основных центров определенной силы. Сравнение этих величин для образцов Хроматон NAW + 5 % Ni(acac)<sub>2</sub> и Хроматон NAW +5 % ПЭГ+ 5 % Ni(acac)<sub>2</sub> при  $pK_a = - 0,29$  указывает на существенный вклад  $Me(acac)_n$  в увеличение количества центров Льюиса основного характера. Прирост количества льюисовских центров указанной силы происходит при увеличении процентного содержания Ni(acac)<sub>2</sub> и Fe(acac)<sub>3</sub>. Также практически все модифицирующие фазы приводят к снижению количества сильноокислых, увеличению нейтральных и основных центров Бренстеда.

**Таблица 3.6 – Относительное содержание кислотно-основных центров (относительно Хроматона) на поверхности сорбентов на основе Хроматона NAW с комбинированными НЖФ на основе ПЭГ и различного содержания ацетилацетоната металла.**

$pK_a$	5%Ni(( <i>acac</i> ) <sub>2</sub> )	Ni( <i>acac</i> ) <sub>2</sub>		Fe( <i>acac</i> ) <sub>3</sub>		
		5%	10%	2,5%	5%	10%
1.1	0.48	0.58	0.67	0.59	1.77	3.97
1.3	1.39	2.02	2.46	0.64	0.76	2.62
2.1	0.42	0.02	0.83	1.19	5.83	4.51
2.5	0.15	0.26	0.24	0.25	0.41	1.83
3.5	4.81	0.94	3.85	3.96	61.54	8.40
4.1	2.76	9.83	3.22	0.19	20.83	7.46
4.9	0.91	0.39	0.5	0.64	1.91	1.18
5.5	0.34	0.91	0.53	1.00	1.40	1.55
6.4	0.20	0.06	0.00	13.37	21.64	0.18
6.9	17.64	30.13	26.00	0.34	54.88	121.12
7.2	8.24	6.94	10.08	6.17	5.84	10.34
7.3	1.39	32.45	2.32	4.32	4.98	16.11
8.0	1.85	5.13	1.85	3.68	10.01	18.80
8.8	0.70	1.04	2.10	0.28	5.60	4.31
10.5	1.70	0.70	2.12	0.96	0.20	2.45
12.0	21.00	10.46	10.46	73.82	36.36	39.36
12.8	1.40	2.02	1.29	0.10	0.004	0.75

Атомы металла в  $Me(acac)_n$  выступают в качестве кислотных центров Льюиса. Слабокислая реакция  $Fe(acac)_3$  в водной среде может быть объяснена компенсирующим действием основных центров, образованных кислородом лиганда, а также невозможностью полной диссоциации комплекса. Координация кислородсодержащих фрагментов ПЭГ приводит к образованию вторичных центров Бренстеда кислотного и основного характера. Неподделенные пары электронов атомов кислорода, входящие в координационную сферу  $Ni^{2+}$ , обладают основными свойствами и с увеличением количества  $Ni(acac)_2$  в составе неподвижной фазы, поверхность сорбентов приобретает все более основные свойства.

Для неподвижных фаз, содержащих  $Fe(acac)_3$ , наблюдается обратная зависимость. Увеличение количества этого хелата приводит к возрастанию кислотных свойств. Поскольку атомы кислорода ПЭГ, координированные  $Fe(acac)_3$ , проявляют свойства бренстедовской кислоты, присутствие сильных основных центров можно объяснить с позиции взаимодействия ПЭГ и  $Fe(acac)_3$ .

В силу того, что  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  является координационно насыщенным, взаимодействие его с ПЭГ возможно в случае разрыва одной из связей Fe–O в хелатном кольце. При этом атом кислорода может координировать воду во внешнесферной оболочке с последующей ее диссоциацией по гетеролитическому механизму с образованием  $\text{OH}^-$  групп.

При увеличении количества комплекса в составе НЖФ увеличивается доля не связанного с полимером хелата, что, наряду с описанными выше процессами, приводит к уменьшению основности сорбентов за счет проявления не координированным  $\text{Me}(\text{acac})_n$  кислых свойств. Очевидно, что они не будут оказывать влияния на полярность сорбентов в отношении сорбатов нейтрального характера. Под действием молекул сорбата, обладающих значительной поляризующей способностью или при повышении температуры установившееся равновесие смещается в сторону проявления центрами протонодонорных свойств. В качестве пары в этом случае могут выступать любые органические вещества с неподеленными электронными парами или нуклеофильными фрагментами [221, 222].

Для  $\text{Me}(\text{acac})_3$  отмечена избыточная сорбция нейтральных донорных молекул, причем способность к комплексообразованию снижается с ростом радиуса атома металла [223]. Вследствие этого для водных растворов нецелесообразно их использование, в отличие от  $\text{Me}(\text{acac})_2$ . Для  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  рекомендуется нанесение на полимерные сорбенты, например, Полисорб, для  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , как примеров хелатов 2- и 3-зарядных металлов, может быть рекомендован для создания поверхностного слоя на различных носителях: Силипор 075, Хроматон N AW, Силохром С-80 и Полисорб 1.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз [224]. Скорость экстракции зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе, и от скорости массопередачи, т. е. переноса вещества между двумя фазами.

Следует отметить, что сорбированные вещества прочно удерживаются на поверхности хелатного слоя, так, их заметное удаление начинается после 6-кратного промывания водой. В то же время они легко смываются подходящим

растворителем, например, бензол может быть смыт однократным промыванием гексаном.

### **3.4. Неподвижные жидкие фазы, модифицированные хелатами металлов**

#### **3.4.1. Фазы на основе ПЭГ**

В настоящее время существует значительное число фаз для газовой хроматографии на основе аналогичных полимеров, включающих различные добавки. Несмотря на значительный экспериментальный материал, физико-химические взаимодействия сорбатов с фазами, модифицированных неорганическими комплексами, исследованы недостаточно. Наибольшее внимание уделено хемосорбционному закреплению иона металла в объеме НЖФ и связанных с этим термодинамическим и сорбционным аспектам [225, 226]. Исследований по взаимодействию модифицирующих комплексов металлов с материалом НЖФ, особенно в условиях термического кондиционирования, выполнено не много [227].

В результате модифицирования  $Me(acac)_n$  полимерных фаз образуется бинарная комбинированная фаза, обладающая способностью к дальнейшему изменению структуры при определенных воздействиях: термической и радиационной обработке, старении, остаточной полимеризации. Температурный режим формирования бинарной НЖФ оказывает существенное влияние на термодинамические характеристики хроматографического процесса, что отражается на элюировании сорбатов из колонки вплоть до изменения порядка выхода компонентов смеси. Как правило, величины удельных удерживаемых объемов при повышении температуры значительно понижаются, что приводит к сокращению времени анализа и ухудшению разделения компонентов.

Этот факт является следствием нескольких параллельных процессов как общего характера (увеличение скорости перемещения хроматографических зон), так и специфических, например, снижения энергии комплексообразования при повышении температуры. Для доказательства этой гипотезы рассчитаны некоторые термодинамические параметры удерживания органических веществ (таблица 3.7). При повышении температуры уменьшаются взаимодействия

сорбата, связанные с дифференциальной мольной свободной энергии растворения. Наиболее наглядным является факт, что изменение температуры в диапазоне значений 60 – 150 °С менее всего сказывается на удерживании легкокипящих соединений, не способных к специфическим взаимодействиям.

**Таблица 3.7 – Мольная теплота сорбции ( $\Delta H$ , кДж/моль) и теплота адсорбции ( $Q_{st}$ , кДж/моль) сорбатов для Хроматона с 5 % ПЭГ, содержащих различное количество  $Ni(acac)_2$ .**

Сорбат	Исходная фаза		+2,5%Ni(acac) <sub>2</sub>		+5%Ni(acac) <sub>2</sub>		+10%Ni(acac) <sub>2</sub>	
	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$
<i>n</i> -Пентан	13.8	2.1	16.0	2.3	18.1	2.6	18.0	2.6
<i>n</i> -Гексан	14.1	2.21	19.7	2.8	18.5	2.6	13.3	2.0
<i>n</i> -Гептан	17.0	2.4	13.0	2.0	20.9	2.9	15.4	2.3
<i>n</i> -Октан	24.4	3.3	18.9	2.7	25.3	3.4	21.2	2.9
Изооктан	15.5	2.3	10.9	1.7	13.3	2.0	24.8	3.4
<i>n</i> -Нонан	32.8	4.3	24.5	3.3	29.7	4.0	30.9	4.1
<i>n</i> -Декан	34.6	4.6	31.7	4.2	25.9	3.5	38.5	5.0
<i>n</i> -Тридекан	47.7	6.1	46.6	6.0	46.5	6.0	45.9	5.9
Циклогексан	44.3	5.7	43.5	5.6	44.4	5.7	44.6	5.8
Гексен-1	19.6	2.7	13.7	2.0	11.9	1.8	21.9	3.0
Бензол	30.3	4.0	29.4	3.9	30.5	4.1	30.0	4.0
Толуол	29.9	4.0	31.0	4.1	31.3	4.2	28.8	3.9
Метанол	26.2	3.5	26.2	3.5	20.6	2.9	28.2	3.8
Этанол	28.3	3.8	29.7	4.0	28.4	3.8	33.1	4.4
Пропанол-1	34.0	4.5	33.7	4.5	31.0	4.1	32.0	4.2
Бутанол-1	35.4	4.7	36.7	4.8	37.3	4.9	39.9	5.2
<i>Втор</i> -бутанол	32.2	4.3	34.0	4.5	30.4	4.1	40.7	5.3
<i>Трет</i> -бутанол	26.2	3.5	18.5	2.6	25.9	3.5	28.4	3.8
Гексанол-1	42.1	5.5	42.4	5.5	45.5	5.9	47.3	6.1
Ацетон	38.9	5.1	18.6	2.6	22.0	3.0	24.1	3.3
Бутанон-2	36.1	4.7	22.8	3.1	21.4	3.0	20.6	2.9
Этилацетат	20.6	2.9	21.1	2.9	22.2	3.1	29.0	3.9
Бутилацетат	27.3	3.7	31.9	4.2	33.3	4.4	37.4	4.9
Диоксан-1,4	29.2	3.9	28.3	3.8	36.5	4.8	35.8	4.7
1-Нитропропан	32.3	4.3	30.7	4.1	36.6	4.8	34.3	4.5
Пиридин	29.9	4.0	35.0	4.6	40.4	5.2	42.9	5.6

По отношению к сорбатам, проявляющим донорно-акцепторных свойства и склонность к образованию водородных связей, способность НЖФ с  $Ni(acac)_2$  к образованию неустойчивых комплексов уменьшается при повышении температуры.

Проведена оценка термодинамических характеристик удерживания органических соединений различного типа на полученных сорбентах, в частности определены значения мольной теплоты сорбции ( $\Delta H$ ) соединений в НЖФ, а также теплоты адсорбции ( $Q_{st}$ ) сорбатов на их поверхности [228].

Величины дифференциальной мольной свободной энергии растворения (таблица 3.8) для некоторых ацетилацетонатов позволяют расположить последние в порядке увеличения электроноакцепторных свойств в последовательности:  $Fe(acac)_3 < Al(acac)_3 < Cu(acac)_2 < Ni(acac)_2$ .

**Таблица 3.8 – Мольная энтальпия растворения ( $\Delta H$ , кДж/моль) и теплота адсорбции ( $Q$ , кДж/моль) органических веществ для Хроматон NAW с 5 % ПЭГ и 5 % ацетилацетоната металла.**

Соединение	$Ni(acac)_2$		$Cu(acac)_2$		$Al(acac)_3$		5% $Fe(acac)_3$	
	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$	$\Delta H$	$Q_{st}$
Гептан	23.0	2.8	34.4	4.6	31.9	4.3	11.6	1.7
Октан	27.0	3.3	50.8	6.6	53.9	7.0	15.0	1.7
Нонан	29.7	3.8	57.7	7.5	62.4	8.1	16.2	2.3
Бензол	33.4	3.9	51.6	6.7	22.8	3.7	16.3	2.3
Толуол	34.7	4.1	59.8	7.7	38.1	5.0	25.2	3.4
Этанол	30.0	3.7	15.0	1.0	18.7	1.4	19.9	2.7
Пропанол	33.5	4.1	22.5	2.9	27.8	3.8	28.2	3.7
Бутанол	41.8	4.9	37.0	4.9	27.9	3.8	32.2	4.2
МЭК	24.3	2.8	41.2	5.4	24.2	3.3	15.6	2.2
1-Нитро-пропан	38.1	4.7	38.9	5.1	58.7	7.6	29.6	3.9
Пиридин	37.0	5.2	36.6	4.9	63.9	8.2	29.7	3.9

Анализ величин для комбинированных НЖФ с различным содержанием  $Ni(acac)_2$  позволяет оценить характер межмолекулярных взаимодействий и роль адсорбционных процессов в удерживании соединений. Установлено, что на долю последних приходится 12 – 15 % от общего удерживания. Причем их вклад в удерживание конкретного соединения фазами с различным количеством хелата изменяется незначительно (в пределах 4 %). Наибольшие значения  $\Delta H$  и  $Q_{st}$  принадлежат веществам, способным к проявлению специфических взаимодействий с неподвижной фазой. По мере увеличения количества  $Ni(acac)_2$  в составе фазы, последовательного изменения соответствующих значений  $\Delta H$  и  $Q_{st}$  не наблюдается. Однако, можно отметить некоторые закономерности в удерживании соединений различной химической природы на

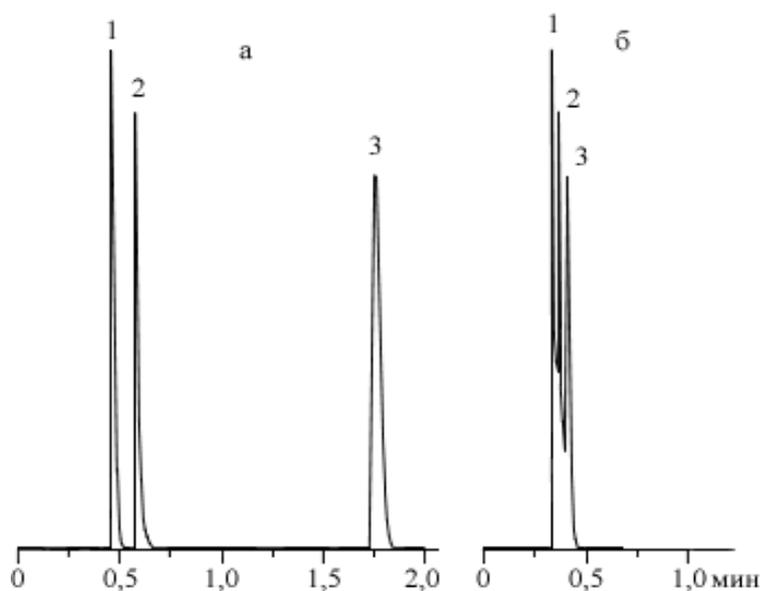
фазах с возрастающим содержанием хелата от 2.5 до 10 % масс. Так, например, ароматические углеводороды значительно сильнее удерживаются фазой с 5 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , а спирты и пиридин – фазой с 10 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

Значения мольной теплоты сорбции  $\Delta H$ , а также теплоты адсорбции  $Q_{\text{st}}$  сорбатов на поверхности указывают на то, что фаза с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  проявляет склонность к взаимодействию с электронодонорными молекулами. Менее всего данная фаза способна удерживать предельные углеводороды, которые в свою очередь максимально сорбируются фазами с  $\text{Al}(\text{acac})_3$  и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ . Наиболее слабые межмолекулярные взаимодействия обнаружены для  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  по отношению ко всем представленным соединениям. При рассмотрении вкладов адсорбционного и абсорбционного компонентов удерживания для данного сорбента наблюдается наибольший, среди остальных сорбентов, процентный вклад адсорбционных процессов в удерживание соединений. Очевидно, что сорбционная активность таких сорбентов существенно зависит от структурных характеристик поверхности.

Следует отметить еще один аспект влияния температуры на хроматографический процесс, возникающий в случае использования НЖФ с высокими температурами плавления. При высоких температурах определяющим фактором в селективном удерживании соединений выступает их способность растворяться в НЖФ. При температурах ниже границы фазового перехода неподвижной фазы в жидкое состояние на первый план выступают структурные характеристики сорбента.

По сравнению с *n*-алканами, изменение температуры в большей степени сказывается на удерживании компонентов смеси склонных к  $\pi$ -комплексобразованию, например, углеводородов с системой сопряженных связей. Как видно из сравнения хроматограмм, повышение температуры оказывает существенное влияние на скорость элюирования бензола (рисунок 3.5). Процесс внешнесферного комплексобразования хелатов с ароматической системой стабилен при низких температурах (менее 100 °С), что проявляется в воспроизводимости параметров удерживания бензола относительно реперных алканов. Более слабая конкуренция  $\pi$ -комплексобразования сорбата с атомом

металла по сравнению с электронами хелатного кольца приводит к менее выраженному, но наблюдаемому аналогичному эффекту для гексена-1.



**Рисунок 3.5 – Разделение смеси гексана, гексена-1 и бензола на Хроматоне N с 5 % ПЭГ и 5 %  $Ni(acac)_2$  при 60 °C (а) и 150 °C (б): 1– гексен-1; 2– гексан; 3– бензол.**

Использование сорбентов на основе Хроматона с нанесенной комбинированной неподвижной фазой из ПЭГ 20М с хелатными комплексами ацетилацетона имеет ряд особенностей. Модифицирующая фаза примерно до 90 °C находится в твердом состоянии, затем переходит в жидкое состояние. Удерживание сорбатов в интервалах до и после точки фазового перехода определяется структурой поверхности и способностью образовывать неустойчивые ассоциаты с молекулами анализируемых веществ. Однако в большинстве случаев трудно провести четкую границу между явлениями адсорбции и абсорбции. Очевидно, что в том и другом случае первоначально происходит адсорбция соединений, как на твердой, так и на жидкой поверхности неподвижной фазы, что соответствует классическому варианту хроматографии [229].

### 3.4.2. Термическое модифицирование хелатсодержащих смешанных неподвижных фаз на основе ПЭГ

Исследовано влияние модифицирования и термической обработки, которые приводят к изменению хроматографических свойств исходного ПЭГ (таблица 3.9) после модифицирования  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

**Таблица 3.9 – Относительное (*n*-гексан) время удерживания и селективность разделения внутри гомологического ряда ( $\sigma_r$ ) некоторых соединений на Хроматоне N с 5% ацетилацетоната металла и 5% ПЭГ-20 при 100 °С**

Вещество	$\text{Cu}(\text{acac})_2$		$\text{Al}(\text{acac})_3$		$\text{Ni}(\text{acac})_2$	
	$t_{r(\text{отн})}$	$\sigma_r$	$t_{r(\text{отн})}$	$\sigma_r$	$t_{r(\text{отн})}$	$\sigma_r$
<i>n</i> -Гептан	1.4	1.40	1.5	1.50	1.4	1.40
<i>n</i> -Октан	1.9	1.36	2.2	1.47	2.0	1.43
<i>n</i> -Нонан	2.6	1.37	2.8	1.27	2.9	1.45
<i>n</i> -Декан	3.5	1.35	3.8	1.36	4.0	1.38
<i>n</i> -Ундекан	4.7	1.34	5.7	1.50	5.7	1.43
<i>n</i> -Додекан	6.4	1.36	9.3	1.63	8.9	1.56
<i>n</i> -Тридекан	8.6	1.34	14.0	1.51	13.3	1.49
Метанол	1.0	-	1.3	-	1.2	-
Этанол	1.5	1.5	2.0	1.50	2.0	1.58
Пропанол-1	2.2	1.47	2.8	1.40	2.9	1.53
Бутанол-1	3.3	1.50	4.2	1.50	4.4	1.52
Гексен-1	1.0	-	0.7	-	1.1	-
Гептен-1	1.1	1.1	1.0	1.43	1.2	1.1
Октен-1	1.4	1.3	1.7	1.7	1.7	1.42
Бензол	1.6	-	2.3	-	2.7	-
Толуол	2.8	1.75	4.0	1.74	4.2	1.56
<i>m</i> -Ксилол	6.4	2.28	6.3	1.58	6.7	1.59
Псевдокумол	7.4	-	11.0	1.75	7.4	1.10
Мезитилен	9.4	1.47	14.3	-	12.2	-
Бутанон-2	1.8	-	1.7	-	2.0	-
Нитрометан	2.1	-	1.6	-	1.7	-
Пиридин	2.8	-	8.3	-	4.2	-

Установлено, что относительное время удерживания соединений на сорбентах с 5 %  $\text{Al}(\text{acac})_3$  и 5 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  изменяется незначительно, заметное различие наблюдается только для веществ с высокими, более 150 °С температурами кипения. В отличие от них сорбент, содержащий 5 %  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,

характеризуется меньшим относительным временем удерживания сорбатов, что видно на примере табличных данных. Вероятной причиной такого эффекта может быть способность плоских хелатных комплексов Cu, к числу которых относится ацетилацетонат, дополнительно включать во внешнюю координационную сферу лиганды с образованием неустойчивых комплексов со структурой искаженного тетраэдра [230].

Способность  $Al(acac)_3$  и  $Ni(acac)_2$  к внешнесферной координации слабее [231], что проявляется в близости времени удерживания сорбатов, несмотря на существенное различие электронной конфигурации ионов данных металлов. Следует отметить, что для сорбентов с  $Ni(acac)_2$  и  $Cu(acac)_2$  селективность  $\sigma_r$  гомологического ряда, рассчитанная для *n*-алканов [201], является постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения. Для сорбента с  $Al(acac)_3$  коэффициент селективности существенно различается для гомологов, что сказывается на четкости разделения.

В качестве общей меры селективности полученных неподвижных фаз также использован коэффициент  $\sigma_n$ , определенный из расстояния между линиями логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов [201]. Для пары бензол/гипотетический *n*-алкан на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие значения:  $Al(acac)_3 - 1.70$ ;  $Cu(acac)_2 - 1.25$ ;  $Ni(acac)_2 - 1.64$ . Таким образом, при одинаковой эффективности колонок, сорбент с  $Al(acac)_3$  наиболее подходит для анализа групповой смеси *n*-алканов и ароматических соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением  $\sigma_n$ .

Оценку полярности полученных комбинированных НЖФ проводили по разности индексов удерживания Ковача по методике, предложенной Роршнайдером [204]. Условная хроматографическая полярность относительно пяти тестовых соединений позволяет характеризовать способность исследуемых фаз к проявлению донорно-акцепторных, ориентационных взаимодействий, а также к образованию водородной связи.

Изменение коэффициентов Роршнайдера, характеризующих полярность комбинированных НЖФ при различном содержании хелата приведены в таблице

3.10. Следует отметить, что представленные данные указывают на общую тенденцию увеличения суммарной полярности для хелатсодержащих фаз и возможности получения разнополярных неподвижных фаз.

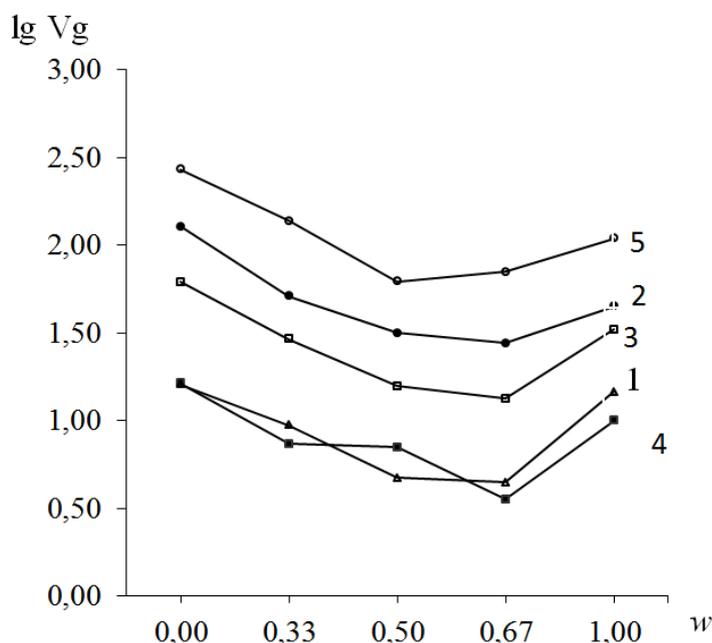
**Таблица 3.10 – Коэффициенты Роршнайдера относительно сквалана для бинарных фаз на ХроматонеNAW и суммарная хроматографическая полярность  $\Sigma\Delta$ , 100 °С.**

Фаза 20М	5%ПЭГ	Бензол	Этанол	МЭК	1-Нитро- пропан	Пиридин	$\Sigma\Delta$
–		2.22	4.47	2.95	4.10	3.90	17.64
+2,5%Ni(acac) <sub>2</sub>		2.85	5.52	3.36	4.96	4.38	21.07
+5%Ni(acac) <sub>2</sub>		2.60	4.71	2.83	4.38	4.74	19.26
+10%Ni(acac) <sub>2</sub>		2.04	4.69	2.62	4.48	5.02	18.85
+2,5%Fe(acac) <sub>3</sub>		2.98	5.45	3.87	5.15	3.95	21.40
+5%Fe(acac) <sub>3</sub>		3.04	5.63	4.10	4.88	4.22	21.87
+10%Fe(acac) <sub>3</sub>		3.31	5.98	4.44	5.07	4.57	23.37

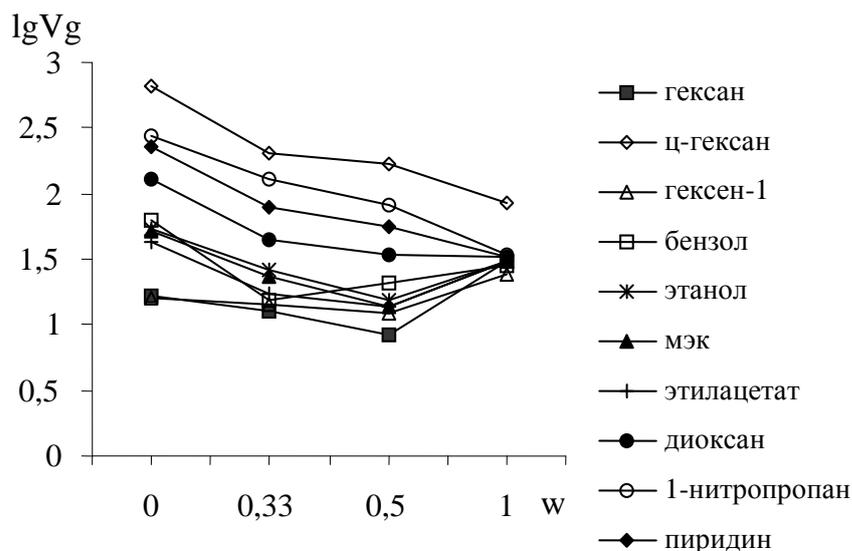
При этом некоторые из них (5 % ПЭГ 20М +2,5 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ 20М +5 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ 20М +10 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ 20М +5 % Fe(acac)<sub>3</sub>, 5%ПЭГ 20М +10%Fe(acac)<sub>3</sub>) можно отнести к высокополярным, остальные – к среднеполярным фазам. Представленные результаты по НЖФ с Me(acac)<sub>n</sub> показывают возрастание селективности разделения по сравнению с исходным ПЭГ за счет способности к специфическим взаимодействиям. Наиболее удерживаемыми из тестовых соединений являются этанол, 1-нитропропан и пиридин.

Поскольку, изменение условной хроматографической полярности  $\Sigma\Delta$ , для НЖФ имеет разнонаправленный характер, рассмотрены отдельно фазы, модифицированные Ni(acac)<sub>2</sub> и Fe(acac)<sub>3</sub>. Суммарная хроматографическая полярность фаз, содержащих Ni(acac)<sub>2</sub>, уменьшается с увеличением количества хелата. При этом наблюдается уменьшение коэффициентов Роршнайдера практически для всех тестовых соединений, за исключением пиридина. Это указывает на ослабление способности к проявлению специфических взаимодействий, моделируемых данными тестовыми соединениями. Причиной

является взаимодействие между собой компонентов неподвижной фазы, приводящее к координации атомом металла кислорода в ПЭГ, в результате чего снижается активность сорбционных центров ацетилацетоната и уменьшается число доступных центров в полимере. В силу координационной насыщенности атома  $Fe^{3+}$  в ацетилацетонате на первый план выступают электронодонорные свойства атомов кислорода лиганда. Кроме того, с увеличением количества  $Fe(acac)_3$  способность к проявлению специфических взаимодействий не уменьшается, как в случае с  $Ni(acac)_2$ . Это также является следствием координационной насыщенности  $Fe(acac)_3$  и сниженной способности к взаимодействию с ПЭГ. Помимо этого, наличие трех объемных лигандов в комплексе  $Fe(acac)_3$  может вызывать стерические затруднения для взаимодействия  $Fe(acac)_3$  – ПЭГ. Логарифмические зависимости удельного удерживаемого объема от содержания  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$  в составе комбинированных неподвижных фаз с ПЭГ 20М для тестовых соединений при 120 °С, представлены на рисунках 3.6 и 3.7. Влияние количества хелата на хроматографические свойства исследуемых фаз определяет оптимальное соотношение компонентов для разделения различных типов соединений.



**Рисунок 3.6 – Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема некоторых соединений от количества  $Ni(acac)_2$  в составе комбинированной неподвижной фазы с ПЭГ 20М при 120 °С: 1 – гексан; 2 – гексен-1; 3 – бензол; 4 – бутанон-2; 5 – нитропропан.**



**Рисунок 3.7 – Зависимость логарифма относительного удерживаемого объема некоторых соединений от количества  $Fe(acac)_3$  в составе комбинированной неподвижной фазы с ПЭГ 20М при 120 °С.**

Общей закономерностью является уменьшение  $V_g$  при увеличении содержания  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$ , причем наиболее существенные изменения удельных удерживаемых объемов наблюдается для фаз с 2,5 % хелата. Это связано с возникновением новой структуры, где хелат металла в большей или меньшей степени координирован в ПЭГ с образованием ассоциатов. Соответственно, фазовые характеристики структуры отличаются от параметров исходного ПЭГ и от индивидуальных  $Me(acac)_n$ . Очевидно, что удерживание сорбатов на смешанных НЖФ имеет сложный характер, обусловленный распределением в комбинированной фазе молекул ПЭГ и  $Me(acac)_n$ , степенью их взаимодействия друг с другом. Немаловажно распределение активных центров на поверхности НЖФ, поскольку процессу растворения соединений, склонных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, предшествует адсорбция на соответствующих центрах поверхности.

Приведенные в таблицах 3.11 и 3.12 величины относительного времени удерживания позволяют получить сравнительную характеристику разделяющей способности полученных фаз по отношению к различным классам органических соединений (рисунок 3.8). Алканы элюируются с большим интервалом на фазах

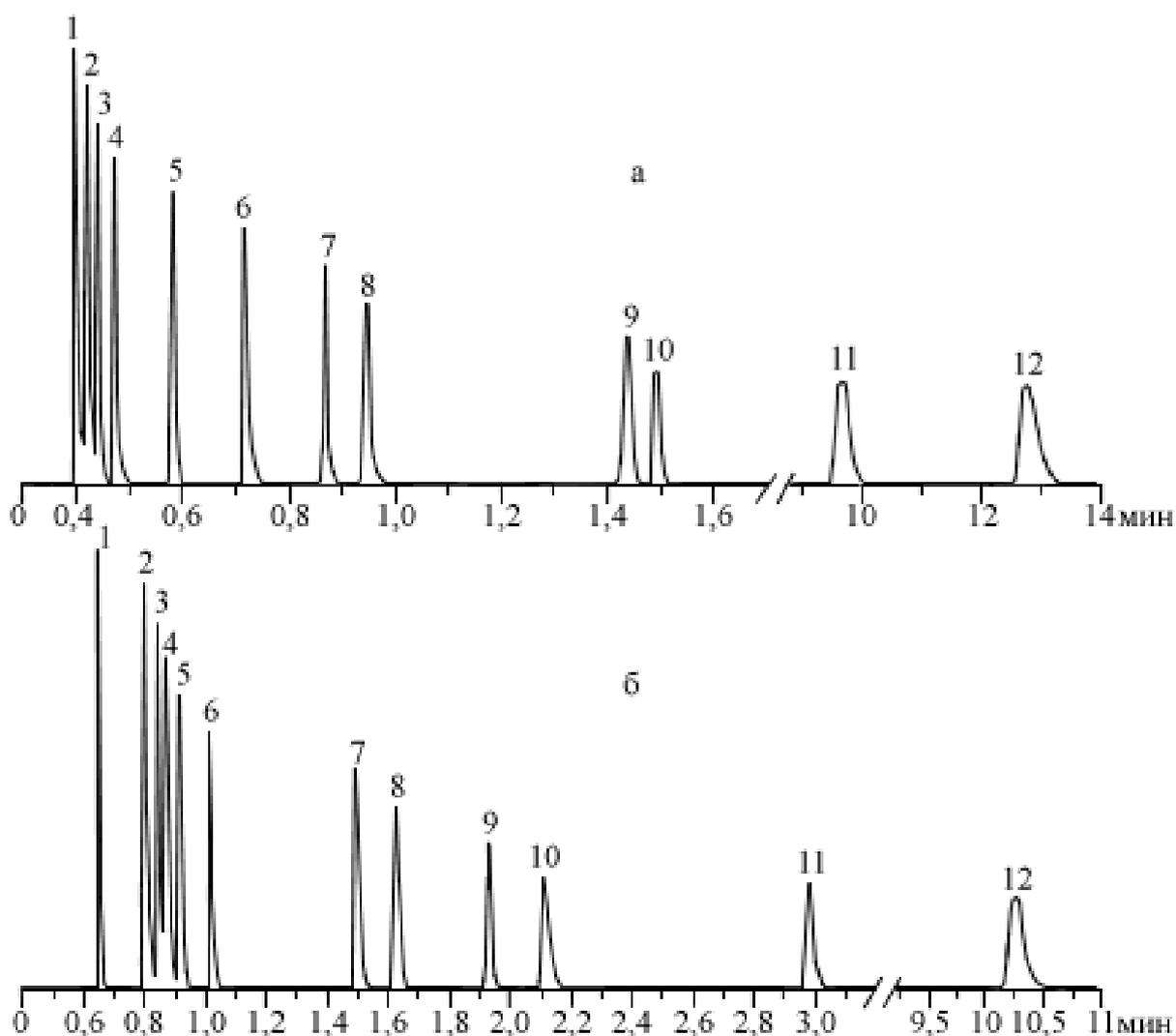
с 2,5 % и 10 %  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , что характерно и для представителей других гомологических рядов. Для НЖФ с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  интервал элюирования соседних членов гомологических рядов предельных, этиленовых и ароматических углеводородов, спиртов и эфиров увеличивается пропорционально количеству хелата. Разделяющая способность НЖФ с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ниже, чем с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , по отношению ко всем представленным классам соединений. Характер изменения селективности разделения компонентов внутри гомологического ряда для исследуемых фаз, оцененный при помощи коэффициента селективности, полностью соответствует приведенному выше анализу относительных времен удерживания.

**Таблица 3.11. Коэффициент селективности ( $\sigma_r$ ) органических соединений при 150 °С на Хроматоне NAW + ПЭГ с различным содержанием  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .**

Вещество	-	2.5%Ni(acac) <sub>2</sub>	5%Ni(acac) <sub>2</sub>	10%Ni(acac) <sub>2</sub>
<i>n</i> -Пентан	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>n</i> -Гексан	1.33	1.67	1.70	1.49
<i>n</i> -Гептан	1.35			
<i>n</i> -Октан	1.43	1.40	1.22	1.60
Изооктан	1.75	1.67	1.35	1.27
<i>n</i> -Нонан	1.30	1.29	1.21	1.65
<i>n</i> -Декан	1.33	1.36	1.33	1.60
Бензол	1.00	1.00	1.00	1.00
Толуол	1.92	1.67	1.71	2.00
Метанол	1.00	1.00	1.00	1.00
Этанол	1.00	1.05	0.75	0.70
Пропанол-1	1.50	1.64	1.59	2.00
Бутанол-1	1.87	1.45	1.46	1.36
<i>Втор</i> -Бутанол	-	-	-	-
<i>Трет</i> -Бутанол	-	-	-	-
Гексанол-1	-	-	-	-
Ацетон	1.00	1.00	1.00	1.00
Бутанон-2	1.10	1.17	1.61	1.34
Этилацетат	-	-	-	-
Бутилацетат	-	-	-	-

**Таблица 3.12. Коэффициент селективности ( $\sigma_T$ ) органических соединений при 150 °С на Хроматоне NAW + ПЭГ с различным содержанием Fe(acac)<sub>3</sub>.**

Вещество	-	2.5% Fe(acac) <sub>3</sub>	5% Fe(acac) <sub>3</sub>	10% Fe(acac) <sub>3</sub>
<i>n</i> -Пентан	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>n</i> -Гексан	1.33	1.59	2.50	1.10
<i>n</i> -Гептан	1.75	1.13	1.20	1.16
<i>n</i> -Октан	1.43	1.11	1.17	1.12
Изооктан	-	-	-	-
<i>n</i> -Нонан	1.30	1.02	1.43	1.10
<i>n</i> -Декан	1.23	1.08	1.10	1.02
<i>n</i> -Тридекан	-	-	-	-
Циклогексан	-	-	-	-
Гексен-1	-	1.00	1.00	1.00
Гептен-1	-	1.59	2.00	2.61
Октен-1	-	1.25	1.60	1.64
Бензол	1.00	1.00	1.00	1.00
Толуол	1.92	1.18	1.20	1.12
<i>m</i> -Ксилол	-	1.61	1.67	1.07
Псевдокумол	-	1.67	1.50	1.10
Метанол	1.00	1.00	1.00	1.00
Этанол	1.00	1.00	1.00	1.01
Пропанол-1	1.50	1.50	1.00	1.04
Изопропанол	-	-	-	-
Бутанол-1	1.87	1.33	1.80	1.07
<i>Втор</i> -Бутанол	-	-	-	-
<i>Трет</i> -Бутанол	-	-	-	-
Изоамиловый	-	-	-	-
Гексанол-1	-	-	-	-
Гептанол-1	-	1.63	1.88	1.31
Нонанол-1	-	-	-	1.23
Деканол-1	-	1.66	-	-
Ацетон	1.00	1.00	1.00	1.00
Бутанон-2	1.10	1.00	1.00	1.01
Этилацетат	-	-	-	-
Бутилацетат	-	-	-	-



**Рисунок 3.8 – Хроматограмма модельных смесей углеводородов (а) и кислородсодержащих соединений (б).**

а– смесь углеводородов на Хроматоне N с 5%ПЭГ и 5%Ni(acac)<sub>2</sub> при 80°С: 1– пентан; 2– гексен-1; 3– изооктан; 4– гексан; 5– гептан; 6– октан; 7– нонан; 8– бензол; 9– декан; 10– толуол; 11– тридекан; 12– циклогексан.

б– смесь кислородсодержащих соединений на Хроматоне N с 5%ПЭГ и 2,5%Ni(acac)<sub>2</sub> при 80°С: 1– ацетон; 2– *трет*-бутанол; 3– этилацетат; 4– метанол; 5– бутанон; 6– этанол; 7– *втор*-бутанол; 8– пропанол-1; 9– 1,4-диоксан; 10– бутилацетат; 11– бутанол-1; 12– гексанол-1.

Использование сорбентов на основе Хроматона с НЖФ ПЭГ с Me(acac)<sub>n</sub> имеет ряд особенностей. Поскольку НЖФ примерно до 90 °С находится в твердом состоянии, а по превышении данного температурного порога переходит в жидкое, удерживание сорбатов в разных интервалах температур будет определяться либо морфологией поверхности, либо ее способностью образовывать растворы с молекулами анализируемых веществ.

Проведена оценка влияния морфологии поверхности и состояния неподвижных фаз с  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$  на хроматографическое удерживание веществ. Соединения, склонные лишь к дисперсионным взаимодействиям, а это в первую очередь предельные углеводороды, сильнее удерживаются на сорбенте с более развитой поверхностью, т.е. на Хроматоне с  $Ni(acac)_2$ . На удерживание соединений, содержащих функциональные группы и способных к образованию водородных связей, донорно-акцепторным и другим взаимодействиям с адсорбционной поверхностью, величина последней не оказывает столь существенного влияния.

При повышении температуры происходит уменьшение коэффициента распределения (таблица 3.13), при этом, возрастает доля вещества в газовой фазе, а время удерживания, соответственно уменьшается.

**Таблица 3.13 – Относительное ( $n-C_6$ ) время удерживания ( $t_r$ ) и коэффициент селективности ( $\sigma_r$ ) соединений на Хроматоне NAW +5%ПЭГ + 5%  $Ni(acac)_2$  при разных температурах ( $^{\circ}C$ )**

Вещество	60		80		100		120		150	
	$t_r$	$\sigma_r$								
Гексен-1	0.59	-	0.61	-	0.63	-	0.67	-	0.82	-
Бензол	5.18	1.00	3.82	1.00	3.03	1.00	2.22	1.00	2.00	1.00
Толуол	10.18	1.97	6.96	1.82	5.46	1.80	4.15	1.87	3.41	1.71
Метанол	2.71	1.00	2.75	1.00	2.51	1.00	2.31	1.00	2.35	1.00
Этанол	3.53	1.30	3.04	1.11	2.51	1.00	2.00	0.86	1.76	0.75
Пропанол-1	7.29	2.07	6.18	2.03	4.46	1.77	3.44	1.72	2.82	1.60
Бутанол-1	22.18	3.04	12.75	2.06	8.57	1.92	6.59	1.91	4.12	1.46
<i>втор-</i> Бутанол	7.29	-	5.20	-	3.54	-	2.61	-	2.35	-
<i>трет-</i> Бутанол	2.44	-	2.20	-	1.97	-	1.63	-	1.53	-
Гексанол-1	-	-	54.41	-	29.86	-	17.78	-	10.94	-
Ацетон	1.76	1.00	1.49	1.00	1.37	1.00	1.26	1.00	1.24	1.00
Бутанон-2	2.71	1.53	2.75	1.84	2.17	1.58	1.93	1.53	2.00	1.62
Этилацетат	2.12	-	2.16	-	2.00	-	1.70	-	1.76	-
Бутилацетат	10.18	-	8.33	-	6.06	-	4.48	-	3.53	-
Диоксан-1.4	10.88	-	7.35	-	7.17	-	4.44	-	3.88	-
Нитропропан	23.41	-	18.63	-	12.57	-	8.74	-	6.47	-
Пиридин	30.18	-	26.27	-	19.57	-	13.89	-	8.71	-

В результате наблюдается ухудшение разделения, поскольку, существенно снижается вклад неподвижной фазы в данный процесс. На это указывают соответствующие значения относительного времени удерживания и коэффициента селективности для представителей различных классов органических соединений. Анализ экспериментальных данных показывает, что непосредственного влияния на коэффициент селективности НЖФ, температура оказывает существенное воздействие и на коэффициент диффузии [31, 33]. Повышение температуры приводит к значительному увеличению  $\sigma_r$  и, следовательно, увеличивает скорость массообмена, что приводит к повышению эффективности разделения хроматографической колонки.

### 3.5. Хелатсодержащие фазы на основе полиметилсилоксана

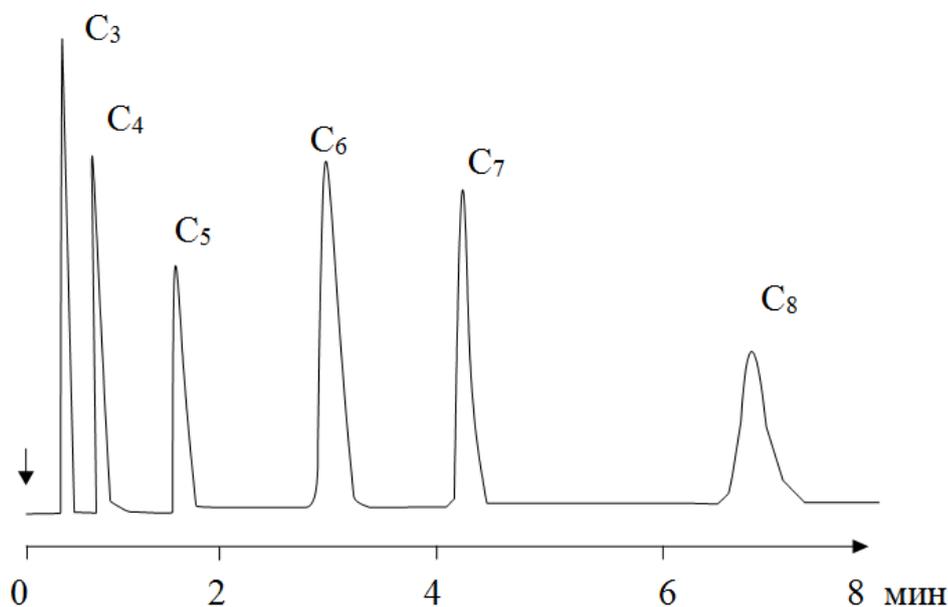
Показана возможность применения хелатов металлов, на примере  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , в смеси с метилсилоксановыми НЖФ. После стандартных процедур подготовки колонок их подвергают дополнительной обработке, при которой происходит сшивка молекул неподвижной фазы, что приводит к изменению полярности и эффективности колонок, а также к улучшению эксплуатационных характеристик (рисунок 3.9). В таблице 3.14 представлены данные по индексам удерживания для некоторых тестовых соединений Роршнайдера - Мак-Рейнольдса, позволяющие оценить полярность исходных и модифицированных неподвижных фаз.

**Таблица 3.14 – Индексы удерживания Ковача стандартных соединений при 120 °С ( $\Delta I = I_{\text{фаза, хелат}} - I_{\text{фаза}}$ )**

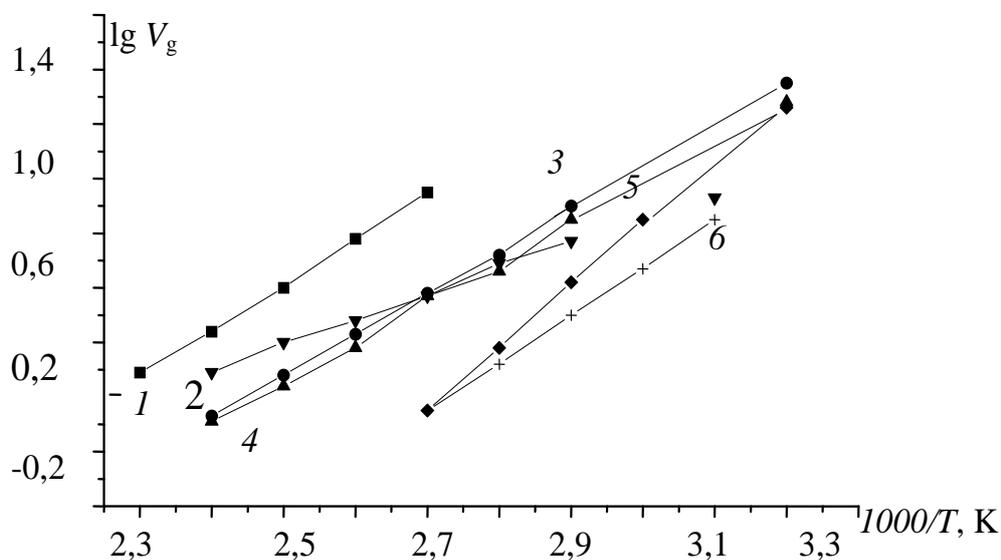
Неподвижная фаза	Индекс удерживания											
	Бензол		Бутанол		Нитрометан		Бутанон-2		Диоксан		Пиридин	
	<i>I</i>	$\Delta I$	<i>I</i>	$\Delta I$	<i>I</i>	$\Delta I$	<i>I</i>	$\Delta I$	<i>I</i>	$\Delta I$	<i>I</i>	$\Delta I$
SE-30	642	-	646	-	576	-	530	-	669	-	774	-
SE-30, $\text{Eu}(\text{acac})_3$ ,	669	+27	675	+29	592	+16	579	+49	702	+33	755	-19

Анализ полученных результатов свидетельствует о небольшом увеличении (за исключением пиридина) полярности хелатсодержащей метилсилоксановой фазы по сравнению с исходной как при термическом, так и

радиационной дополнительной обработке (рисунок 3.10). При этом наиболее существенный рост полярности наблюдается по отношению к спиртам и карбонильным соединениям.



**Рисунок 3.9** – Хроматограммы разделения алифатических спиртов  $C_3$ - $C_8$  на фазе SE-30, модифицированной  $Eu(acac)_3$  при  $t_{кол}=60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{исп}=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{дет}=130\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3.10** – Зависимость удельного объема удерживания от обратной температуры на фазе SE-30, модифицированной  $Eu(acac)_3$ : 1- толуол; 2 – нитропропан; 3- гептан; 4- гептен-1; 5 - бутанол-1; 6 – бутанон-2.

Бинарная неподвижная фаза на основе полиметилсилоксана (ПМС) и  $Ni(dmgl)_2$  в соотношении 1:1 обладает достаточно высокой разделительной способностью по отношению к углеводородам различных типов, алифатическим

спиртам в ряду гомологов  $C_1-C_5$  и к изомерным бутиловым спиртам (таблица 3.15). Причем селективность разделения обусловлена двумя основными причинами, алканы и *n*-спирты адсорбируются за счет электростатических взаимодействий на поверхностях раздела неподвижной жидкой фазы, в то время как для ароматических соединений свойственно  $\pi$ -комплексобразование с электронодефицитными частями комплексного соединения.

**Таблица 3.15. Относительное время удерживания ( $t_{r(отн)}$ ) и коэффициент емкости колонок ( $k$ ) для алифатических спиртов при 60 °С и углеводородов при 100 °С (*n* - гексан) на ПМС 100 (1), Ni(*dmgI*)<sub>2</sub>(2) и смешанной фазе ПМС 100 - Ni(*dmgI*)<sub>2</sub>(3), смесь 1:1 фазы колонок 1 и 2(4)**

Соединение	Хроматографическая колонка							
	1		2		3		4	
	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$	$t_{r(отн)}$	$k$
<i>n</i> -Пентан	0.75	0.42	1.00	0.90	0.77	1.02	0.84	0.75
<i>n</i> -Гексан	1.00	0.56	1.00	0.90	1.00	1.33	1.00	0.89
<i>n</i> -Гептан	1.70	0.95	1.00	0.90	1.92	2.55	1.94	1.73
<i>n</i> -Октан	2.78	1.56	1.00	0.90	3.67	4.88	3.29	2.93
<i>n</i> -Нонан	4.01	2.25	1.34	1.21	7.41	9.86	5.57	4.96
<i>n</i> -Декан	7.30	4.09	1.82	1.64	13.81	18.37	11.29	10.05
Гексен - 1	1.44	0.81	1.12	1.01	0.89	1.18	0.77	0.69
Гептен - 1	1.44	0.81	1.12	1.01	1.80	2.39	1.00	0.89
Октен - 1	1.44	0.81	1.12	1.01	3.14	4.18	2.14	1.90
Бензол	1.11	0.68	1.00	0.90	1.53	2.03	0.77	0.69
Толуол	1.11	0.68	1.00	0.90	17.4	23.14	1.90	1.69
<i>m</i> -Ксилол	2.33	1.30	1.00	0.90	21.4	28.46	3.51	3.12
Псевдокумол	3.82	2.14	1.00	0.90	-	-	6.28	5.59
Метанол	1.60	0.90	1.57	1.41	0.23	0.31	0.23	0.20
Этанол	1.60	0.90	1.57	1.41	1.07	1.42	1.00	1.60
Пропанол-1	2.03	1.14	2.14	1.93	2.62	3.48	2.33	2.07
Бутанол -1	4.10	2.30	2.71	2.44	6.61	8.79	6.07	5.40
Бутанол -2	1.61	0.90	1.86	1.67	4.44	5.91	3.00	2.67
Изобутанол	2.14	1.20	1.97	1.77	5.24	6.97	3.93	3.50
<i>Трет</i> -бутанол	1.61	0.90	0.71	0.64	2.21	2.94	2.07	1.84
Пентанол-1	10.02	5.61	5.12	4.61	14.21	18.90	13.72	12.21

Частично эта же причина, т.е. способность к комплексообразованию по донорно-акцепторному механизму имеет место и для спиртов, однако, в этом случае более существенным представляется влияние геометрии разделяемых молекул. Плоская структура Ni(*dmgI*)<sub>2</sub> способствует эффективной реализации

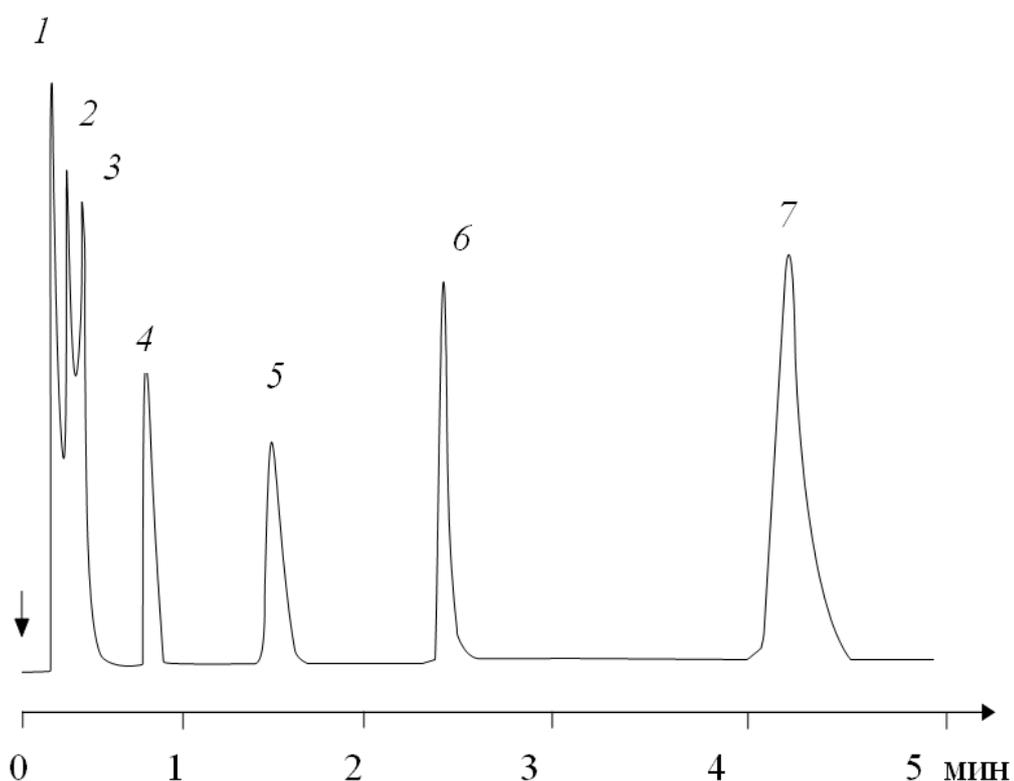
межмолекулярных нестойких связей с такими же плоскими молекулами. Наличие метильных групп, близких к донорным атомам лиганда, ориентированных под углом к общей плоскости препятствует этому процессу и сокращает время удерживания сорбатов, что подтверждается порядком элюирования изомерных бутиловых спиртов. Следует отметить также, что селективность разделения компонентов смеси в значительной мере зависит от способа приготовления хроматографической сорбенты. В частности, наилучшее разделение наблюдается для колонки с ПМС, модифицированной  $Ni(dmgl)_2$ , когда исходные компоненты НЖФ растворяли в одном растворителе (амиловый спирт) и наносили на поверхность твердого носителя одновременно. По-видимому, в данном случае структура, сформированная в растворе, сохраняется и становится менее объемной за счет постепенного испарения растворителя. Трехмерная геометрия способствует более полной реализации возможности донорно-акцепторных взаимодействий по сравнению с послойным нанесением.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что удерживание сорбатов на смешанной фазе не является простой комбинацией вкладов исходных фаз, описываемой уравнением Березкина [168], а имеет более сложный характер, обусловленный, по-видимому, специфическим межмолекулярным взаимодействием разделяемых соединений и раствора хелата в ПМС. Например, установлено, что введение в состав смешанной фазы внутрикомплексного соединения позволяет добиться селективного хроматографического разделения карбонильных соединений, ароматических аминов и их производных (рисунки 3.11, 3.12).

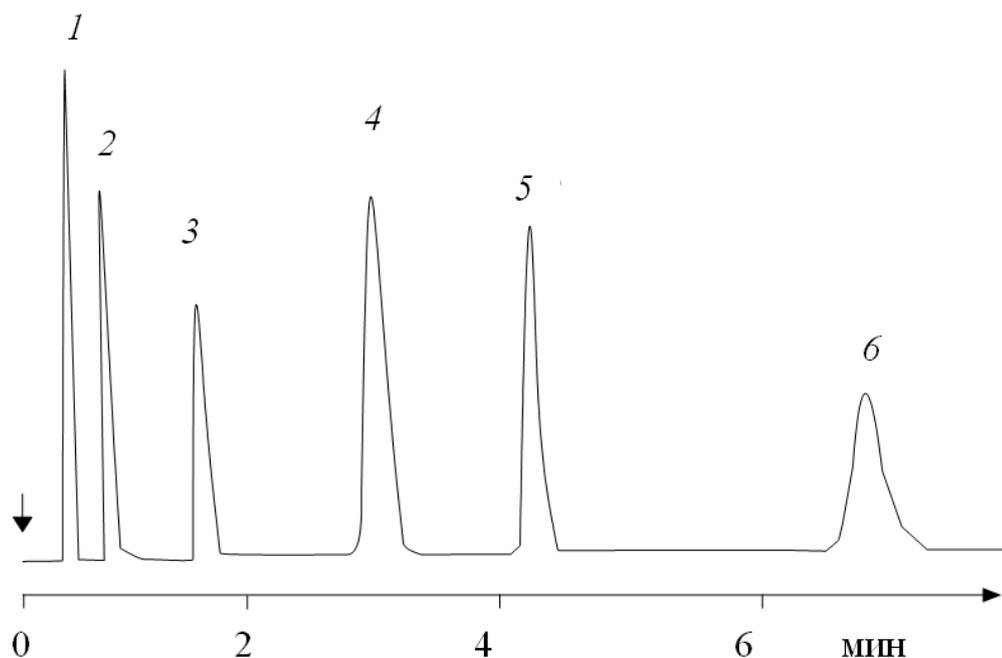
В частности, при практически полном разделении изомерных нитроанилинов, удается получить достаточно симметричные хроматографические пики (коэффициент асимметрии для *n*-нитроанилина составляет 0.90). Повышенная способность хелатсодержащей фазы к специфическим донорно-акцепторным взаимодействиям подтверждается значениями индексов удерживания для таких тестовых соединений Роршнайндера - Мак-Рейнольдса, как нитропропан-1, бутанол-1, пиридин и др. (таблица 3.16.).

**Таблица 3.16. Индексы удерживания стандартных соединений при 100 °С**

Неподвижная фаза	Сквалан	ПМС-100, $Ni(dmgl)_2$	$Ni(dmgl)_2$
Бензол	653	600	701
Бутанол-1	590	605	722
Пентанон-2	627	743	750
Нитропропан	652	695	700
Пиридин	699	734	812
Диоксан	654	710	734



**Рисунок 3.11 – Хроматограмма смеси азотсодержащих соединений на Хроматоне N с 5% ПМС-100и 5%  $Ni(dmgl)_2$  при 150°С: 1- анилин; 2- *N,N*-диметиланилин; 3- нитробензол; 4- *m*-толуидин; 5- *o*-нитроанилин; 6- *m*-нитроанилин; 7- *p*-нитроанилин.**



**Рисунок 3.12 – Хроматограмма смеси кетонов на колонке, заполненной Хроматоном N с 5% ПМС 100 и 5%  $Ni(dmgl)_2$ ; колонка в режиме программирования температуры от 60 до 150°C со скоростью 7,5 град/мин: 1- пропанон-2; 2- бутанон-2; 3- пентанон-2; 4- гексанон-2; 5- гептанон-2; 6- октанон-2.**

Подобным же образом добавка  $Eu(acac)_3$  влияет на полярность и разделяющую способность полиметилсилоксанов SE-30 и UCON LB-550X. Значения логарифмических индексов удерживания Ковача ряда тестовых соединений Мак-Рейнольдса относительно неполярной фазы SE-30 приведены в таблице 3.17.

**Таблица 3.17 – Индексы удерживания стандартных соединений для стационарных фаз, модифицированных  $Eu(acac)_3$**

Соединения	SE-30	SE-30, $Eu(acac)_3$	UCON 550X	LB- 550X, $Eu(acac)_3$
Бензол	679	690	788	684
Бутанол-1	643	658	863	765
Бутанон-2	589	616	707	625
Нитрометан	538	564	765	709
Пиридин	745	738	908	804
Диоксан	697	697	839	735

Следует отметить, что и в этом случае способ нанесения фазы влияет на хроматографические свойства сорбента. Одновременное нанесение компонентов фазы из общего растворителя позволяет добиться лучшего разделения по сравнению с последовательными стадиями модифицирования поверхности носителя. Полученные результаты свидетельствуют о некотором увеличении полярности хелатсодержащего ПМС (за исключением отношения к пиридину) к спиртам, карбонильным соединениям и нитроалканам, за счет вклада специфических межмолекулярных взаимодействий, обусловленных присутствием  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ . Для исходной неполярной SE-30 удержание сорбатов осуществляется, главным образом, за счет физической адсорбции на поверхностях разделов «газ – стационарная фаза» и «стационарная фаза – носитель». Введение хелата повысило полярность за счет межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий с сорбатами, что увеличило время элюирования за счет создания нестойких координационных связей.

В то же время введение  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  в состав полярной фазы ПМС UCON LB-550X приводит к значительному снижению полярности по всем тестовым веществам, что связано, по-видимому, с более глубоким взаимодействием между компонентами данной бинарной фазы. При модификации полярной UCON LB-550 X, основой удерживания на которой является абсорбция в объеме неподвижной жидкой фазы, молекулы  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  координируют вокруг себя полимерные цепи. Таким образом насыщается координационная сфера хелата и компенсируется полярность исходной фазы и уменьшение ее способности к донорно-акцепторным взаимодействиям, а также образованию водородной связи. Общий вклад хемосорбции в этом случае весьма низок, так как возможность специфического межмолекулярного взаимодействия проявляется только на границе раздела «газ – неподвижная жидкая фаза».

### **3.6. Хелатные сорбенты на основе полиметилметакрилата**

Использование в качестве основы сорбентов полимеров, наполненных соединениями металлов, представляют одну из наиболее быстро развивающихся областей современной хроматографии [232-236]. Однако содержание соединений металла в полимерной матрице всегда было незначительным

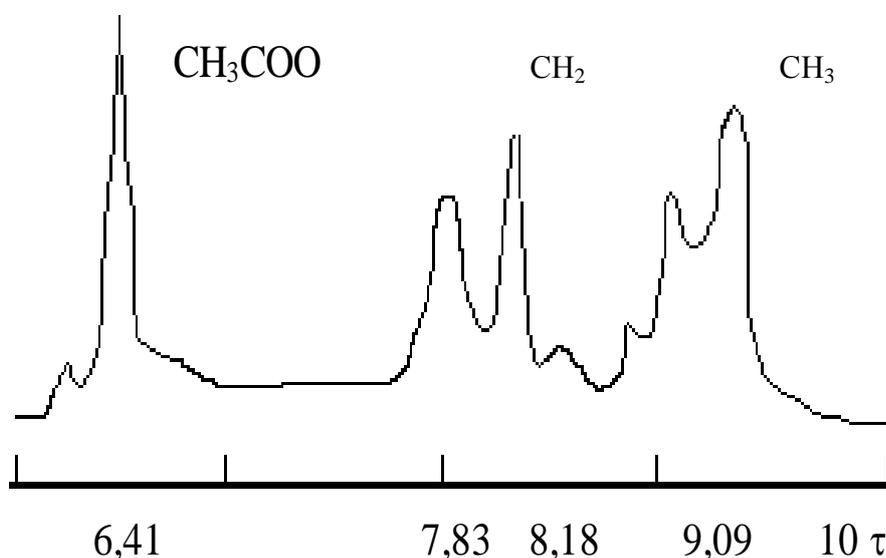
вследствие их низкой совместимости. В настоящее время представляется возможным получать высоконаполненные полимеры и применять их как сорбенты в газовой хроматографии. Изучены хроматографические свойства силикагеля с нанесенным на его поверхность полиметилметакрилатом (ПММА), содержащим трифторацетат меди  $\text{Cu}(\text{TФА})_2$  и  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Поскольку возможность получения полимеров, высоконаполненных ионами металлов на основе полиметилметакрилатной матрицы, показана недавно, и работ в области применения подобных перспективных материалов выполнено мало [237, 238], то исследование возможности их использования в качестве сорбентов является достаточно актуальным.

На хроматографические свойства данных сорбентов и прежде всего на их полярность влияют свойства полимерной матрицы и комплекса иона металла. Макрохелатная структура, образованная в результате их взаимодействия, обладает аддитивными свойствами с учитываемыми поправками на частичную компенсацию дефицита электронной плотности на атоме металла. ПММА, нанесенный на поверхность Силипора 075, взаимодействует с сорбатом по электронно-донорному механизму за счет карбоксильной группы. При этом полярность сорбента ко всем тестовым соединениям понижена по сравнению с исходным силикагелем. Исключением является бутанон-2, характеризующих электронодонорные соединения, для которых индексы удерживания в ряде случаев возрастают.

Использование ПММА модифицированного ионами металлов в качестве стационарной фазы ограничено диапазоном рабочих температур от 150 до 200 °С. В этом диапазоне разделение веществ происходит быстро и достаточно эффективно. Ниже указанной границы время анализа возрастает; при превышении температуры начинается термическое разложение фазы. Следует отметить повышенную верхнюю границу рабочей температуры фазы с  $\text{Cu}(\text{TФА})_2$  по сравнению с чистым ПММА или модифицированным  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Стабилизирующее влияние соединений  $\text{Cu}^{2+}$  на термодеструкцию сложных эфиров объясняется образованием устойчивых связей  $\text{Cu}^{2+}$  со сложноэфирной группой и взаимодействием радикалов с возникновением связи типа  $-\text{R}-\text{CO}-\text{Cu}-\text{O}-\text{R}'$ , что приводит к замедлению термического распада полимера. Кроме того,

при деструкции наполненной системы соединения  $\text{Cu}^{2+}$  могут играть роль ингибитора окисления.

Исследование зависимости электропроводящих свойств ПММА от температуры позволило установить, что для аморфного модифицированного ПММА, существует фазовый переход в области 60 – 70 °С. Эта температура низкая для синдиотактического полимера (115 °С) и несколько выше точки фазового перехода для изотактической структуры (45 °С). Аморфный полиметилметакрилат, использованный нами в работе, согласно результатам ПМР, обладает преимущественно изотактической структурой строения. Спектр показан на рисунке 3.13.

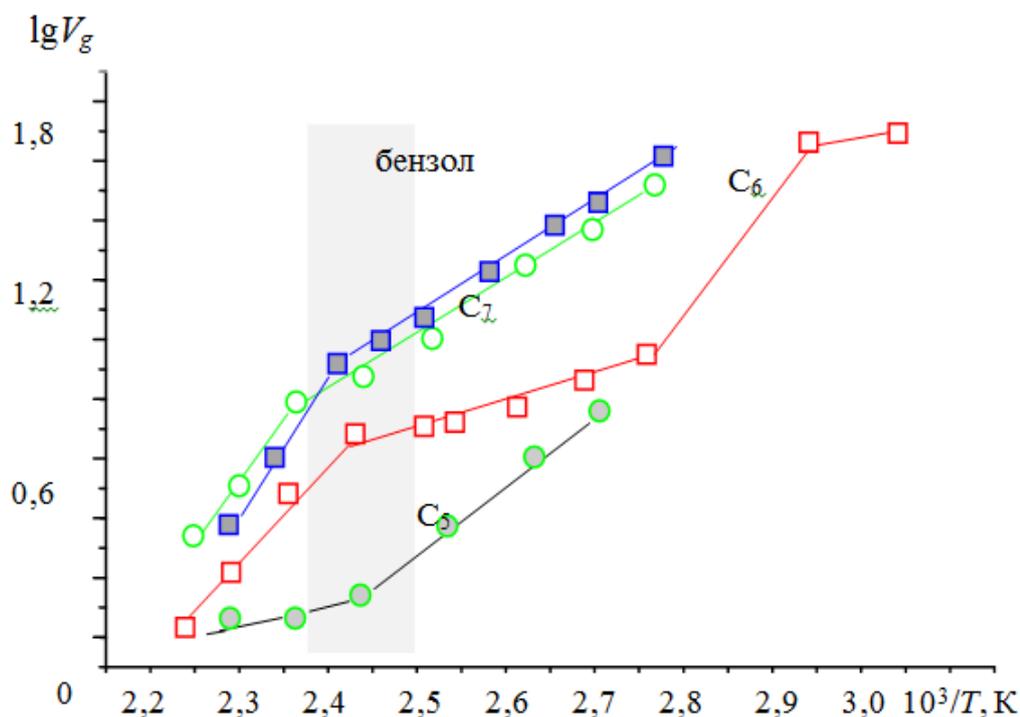


**Рисунок 3.13** – ПМР-спектр 2 % раствора исследуемого полиметилметакрилата в дейтерированном хлороформе при 120 °С.

Синглет в области метиленовых групп указывает на явное присутствие синдиотактических структур. Синдиотактические блоки начинают кристаллизоваться выше общей температуры стеклования полимера. Соответственно при варьировании температуры в области, близлежащей к 115 °С, происходит перестройка структуры полимерных звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. При этом процесс холодной кристаллизации не влияет на размер или тип надмолекулярных образований.

Блок-сополимерная изо- и синдио-структура модифицированного комплексами ПММА зависит от условий полимеризации и влияет на свойства

хроматографических сорбентов при использовании данного полимера в качестве стационарной фазы. Характеристики удерживания тестовых соединений и порядок их выхода из колонки зависят от фазового состояния НЖФ. На рисунке 3.14 показаны зависимости логарифма удельного удерживаемого объема некоторых из них от обратной температуры на примере *n*-алканов и бензола.



**Рисунок 3.14 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры (штриховкой показана область перегиба).**

Резкий излом графика для  $C_6$  в области 60–70 °С вызван фазовым переходом полимера из кристаллического в высокоэластичное состояние. При этом уменьшается роль адсорбционных процессов на поверхности сорбента и возрастает диффузия сорбата внутрь неподвижной жидкой фазы. Кроме того, для приведенных на рисунке 3.31 соединений наблюдается перегиб в области 110–130 °С. Этот перегиб характеризуется изменением угла наклона линейной зависимости и связан с процессом холодной кристаллизации. В указанной области, оставшиеся в кристаллическом состоянии синдиотактические участки ПММА переходят в высокоэластичное состояние, завершая тем самым фазовый переход. При дальнейшем повышении температуры хроматографические свойства сорбента сохраняют стабильность и не изменяются до 160 °С.

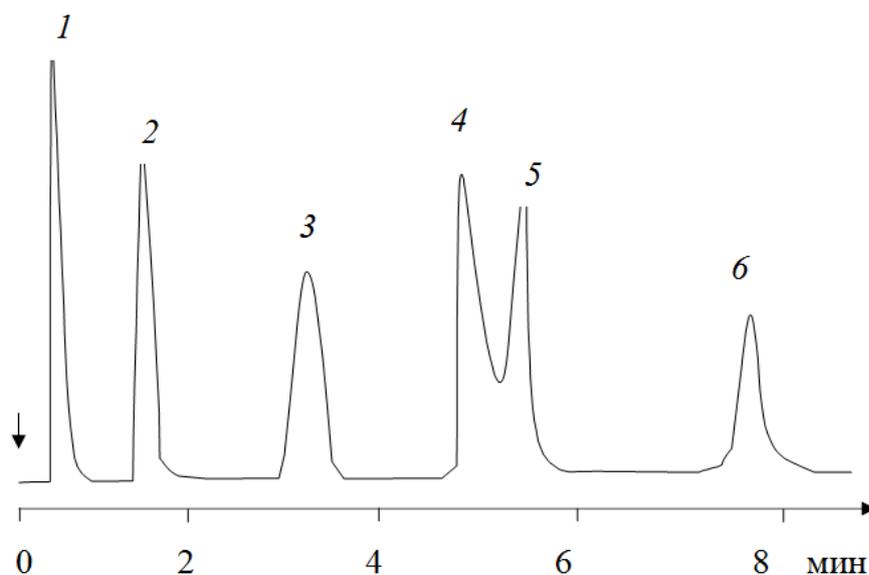
Изменение угла наклона линейных зависимостей соединений свидетельствует об инверсии выхода веществ в некоторых температурных интервалах. Из рисунка 3.14. по графикам бензола и *n*-гептана видно, что порядок их выхода из колонки меняется с повышением температуры. В таблице 3.18 представлены времена удерживания данных соединений относительно *n*-гексана при различных температурах.

Гептан выходит первым до 120 °С и вторым после 130 °С по отношению к бензолу, что является следствием изменения состояния структуры НЖФ. Следует отметить, что до 80 °С, то есть до фазового перехода ПММА в высокоэластичное состояние бензол не элюируется совсем.

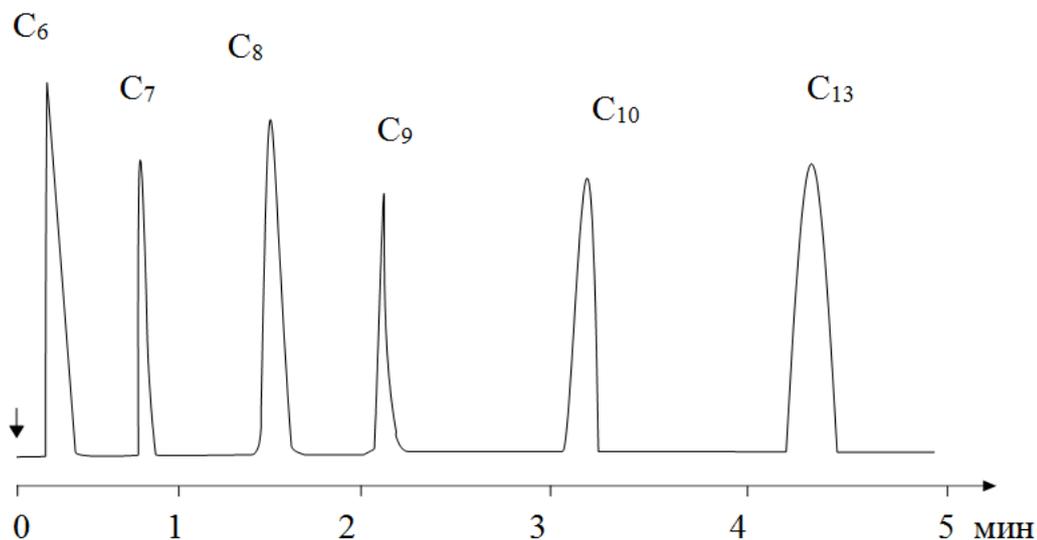
**Таблица 3.18 – Относительное время удерживания (*n*-гексан) для бензола и *n*-гептана на Силипоре 075, модифицированном 5% (ПММА+Cu<sup>2+</sup>)**

Вещество	Температура, °С								
	80	90	100	110	120	130	140	150	160
Бензол	2.0	2.3	2.3	2.1	1.6	1.1	1.2	1.3	1.4
<i>n</i> -Гептан	2.0	2.1	2.1	1.6	1.4	1.3	1.4	1.7	1.6

Таким образом, излом на графиках  $\lg V_g - 1/T$  К, связанный с завершением фазового перехода синдиотактических блоков в высокоэластичное состояние следует учитывать при применении модифицированного ПММА в качестве стационарной фазы, поскольку этот переход может существенно изменять хроматографические характеристики удерживания соединений вплоть до появления инверсии выхода веществ. На рисунках 3.15 и 3.16 приведены хроматограммы разделения смеси ароматических соединений на колонках с предложенными сорбентами.



**Рисунок 3.15 – Хроматограмма ароматических веществ на Силипоре 075, модифицированном 5% ПММА- $\text{Cu}(\text{TFA})_2$  при 150 °С: 1- бензол; 2- толуол; 3- *m*-ксилол; 4- псевдокумол; 5- мезитилен; 6- тетралин.**



**Рисунок 3.16 – Хроматограмма *n*-алканов при 150 °С на Силипоре 075, модифицированном 5% ПММА.**

Таким образом, излом на графиках  $\lg V_g - 1/T$  К, связанный с завершением фазового перехода синдиотактических блоков в высокоэластичное состояние следует учитывать при применении модифицированного ПММА в качестве стационарной фазы, поскольку этот переход может существенно изменять хроматографические характеристики удерживания соединений вплоть до появления инверсии выхода веществ.

### 3.7. Влияние количества хелата на формирование бинарной фазы

Избирательность НЖФ по отношению к разделяемым веществам определяется неспецифическими и специфическими силами взаимодействия, возникающими между молекулами растворенного компонента и молекулами НЖФ. Вклад сил межмолекулярного взаимодействия сорбат – неподвижная жидкость в общую энергию сорбции зависит от полярности фазы. Оценку полярности полученных комбинированных НЖФ проводили по разности индексов удерживания Ковача по методике, предложенной Роршнайдером [202]. Условная хроматографическая полярность относительно пяти тестовых соединений позволяет характеризовать способность исследуемых фаз к проявлению донорно-акцепторных, ориентационных взаимодействий, а также к образованию водородной связи.

Изменение полярности комбинированных НЖФ в зависимости от количества хелата, включенного в их состав, можно проследить по значениям соответствующих коэффициентов Роршайдера, которые приведены в таблице 3.19.

**Таблица 3.19. Коэффициенты Роршайдера относительно сквалана и суммарная хроматографическая полярность  $\sum \Delta I$  бинарных фаз и слоев на Хроматоне NAW при 100 °С**

Сорбент, 5 % ПЭГ	Бензол	Эта- нол	Бута- нон-2	Нитро- пропан	Пиридин	$\sum \Delta I$
-	2.22	4.47	2.95	4.10	3.90	17.64
+2,5 % Ni(acac) <sub>2</sub>	2.85	5.52	3.36	4.96	4.38	21.07
+5% Ni(acac) <sub>2</sub>	2.60	4.71	2.83	4.38	4.74	19.26
+10% Ni(acac) <sub>2</sub>	2.04	4.69	2.62	4.48	5.02	18.85
+2,5% Fe(acac) <sub>3</sub>	2.98	5.45	3.87	5.15	3.95	21.40
+ 5 % Fe(acac) <sub>3</sub>	3.04	5.63	4.10	4.88	4.22	21.87

Следует отметить, что представленные данные указывают на общую тенденцию увеличения суммарной полярности для хелатсодержащих фаз и возможности получения разнополярных НЖФ. При этом некоторые из них (5 % ПЭГ + 2,5 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ + 5 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ + 10 % Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 % ПЭГ + 5 % Fe(acac)<sub>3</sub>) являются уникальными по соотношению эффективности и селективности разделения нуклеофильных органических веществ.

Представленные результаты указывают на повышенную, относительно исходного ПЭГ, способность хелатсодержащих НЖФ к специфическим взаимодействиям.

Изменение хроматографической полярности ( $\Sigma\Delta I$ ) для НЖФ с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  имеет разнонаправленный характер. Суммарная хроматографическая полярность НЖФ с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  уменьшается с увеличением количества хелата, при этом наблюдается уменьшение коэффициентов Роршнайдера практически для всех тестовых соединений, за исключением пиридина. Это указывает на ослабление способности к проявлению специфических взаимодействий, моделируемых использованными тестовыми соединениями. Данная особенность объясняется более равномерным распределением по поверхности носителя при малом содержании  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (2,5%), что приводит к возрастанию вклада активных центров комплекса в удерживание анализируемых соединений.

Величины дифференциальной молярной свободной энергии растворения ( $\Delta G$ ) для тестовых соединений также позволяют оценить способность полученных НЖФ к различным видам межмолекулярных взаимодействий (таблица 3.20). Как и следовало ожидать, все рассматриваемые фазы наименее склонны к проявлению дисперсионных взаимодействий, на что указывают низкие значения  $\Delta G_{\text{CH}_2}$ . Близость значений  $\Delta G_{\text{CH}_2}$  и  $\Delta G$  для представителей предельных и этиленовых углеводородов, позволяет предположить, что удерживание последних осуществляется преимущественно за счет дисперсионных сил.

Снижение значений  $\Delta G$  при модифицировании полимера хелатом характерно для ряда соединений, включающих бензол, этанол, бутанон-2, этилацетат. Высокие значения  $\Delta G$  для 1-нитропропана и пиридина указывают на преобладание межмолекулярных взаимодействий с электроноакцепторными и электронодонорными сорбатами. При последовательном увеличении количества хелата в составе комбинированной НЖФ наблюдается уменьшение соответствующих значений  $\Delta G$  для всех тестовых соединений, что в свою очередь указывает на снижение полярности.

**Таблица 3.20. Дифференциальная молярная свободная энергия растворения ( $\Delta G$ , кДж/моль) органических веществ в бинарной фазе 5 % ПЭГ и  $Me(acac)_n$  на Хроматоне NAW при 100 °С**

Вещество	ПЭГ	$Ni(acac)_2$			$Fe(acac)_3$		
		2,5%	5%	10 %	2,5%	5%	10 %
Гексан	10.4	8.8	8.7	6.5	9.4	8.2	7.9
Циклогексан	23.3	20.8	19.7	19.4	18.6	18.7	18.8
Гексен-1	10.4	9.1	7.2	7.5	9.4	8.9	8.0
Бензол	15.3	13.4	12.1	11.5	12.7	11.0	10.2
Этанол	14.5	13.1	11.5	11.5	12.4	10.9	10.2
Бутанон-2	14.4	12.4	11.0	11.4	12.2	10.7	10.0
Этилацетат	14.2	11.9	10.7	11.0	12.0	10.9	10.1
1,4-Диоксан	17.5	15.2	14.8	14.1	14.5	13.2	13.0
1-Нитропропан	20.1	18.2	16.5	16.6	17.5	15.7	13.5
Пиридин	19.5	18.0	17.9	17.9	16.2	15.3	14.8
$CH_2$	1.5	1.5	1.3	1.6	1.0	0.9	0.9

Уменьшение  $V_g$  удерживания сорбатов при увеличении содержания  $Me(acac)_n$  на комбинированных НЖФ обусловлено распределением в комбинированной фазе молекул ПЭГ и хелатных комплексов, степенью их взаимодействия друг с другом, поскольку процессу растворения сорбатов, склонных к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, предшествует адсорбция на соответствующих центрах поверхности.

Влияние количества хелата на разделяющую способность НЖФ при анализе сложных смесей органических соединений оценивали по графическим зависимостям  $lgV_g - T_{кип}$  представителей различных гомологических рядов (рисунок 3.17 – 3.20). Полученные результаты указывают на эффективность хелатсодержащих фаз при групповом анализе смесей предельных, непредельных, ароматических углеводородов (рисунок 3.17, а). При этом наиболее полное разделение смеси кислородсодержащих соединений наблюдается на фазах с 2,5 %  $Ni(acac)_2$  (рисунок 3.20, б).

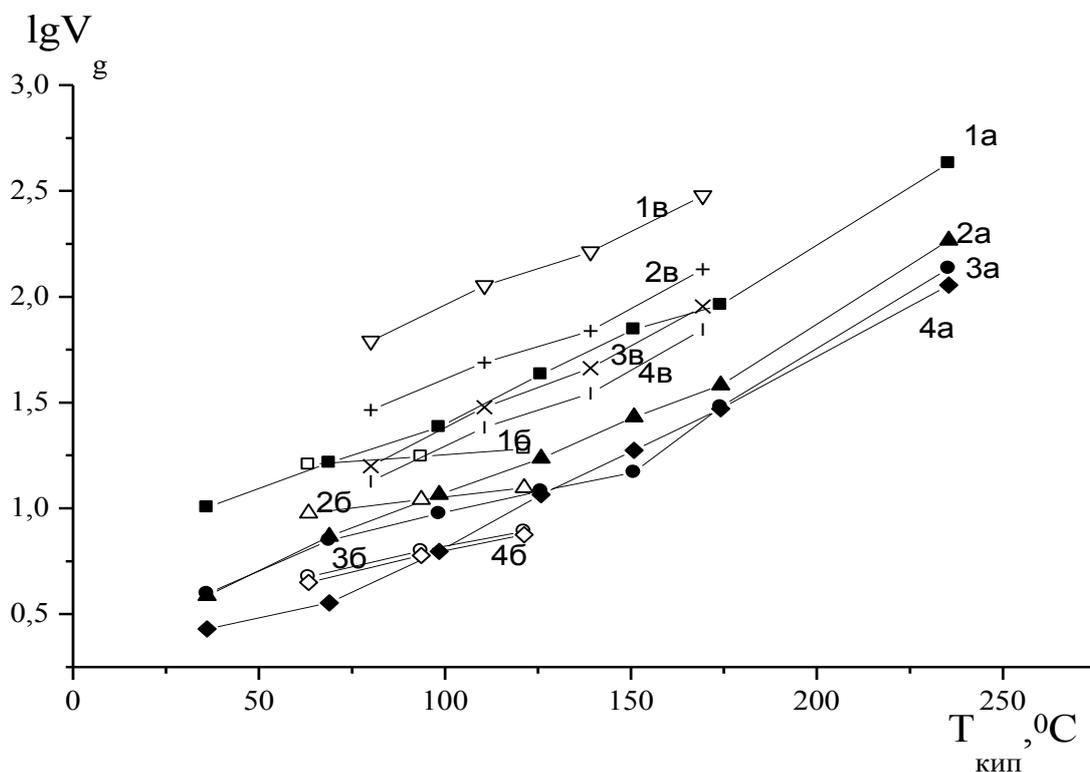


Рисунок 3.17. – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема алканов, алкенов и алкилбензолов на фазах с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ : 1 – ПЭГ-20М; 2 – 2,5% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 3 – 5% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 4 – 10% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 1а – 4а – алканы  $\text{C}_5 - \text{C}_{13}$ ; 1б – 4б – алкены  $\text{C}_6 - \text{C}_8$ ; 1в – 4в – алкилбензолы: бензол, толуол; м-ксилол, псевдокумол.

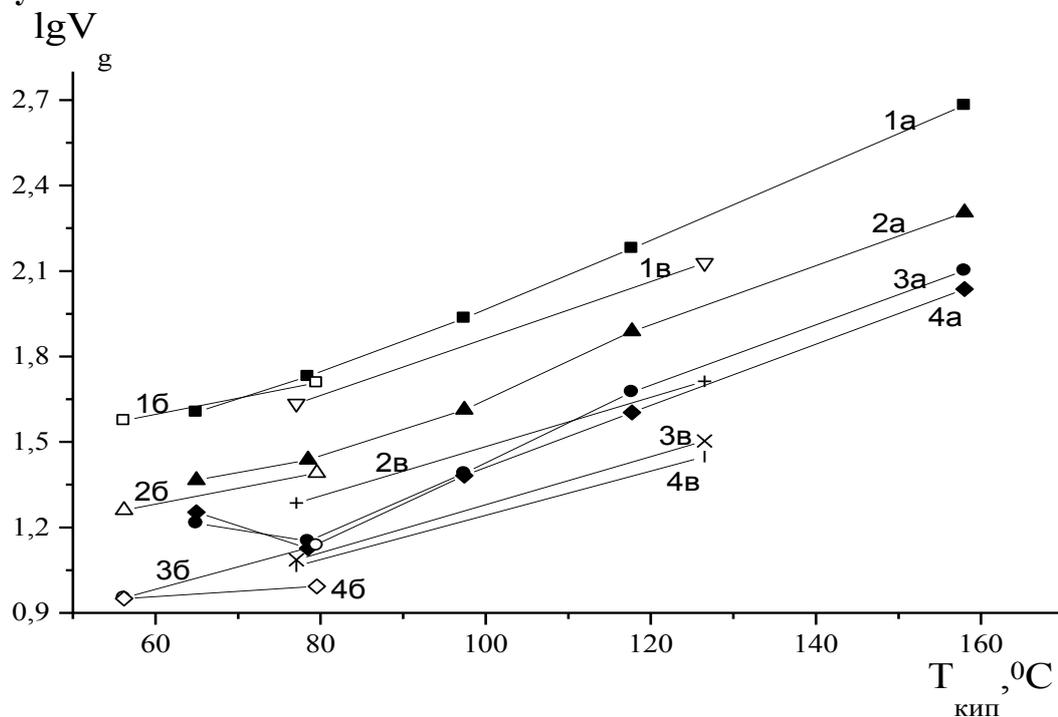


Рисунок 3.18 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема спиртов, кетонов и эфиров уксусной кислоты на фазах с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ : 1 – ПЭГ-20М; 2 – 2,5% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 3 – 5% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 4 – 10% $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 1а – 4а – спирты  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ; 1б – 4б – кетоны  $\text{C}_3, \text{C}_4$ ; 1в – 4в – алкилацетаты: этилацетат, бутилацетат.

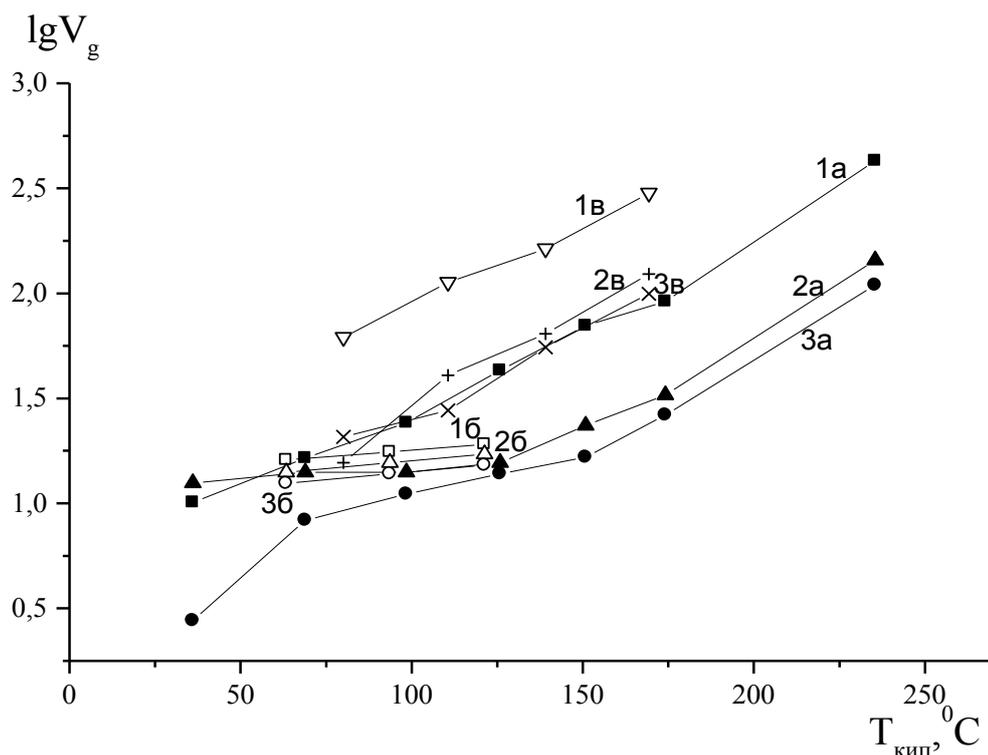


Рисунок 3.19 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема алканов, алкенов и алкилбензолов на фазах с  $Fe(acac)_3$ : 1 – ПЭГ-20М; 2 – 2,5%  $Fe(acac)_3$ ; 3 – 5%  $Fe(acac)_3$ ; 1а – 3а – алканы  $C_5 - C_{13}$ ; 1б – 3б – алкены  $C_6 - C_8$ ; 1в – 3в – алкилбензолы: бензол, толуол; м-ксилол, псевдокумол.

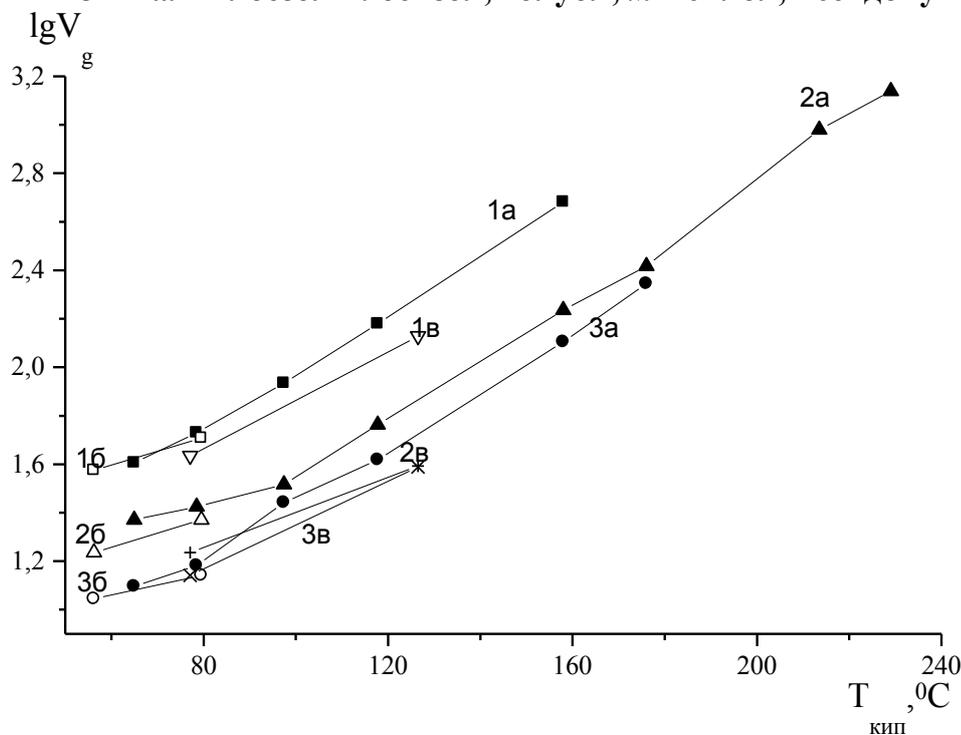


Рисунок 3.20 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема спиртов, кетонов и эфиров уксусной кислоты на фазах с  $Fe(acac)_3$ : 1 – ПЭГ-20М; 2 – 2,5%  $Fe(acac)_3$ ; 3 – 5%  $Fe(acac)_3$ . 1а – 3а – спирты  $C_1 - C_6$ ; 1б – 3б – кетоны  $C_3, C_4$ ; 1в – 3в – алкилацетаты: этилацетат, бутилацетат.

По эффективности полученные НЖФ превосходят исходный ПЭГ и, несмотря на то, что с увеличением доли хелата в составе НЖФ, эффективность несколько снижается, но остается более высокой чем для ПЭГ. Полученные результаты указывают на то, что при групповом анализе смесей предельных, непредельных, ароматических углеводородов наиболее эффективны НЖФ с содержанием по 5%  $Ni(acac)_2$  или  $Fe(acac)_3$ . Полное разделение смеси кислородсодержащих соединений наблюдается на фазах с 2,5 % хелата. Определены значения мольной энтальпии растворения ( $\Delta H_S$ ) соединений в НЖФ, а также теплоты адсорбции ( $Q_{st}$ ) сорбатов на их поверхности. Анализ приведенных в таблицах 3.21, 3.22 величин для комбинированных НЖФ с различным содержанием  $Ni(acac)_2$  позволяет оценить характер межмолекулярных взаимодействий и роль адсорбционных процессов в удерживании соединений.

**Таблица 3.21 – Мольная энтальпия растворения ( $\Delta H_S$ , кДж/моль) и теплота адсорбции ( $Q_{st}$ , кДж/моль) сорбатов для Хроматон NAW +5 % ПЭГ, содержащего различное количество  $Ni(acac)_2$**

Сорбат	Исходный, 0%		С, 2,5%		С, 5%		С, 10%	
	$\Delta H_S$	$Q_{st}$	$\Delta H_S$	$Q_{st}$	$\Delta H_S$	$Q_{st}$	$\Delta H_S$	$Q_{st}$
Гексен-1	19.6	2.7	13.7	2.0	11.9	1.8	21.9	3.0
Бензол	30.3	4.0	29.4	3.9	30.5	4.1	30.0	4.0
Толуол	29.9	4.0	31.0	4.1	31.3	4.2	28.8	3.9
Метанол	26.2	3.5	26.2	3.5	20.6	2.9	28.2	3.8
Этанол	28.3	3.8	29.7	4.0	28.4	3.8	33.1	4.4
Пропанол-1	34.0	4.5	33.7	4.5	31.0	4.1	32.0	4.2
Бутанол-1	35.4	4.7	36.7	4.8	37.3	4.9	39.9	5.2
<i>втор</i> -Бутанол	32.2	4.3	34.0	4.5	30.4	4.1	40.7	5.3
<i>трет</i> -Бутанол	26.2	3.5	18.5	2.6	25.9	3.5	28.4	3.8
Гексанол-1	42.1	5.5	42.4	5.5	45.5	5.9	47.3	6.1
Ацетон	38.9	5.1	18.6	2.6	22.0	3.0	24.1	3.3
Бутанон-2	36.1	4.7	22.8	3.1	21.4	3.0	20.6	2.9
Этилацетат	20.6	2.9	21.1	2.9	22.2	3.1	29.0	3.9
Бутилацетат	27.3	3.7	31.9	4.2	33.3	4.4	37.4	4.9
Диоксан-1,4	29.2	3.9	28.3	3.8	36.5	4.8	35.8	4.7
1-Нитропропан	32.3	4.3	30.7	4.1	36.6	4.8	34.3	4.5
Пиридин	29.9	4.0	35.0	4.6	40.4	5.2	42.9	5.6

**Таблица 3.22. Влияние количества хелата на эффективность колонки с Хроматон NAW +5 % ПЭГ, содержащего различное количество Ni(acac)<sub>2</sub>**

Сорбат	Исходный, 0%		С, 2,5%		С, 5%		С, 10%	
	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см
100 °С								
Гексан	62	1.95	385	0.31	339	0.35	89	1.35
Бензол	207	0.58	555	0.22	833	0.14	235	0.51
Этанол	151	0.79	430	0.30	450	0.27	272	0.44
Бутанон-2	147	0.82	555	0.22	780	0.15	227	0.53
Нитропропан	1780	0.07	712	0.10	624	0.19	826	0.15
Пиридин	1204	0.10	836	0.14	555	0.22	417	1.13
150 °С								
Гексан	71	1.68	382	0.31	248	0.48	178	0.67
Бензол	200	0.60	408	0.29	333	0.36	168	0.72
Этанол	82	1.47	292	0.41	217	0.55	89	1.35
Бутанон-2	139	0.87	555	0.22	435	0.28	168	0.72
Нитропропан	312	0.38	488	0.31	451	0.27	151	0.79
Пиридин	262	0.46	799	0.15	506	0.24	217	0.55

Отмечено, что на долю последних приходится 12–15 % от общего удерживания. Вклад адсорбционных процессов в удерживание конкретного соединения фазами с различным количеством хелата изменяется незначительно (в пределах 0–5%). Наибольшие значения  $\Delta H_S$  и  $Q_{st}$  принадлежат веществам, способным к проявлению специфических взаимодействий с неподвижной фазой. Как следует из данных табл. 8, по мере увеличения количества Ni(acac)<sub>2</sub> в составе фазы, последовательного изменения соответствующих значений  $\Delta H_S$  и  $Q_{st}$  не наблюдается. Можно отметить некоторые закономерности в удерживании соединений различной химической природы на фазах с содержанием хелата 2,5, 5 и 10%. Так, например, ароматические углеводороды наилучшим образом удерживаются фазой с 5% Ni(acac)<sub>2</sub>; спирты, алкилацетаты и пиридин, – фазой с 10% Ni(acac)<sub>2</sub>. Таким образом, представленные термодинамические величины достаточно хорошо согласуются с данными по полярности полученных фаз и указывают на преобладающую роль хемосорбции в процессе хроматографического удерживания и селективного разделения.

### 3.8. Влияние температуры разделения на свойства комбинированной НЖФ

Экспериментально оценена взаимосвязь между строением поверхности сорбентов (на примере фаз, модифицированных  $Ni(acac)_2$  и  $Fe(acac)_3$ ) и их хроматографическими свойствами. Соединения, склонные к дисперсионным взаимодействиям, в первую очередь предельные углеводороды и молекулы с длинными углеводородными радикалами, сильнее удерживаются на сорбенте с более развитой поверхностью, т.е. на фазе с  $Ni(acac)_2$ . Изменение температуры оказывает существенное влияние на данный процесс, поскольку с повышением температуры происходит уменьшение коэффициента распределения, что выражается в возрастании доли вещества в газовой фазе и снижении времени удерживания большинства соединений. В результате наблюдается ухудшение разделения, на что указывают соответствующие значения относительного времени удерживания и коэффициента селективности для представителей различных классов органических соединений (таблица 3.21).

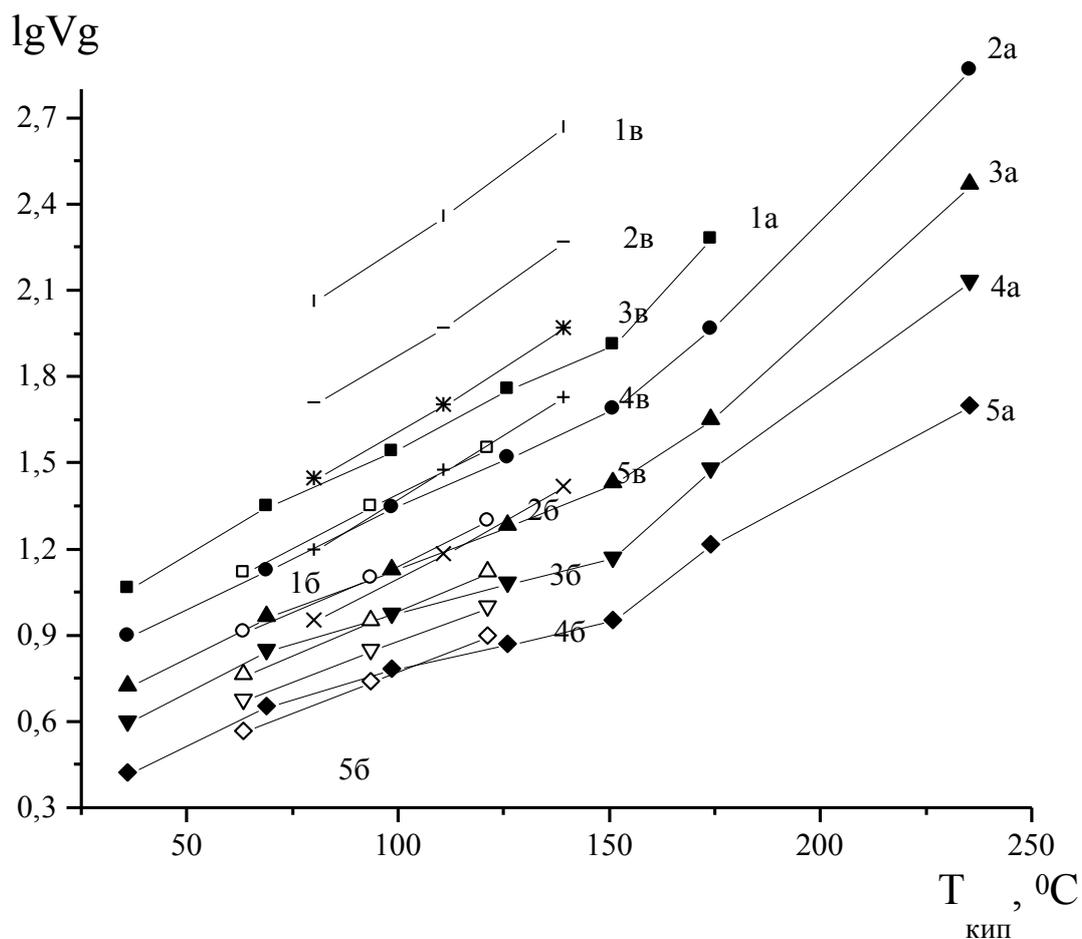
**Таблица 3.21. Влияние температуры на эффективность колонки**

Соединение	Температура, °С									
	60		80		100		120		150	
	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см	<i>n</i>	<i>H</i> , см
Хроматон NAW+5%ПЭГ+5% $Ni(acac)_2$										
Гексан	425	0.28	382	0.31	339	0.35	297	0.40	248	0.48
Бензол	1989	0.06	1022	0.12	833	0.14	488	0.25	333	0.36
Этанол	689	0.17	533	0.23	450	0.27	323	0.37	217	0.55
Бутанон-2	1174	0.10	885	0.14	780	0.15	571	0.21	435	0.28
1-Нитро-пропан	-	-	641	0.19	624	0.19	1368	0.09	451	0.27
Пиридин	1528	0.08	788	0.15	555	0.22	501	0.24	506	0.24
Хроматон NAW+5%ПЭГ+5% $Fe(acac)_3$										
Гексан	102	1.18	121	0.99	62	1.95	82	1.47	50	2.40
Бензол	967	0.13	583	0.21	207	0.58	153	0.79	78	1.54
Этанол	721	0.17	401	0.30	151	0.79	132	0.91	89	1.35
Бутанон-2	555	0.22	312	0.38	112	1.07	102	1.18	71	1.70
1-Нитро-пропан	1022	0.12	4351	0.03	1780	0.07	760	0.16	200	0.60
Пиридин	867	0.14	2371	0.05	1204	0.10	555	0.22	168	0.72

Удерживание соединений, содержащих функциональные группы, определяется способностью к образованию водородных связей, донорно-акцепторным и другим взаимодействиям с активными центрами сорбционной поверхности. Помимо непосредственного влияния на коэффициент распределения и селективность НЖФ, температура оказывает существенное воздействие и на коэффициент диффузии. Повышение температуры приводит к значительному увеличению коэффициентов диффузии, как в газовой, так и в жидкой фазе и, следовательно, увеличивает скорость массообмена, что приводит к уменьшению величины ВЭТТ.

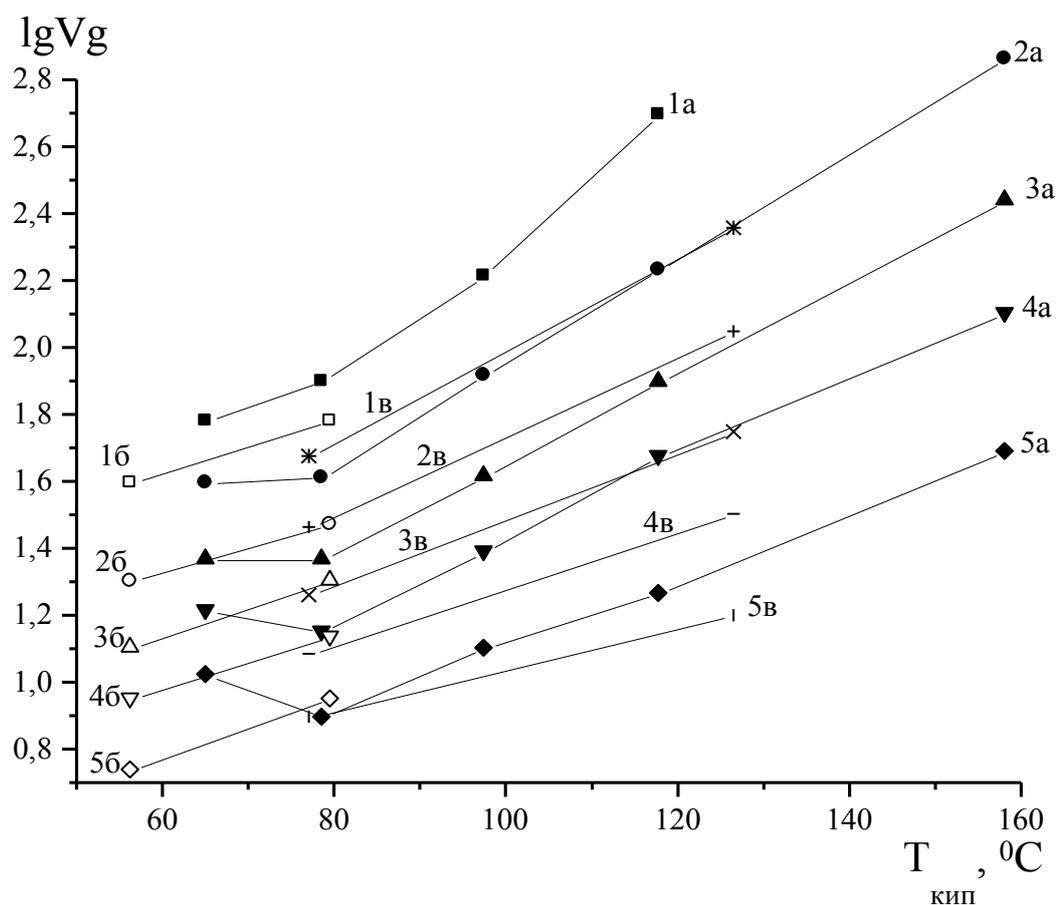
Поскольку эффективность хроматографической колонки возрастает с увеличением числа теоретических тарелок ( $n$ ) и уменьшением ВЭТТ ( $H$ ), представленные в таблице 3.21 результаты свидетельствуют о достаточно сложном характере влияния температуры на ВЭТТ, в частности о снижении эффективности при повышении температуры при фиксированной скорости газоносителя. Для диапазона скоростей элюирования до 30 см<sup>3</sup>/мин и количества неподвижной жидкой фазы 5-10 %, преобладающим фактором, определяющим уменьшение эффективности разделения при увеличении температуры, является молекулярная диффузия.

Как видно из графиков зависимости логарифма удельного удерживаемого объема веществ от их температур кипения (рисунки 3.21, 3.22) наилучшее разделение смесей углеводов и кислородсодержащих соединений достигается при низких температурах. Изменение температуры может повлиять на очередность выхода компонентов смеси из колонки. Как следует из графической зависимости на рисунке 3.22 при более высоких температурах метанол удерживается сильнее этанола, с понижением температуры разница в удерживании становится менее ощутимой (при 100 °С они выходят одновременно), и при 80 °С и ниже первым элюируется метанол. Это связано с эффектом снижения энергии комплексообразования этанола с хелатом и, как следствие, неустойчивостью внешнесферных комплексов при высоких температурах.



**Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от температуры кипения алканов, алкенов и алкилбензолов на Хроматоне NAW с 5% ПЭГ 20М и 5%Ni(acac)<sub>2</sub> при разных температурах: 1 – 60 °С; 2 – 80 °С; 3 – 100 °С; 4 – 120 °С; 5 – 150 °С; 1а – 5а – алканы C<sub>5</sub> – C<sub>13</sub>; 1б – 5б – алкены C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>; 1в – 5в – алкилбензолы: бензол, толуол, м-ксилол.**

Если ниже 100 °С этанол способен вступать во взаимодействие с ионом металла с образованием комплекса Ni(acac)<sub>2</sub>Et, то при повышении температуры определяющим фактором в удерживании является диффузия сорбата внутрь стационарной фазы. конкуренция этих процессов приводит к изменению порядка элюирования спиртов. Кроме того, известны случаи, когда модифицирующие комплексы образуют ассоциаты или полимеры в НЖФ с различными температурами фазовых переходов, вследствие чего хроматографические свойства сорбентов и комбинированных фаз не всегда постоянны при различных температурах.



**Рисунок 3.22 – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от температуры кипения спиртов, кетонов и эфиров уксусной кислоты на Хроматоне NAW с 5% ПЭГ 20М и 5%Ni(acac)<sub>2</sub> при разных температурах: 1 – 60 °С; 2 – 80 °С; 3 – 100 °С; 4 – 120 °С; 5 – 150 °С; 1а – 5а – спирты С<sub>1</sub> – С<sub>6</sub>; 1б – 5б – кетоны С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>; 1в – 5в – этилацетат, бутилацетат.**

Установлено, что присутствующая в хроматографическом процессе конкуренция механизмов удерживания при повышении температуры приводит к закономерному снижению удерживания и ухудшению разделения неподвижными фазами соединений различной химической природы. При этом изменение температуры (от 60 до 150 °С) в меньшей степени сказывается на удерживании легкокипящих соединений не склонных к специфическим взаимодействиям. Наблюдаемое при увеличении температуры уменьшение эффективности разделения для сорбента с 5% ПЭГ 20М и 5%Ni(acac)<sub>2</sub> определяется молекулярной диффузией. Исходя из физико-химических и структурных особенностей внутрикомплексных соединений различных металлов, можно предположить, что при модификации НЖФ наблюдаются взаимодействия, основанные на способности к хемосорбции и образованию

межмолекулярных связей хелата с молекулами НЖФ. При термическом модифицировании ПЭГ 20М с  $\text{Me}(\text{acac})_n$  протекает ряд процессов, основным из которых является образование ассоциатов хелата с растворителем и его включение в полимерную цепь. Особенности строения модифицирующих комплексов обуславливают различия в хроматографических свойствах комбинированных фаз. Данные по относительному удерживанию органических соединений приведены в таблице 3.22.

**Таблица 3.22 – Относительное время удерживания (*n*-гептан) и коэффициент емкости колонок некоторых органических соединений на комбинированных фазах.**

Сорбат	5%ПЭГ 20М + 5%Al(acac) <sub>3</sub>		5%ПЭГ 20М + 5%Cu(acac) <sub>2</sub>		5%ПЭГ 20М + 5%Ni(acac) <sub>2</sub>	
	<i>t</i> <sub>Г(отн)</sub>	<i>k</i>	<i>t</i> <sub>Г(отн)</sub>	<i>k</i>	<i>t</i> <sub>Г(отн)</sub>	<i>k</i>
<i>n</i> -Пентан	0.74	1.62	0.70	1.56	0.76	1.70
<i>n</i> -Гексан	0.88	1.93	0.89	1.98	0.95	2.12
<i>n</i> -Гептан	1.00	2.19	1.00	2.22	1.00	2.24
<i>n</i> -Октан	1.34	2.93	1.07	2.38	1.05	2.35
<i>n</i> -Нонан	1.55	3.39	1.15	2.56	1.10	2.46
<i>n</i> -Декан	1.67	3.66	1.23	2.73	1.15	2.57
<i>n</i> -Ундекан	2.08	4.55	1.29	2.87	1.20	2.68
<i>n</i> -Додекан	2.55	5.58	1.38	3.07	1.26	2.82
<i>n</i> -Тридекан	3.07	6.72	1.45	3.22	1.32	2.95
Метанол	1.02	2.23	0.98	2.18	1.02	2.28
Этанол	1.37	3.00	1.04	2.31	1.55	3.46
Пропанол-1	1.79	3.92	1.26	2.80	1.78	3.98
Бутанол-1	2.39	5.23	2.40	5.33	2.09	4.67
Пентанол-1	3.35	7.33	3.37	7.49	2.45	5.48
Бензол	1.00	2.19	1.07	2.38	1.04	2.32
Толуол	1.80	3.94	1.99	4.42	1.50	3.35
<i>m</i> -Ксилол	2.62	5.74	3.16	7.02	1.70	3.80
Псевдокумол	4.14	9.06	4.44	9.87	1.99	4.45

Диффузия *n*-алканов внутрь полярных фаз обычно невелика и основой механизма их удерживания является адсорбция на границе раздела фаз «газовая фаза – стационарная фаза», что было установлено В.Г. Березкиным [168]. Полиэтиленгликоль ПЭГ 20М модифицированный  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  гораздо меньше удерживает алканы, чем НЖФ с  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . Пирамидальная структура  $\text{Al}(\text{acac})_3$  создает дополнительную возможность, по сравнению с плоскими

комплексами  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , для образования специфических межмолекулярных связей активных центров НЖФ с сорбатами.

Наиболее полярная к низшим спиртам фаза с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , с увеличением массы сорбата ее полярность возрастает меньше, чем для ПЭГ 20М с  $\text{Al}(\text{acac})_3$  и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , что связано с повышенной способностью плоского  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  к внешнесферному комплексообразованию и преимущественному протеканию взаимодействий на поверхности НЖФ. Хелаты  $\text{Al}(\text{acac})_3$  и  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  в меньшей мере обладают этой способностью, поэтому для них велика роль абсорбции сорбата в объеме НЖФ. По той же причине молекулы ароматических соединений, несмотря на избыточную электронную плотность, слабо взаимодействуют с  $\text{Ni}^{2+}$ , что объясняется эффективностью только тех молекул комплекса, которые близки к поверхности раздела «газовая фаза - стационарная фаза».

Из экспериментальных данных рассчитана мольная энтальпия растворения сорбатов (таблица 3.23). Отдельно определена теплота адсорбции на поверхности «стационарная фаза - подвижная фаза», что позволило оценить вклад адсорбционных процессов в общее удерживание сорбата.

**Таблица 3.23 – Мольная энтальпия растворения и теплота адсорбции сорбатов в НЖФ**

Фаза	5%ПЭГ 20М + 5% $\text{Al}(\text{acac})_3$		5%ПЭГ 20М + 5% $\text{Cu}(\text{acac})_2$		5%ПЭГ 20М + 5% $\text{Ni}(\text{acac})_2$	
	$\Delta H$ , кДж/моль	$Q$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$Q$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$Q$ , кДж/моль
<i>n</i> -Октан	68.6	7.2	65.4	4.5	41.0	2.1
<i>n</i> -Нонан	59.8	7.4	54.9	5.0	32.0	2.4
<i>n</i> -Декан	57.3	7.3	41.2	5.4	30.2	3.0
<i>n</i> -Ундекан	58.4	7.6	41.9	5.3	21.6	4.0
<i>n</i> -Додекан	65.1	8.6	38.9	7.0	16.9	4.2
<i>n</i> -Тридекан	70.7	8.9	34.5	7.2	14.2	5.3
Метанол	47.4	6.1	41.8	5.4	100.7	12.5
Этанол	39.0	5.1	35.2	4.6	60.0	7.6
Пропанол-1	52.9	6.7	14.2	2.1	55.8	7.1
Бутанол-1	45.3	5.8	54.7	6.9	48.1	6.1
Пентанол-1	40.1	5.2	55.6	7.1	25.4	3.4
Бензол	11.1	1.7	61.2	7.7	42.9	5.5
Толуол	49.1	6.3	71.4	9.0	41.6	5.4
<i>m</i> -Ксилол	71.5	9.0	62.4	7.9	22.5	3.1
Псевдокумол	32.9	4.3	50.0	6.4	15.2	2.2

Вклад адсорбции на поверхности неподвижной жидкой фазы составляет 11-14 % в зависимости от класса органических соединений, при этом с увеличением числа углеродных атомов молекулы сорбата его абсолютное значение несколько увеличивается. Взаимодействие носит сложный характер, поскольку наряду с физической адсорбцией присутствует и хемосорбция за счет донорно-акцепторного комплексообразования с активными центрами поверхности. В таблице 3.24 приведены значения свободной энергии растворения, характеризующей способность сорбата вступать в межмолекулярное химическое взаимодействие с компонентами неподвижной жидкой фазы.

**Таблица 3.24 – Мольная свободная энергия растворения сорбата в НЖФ**

Сорбат	5%ПЭГ 20М + 5%Al(acac) <sub>3</sub>		5%ПЭГ 20М + 5%Cu(acac) <sub>2</sub>		5%ПЭГ 20М + 5%Ni(acac) <sub>2</sub>	
	ΔG кДж/моль		ΔG кДж/моль		ΔG кДж/моль	
	100 °С	120 °С	100 °С	120 °С	100 °С	120 °С
<i>n</i> -Октан	0.8	1.2	0.4	0.9	0.2	0.7
<i>n</i> -Нонан	0.8	0.9	0.4	1.1	0.2	0.3
<i>n</i> -Декан	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	0.6
<i>n</i> -Ундекан	0.9	0.5	0.3	0.5	0.2	0.4
<i>n</i> -Додекан	0.7	0.4	0.2	0.4	0.2	0.3
<i>n</i> -Тридекан	0.5	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2
Метанол	4.1	0.9	3.6	0.9	2.3	1.0
Этанол	5.8	4.1	5.6	4.1	4.5	3.4
Пропанол-1	7.6	5.0	6.8	6.5	5.6	5.2
Бутанол-1	8.6	6.9	8.2	7.8	7.8	6.8
Пентанол-1	10.1	7.2	10.0	9.4	9.4	8.3
Бензол	3.9	2.8	5.8	4.2	4.7	3.3
Толуол	5.8	5.2	7.7	5.5	7.7	4.3
<i>m</i> -Ксилол	9.2	7.5	8.8	7.0	7.9	6.7
Псевдокумол	12.4	10.1	11.6	9.4	10.3	8.6

Из представленных данных видно, что роль хемосорбции достаточно велика и сравнима по своему вкладу с адсорбцией на поверхности НЖФ. Способность к образованию нестойких комплексов, доступная при энергиях 4–9 кДж/моль, уменьшается с повышением температуры, что характерно для внешнесферного комплексообразования, что позволяет сделать вывод о важности вклада хемосорбции в удерживание сорбатов. Таким образом, при расчете термодинамических параметров удерживания сорбатов на

хелатсодержащей полиэтиленгликолевой фазе, наряду с адсорбцией на поверхности раздела «газ – стационарная фаза» и абсорбцией в объем НЖФ, необходимо учитывать вклад хемосорбции.

Как следует из данных таблицы 3.25, при повышении температуры уменьшается взаимодействие сорбата с НЖФ, о чем свидетельствуют соответствующие значения дифференциальной мольной свободной энергии растворения.

**Таблица 3.25 – Дифференциальная мольная свободная энергия растворения ( $\Delta G$ , кДж/моль) на Хроматоне NAW + 5% ПЭГ + 5% Ni(acac)<sub>2</sub>**

Вещество	Температура, °С				
	60	80	100	120	150
Пентан	7.3	7.6	6.9	6.5	5.6
Гексан	9.1	9.1	8.7	8.4	7.5
Гептан	10.3	10.6	9.6	9.4	8.6
Октан	11.7	11.8	11.1	10.3	9.2
Нонан	13.7	12.7	12.0	10.7	9.9
Декан	16.0	14.8	13.6	13.2	18.0
Тридекан	-	20.9	19.1	17.9	16.0
Циклогексан	-	21.8	19.7	18.5	16.7
Гексен-1	8.4	7.7	7.2	7.0	6.8
Бензол	13.9	13.1	12.1	10.9	9.9
Толуол	16.3	14.8	13.9	12.9	11.8
Метанол	12.6	12.1	11.5	11.0	10.5
Этанол	13.3	12.4	11.5	10.5	9.5
Пропанол-1	15.3	14.5	13.3	12.3	11.1
Бутанол-1	18.4	16.6	15.3	14.4	12.5
<i>втор</i> -Бутанол	15.3	14.0	12.6	11.4	10.5
<i>трет</i> -Бутанол	12.3	11.5	10.7	9.9	9.0
Гексанол-1	-	20.9	19.2	17.7	15.9
Ацетон	11.4	10.4	9.6	9.08	8.2
Бутанон-2	12.6	11.5	11.0	10.4	9.9
Этилацетат	11.9	11.4	10.7	10.0	9.5
Бутилацетат	16.3	15.4	14.2	13.2	11.9
Диоксан-1,4	16.4	15.0	14.8	13.1	12.3
Нитропропан	18.6	17.7	16.5	15.4	14.1
Пиридин	19.3	19.1	17.9	16.9	15.1

Изменение температуры в диапазоне значений 60–150 °С менее всего сказывается на удерживании легкокипящих соединений, не способных к специфическим взаимодействиям. Способность фазы с Ni(acac)<sub>2</sub> к проявлению

донорно-акцепторных взаимодействий, образованию водородных связей с молекулами сорбатов уменьшается при повышении температуры. Определен характер изменения соответствующих величин  $\Delta G$  в указанном интервале для н-гексана, гексена-1, бензола, имеющих близкие температуры кипения, молекулы которых незначительно отличаются по размерам, и более существенно – по электронному строению.

Изменение температуры эксперимента в большей степени сказывается на удерживании бензола, которое осуществляется посредством  $\pi$ -комплексобразования, в то время как физически сорбированные н-гексан и частично гексен-1 слабо реагируют на колебания температуры в обозначенном интервале. Кроме того, поверхность сорбента практически не реагирует на локализованную  $\pi$ -связь в молекуле гексена и способна взаимодействовать лишь с системой сопряженных связей бензола.

Представленные экспериментальные данные, полученные в ходе исследования хроматографических свойств сорбентов с хелатсодержащими комбинированными неподвижными фазами, согласуются с данными по кислотно-основной природе их поверхности, представленными в соответствующем разделе и указывают на взаимодействие компонентов фазы между собой. Степень этого взаимодействия определяется химической природой комплекса и оказывает существенное влияние на сорбционную активность сорбентов с рассматриваемыми фазами.

Влияние природы металла в хелатных соединениях на хемосорбционные свойства стационарной фазы неоднозначно. Дефицит электронной плотности и вакантные орбитали создают благоприятные условия для селективного комплексобразования. С другой стороны, эти же свойства способствуют взаимодействию с лигандами и фрагментами полимерной компоненты НЖФ, что снижает способность атомов металла к координации молекул сорбата.

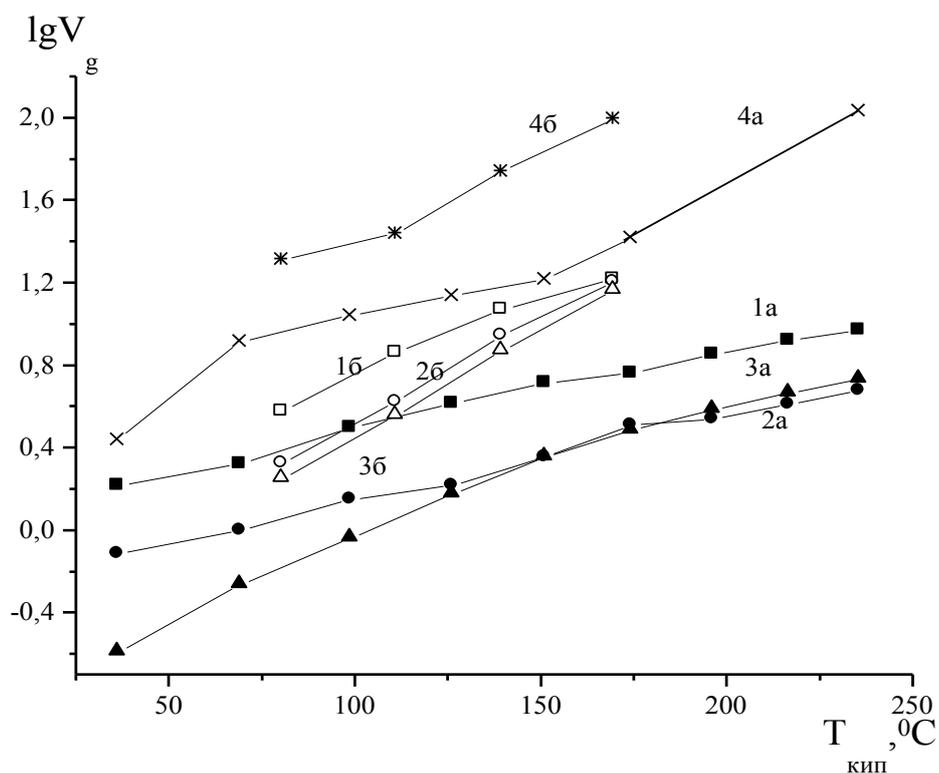
Повышенная способность модифицированных НЖФ к образованию водородных связей, проявлению сильных донорно-акцепторных и ориентационных взаимодействий в системе сорбат – сорбент обусловлена химической природой поверхностно нанесенного слоя. Хроматографические свойства сорбентов с комбинированными НЖФ, содержащими хелатные

комплексы, в значительной мере определяются природой металла, а также распределением электронной плотности в лиганде. Химическая природа металла и лигандов определяют геометрическую структуру комплекса, и, как следствие, реакционную способность активных центров, их количество и доступность.

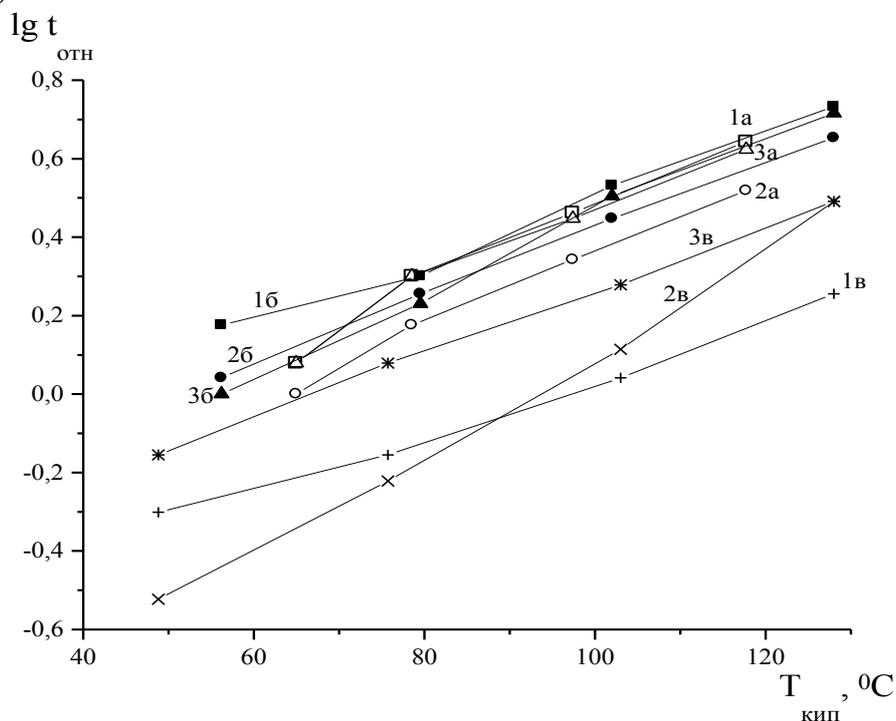
### 3.9. Влияние природы переходного металла в хелате на разделяющую способность НЖФ

Исследовано влияние типа металла в комплексах  $Me(acac)_n$  на хроматографические свойства содержащих их комбинированных НЖФ. Показано, что способность металла взаимодействовать с электронодонорными соединениями увеличивается пропорционально заряду иона. Данная закономерность наиболее сказывается на удерживании бутанона-2, этанола и пиридина, проявляющих электронодонорные свойства. Анализ значений относительного времени удерживания и коэффициента селективности, представленных в таблице 3.26, позволяет охарактеризовать полученные неподвижные фазы, как селективные по отношению к различным классам органических соединений. Следует отметить достаточно высокую разделяющую способность предлагаемых сорбентов по отношению к углеводородам и алифатическим спиртам, что подтверждается близостью к константе величины  $\sigma_r$ .

Графики зависимости относительного времени удерживания веществ от их температур кипения (рисунки 3.23., 3.24.) позволяют охарактеризовать неподвижную фазу с  $Ni(acac)_2$ , как наиболее селективную при анализе смеси кислородсодержащих соединений. Линии 1а, 1б и 1в находятся на максимальном удалении друг от друга по сравнению с аналогичными зависимостями для фаз, содержащих  $Cu(acac)_2$  и  $Al(acac)_3$ ,  $Fe(acac)_3$ . Это дает возможность более корректной идентификации представителей гомологических рядов спиртов, альдегидов и кетонов в смесях неизвестного состава. Однако, зависимости, отвечающие кетонам и альдегидам, искривлены, что затрудняет их использование в целях качественного анализа.



**Рисунок 3.23** – Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема от температур кипения алканов и алкилбензолов на фазах с 5%  $\text{Me}(\text{acac})_n$  при  $120^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 2 –  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ; 3 –  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ; 4 –  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . 1a–4a – алканы  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{13}$ ; 16–46 – алкилбензолы.



**Рисунок 3.24** – Зависимость логарифма относительного времени удерживания от температур кипения спиртов, кетонов и альдегидов на фазах с 5%  $\text{Me}(\text{acac})_n$  при  $120^\circ\text{C}$ : 1 –  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; 2 –  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ; 3 –  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ; 4 –  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . 1a – 4a – спирты  $\text{C}_1$  –  $\text{C}_4$ ; 16 – 46 – кетоны  $\text{C}_3$  –  $\text{C}_6$ ; 1в – 4в – альдегиды  $\text{C}_3$  –  $\text{C}_6$ .

**Таблица 3.26 – Относительное (н-гексан) время удерживания ( $t_r'$ ) и коэффициент селективности ( $\sigma_r$ ) органических соединений при 100 °С на Хроматоне NAW с различными фазами**

Вещество	ПЭГ		Ni(acac) <sub>2</sub>		Cu(acac) <sub>2</sub>		Al(acac) <sub>3</sub>		Fe(acac) <sub>3</sub>	
	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$
Температура колонки 100 °С										
Пентан	0.56	1.00	0.57	1.00	0.60	1.00	0.58	1.00	0.88	1.00
Гексан	1.00	1.79	1.00	1.75	1.00	1.67	1.00	1.72	1.00	1.14
Гептан	1.44	1.44	1.45	1.45	1.40	1.40	1.50	1.50	1.13	1.13
Октан	2.78	1.93	2.09	1.44	1.90	1.36	2.20	1.47	1.25	1.11
Нонан	5.00	1.80	2.91	1.39	2.60	1.37	2.85	1.30	1.38	1.10
Декан	6.67	1.33	4.00	1.67	3.50	1.35	3.83	1.34	3.50	2.54
Ундекан	-	-	5.70	1.43	4.70	1.34	5.75	1.50	-	-
Додекан	-	-	8.90	1.56	6.40	1.36	9.30	1.62	-	-
Тридекан	-	-	13.3	1.49	8.60	1.34	14.0	1.51	20.0	-
Циклогексан	55.6	-	36.0	-	-	-	-	-	30.4	-
Гексен-1	0.89	-	1.10	1.00	1.0	1.00	0.7	1.00	1.25	1.00
Гептен-1	-	-	1.20	1.09	1.10	1.10	1.00	1.43	1.50	1.20
Октен-1	-	-	1.70	1.42	1.40	1.27	1.70	1.70	1.75	1.17
Бензол	4.22	1.00	2.70	1.00	1.60	1.00	2.30	1.00	2.50	1.00
Толуол	7.89	1.87	4.20	1.56	2.80	1.75	4.00	1.74	4.75	1.90
м-Ксилол	-	-	6.70	1.59	6.40	2.29	6.30	1.58	7.50	1.58
Псевдокумол	-	-	7.40	1.11	9.40	1.47	11.0	1.75	16.3	2.17
Метанол	2.89	1.00	2.51	1.00	1.19	1.00	1.44	1.00	1.88	1.00
Этанол	3.33	1.15	2.51	1.00	1.33	1.12	2.45	1.70	2.38	1.27
Пропанол-1	6.11	1.84	4.46	1.78	1.79	1.35	3.71	1.51	3.75	1.58
Бутанол-1	11.7	1.93	8.57	1.92	4.26	2.38	5.50	1.48	6.25	1.67
втор-Бутанол	5.78	-	3.54	-	-	-	-	-	3.63	-
трет-Бутанол	2.89	-	1.97	-	-	-	-	-	2.38	-
Пентанол	-	-	-	-	6.35	1.49	8.36	1.52	-	-
Гексанол-1	40.3	-	29.8	-	-	-	-	-	24.0	-
Ацетон	2.22	1.00	1.37	1.00	-	-	-	-	1.13	1.00
МЭК	3.22	1.45	2.17	1.58	1.07	-	2.10	-	2.25	1.99
Этилацетат	3.00	-	2.00	-	-	-	-	-	2.38	-
Бутилацетат	9.22	-	6.06	-	-	-	-	-	5.00	-
Диоксан-1,4	8.66	-	7.17	-	-	-	-	-	5.00	-
Нитрометан	-	-	-	-	3.38	-	6.40	-	-	-
1-Нитропропан	20.0	-	12.5	-	-	-	-	-	11.2	-
Пиридин	16.4	-	19.5	-	4.37	-	7.57	-	10.0	-
Температура колонки 60 °С										
Метанол	-	-	1.2	1.00	1.0	1.00	1.2	1.00	-	-
Этанол	-	-	2.0	1.58	1.5	1.50	2.0	1.50	-	-
Пропанол	-	-	2.9	1.53	2.2	1.47	2.8	1.40	-	-

Вещество	ПЭГ		Ni(acac) <sub>2</sub>		Cu(acac) <sub>2</sub>		Al(acac) <sub>3</sub>		Fe(acac) <sub>3</sub>	
	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$	$t_r'$	$\sigma_r$
Бутанол	-	-	4.4	1.52	3.3	1.50	4.2	1.50	-	-
Температура колонки 120 °С										
Пропанон-2	-	-	1.5	1.00	1.1	1.00	1.0	1.00	-	-
Бутанон-2	-	-	2.0	1.68	1.8	1.64	1.7	1.77	-	-
Пентанон-2	-	-	3.4	1.71	2.8	1.56	3.2	1.89	-	-
Гексанон-2	-	-	5.4	1.59	4.5	1.61	5.2	1.64	-	-
Пропаналь	-	-	0.5	1.00	0.3	1.00	0.7	1.00	-	-
Бутаналь	-	-	0.7	1.41	0.6	2.00	1.2	1.72	-	-
Пентаналь	-	-	1.1	1.62	1.3	2.17	1.9	1.55	-	-
Гексаналь	-	-	1.8	1.61	3.1	2.35	3.1	1.64	-	-

Отклонение коэффициента  $\sigma_r$  от константы свидетельствует о снижении селективности разделения альдегидов и кетонов. Наблюдаемое практически для всех представленных фаз отклонение от константы коэффициента селективности для ряда алкилбензолов и алифатических спиртов характерно для многих стационарных фаз. Наибольшие значения относительного времени удерживания наблюдаются на сорбенте с Fe(acac)<sub>3</sub> для большинства соединений по причине слабого взаимодействия с предельными углеводородами, относительно которых определяется данная характеристика.

Спирты и пиридин наиболее сильно удерживаются фазой, содержащей Ni(acac)<sub>2</sub>, что вполне объяснимо с позиции электронного строения и реакционной способности данного комплексного соединения. Величины  $t_r'$  для представителей предельных углеводородов максимальны на сорбенте с неподвижной фазой, в составе которой – Al(acac)<sub>3</sub>. Соразмерные этим значения  $t_r'$  алканов наблюдаются также для фазы с Ni(acac)<sub>2</sub>. Наибольшим сродством к этиленовым углеводородам и углеводородам бензольного ряда обладает фаза, содержащая Fe(acac)<sub>3</sub>.

### 3.10. Влияние радиационной обработки на НЖФ с Eu(acac)<sub>3</sub>

Введение в НЖФ фазу хелатов металлов расширяет спектр возможных межмолекулярных взаимодействий с сорбатами, что способствует большей селективности при их разделении. Однако, наряду с влиянием самого комплекса, большую роль играют и факторы дальнейшей обработки НЖФ, например,

радиационное облучение и термообработка. Степень влияния этих факторов можно оценить при сравнении изменения логарифмических индексов удерживания Ковача (таблица 3.27) для тестовых соединений Роршнайдера – Мак-Рейнольдса на примере НЖФ с  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ .

**Таблица 3.27 – Изменение индексов удерживания для тестовых соединений Роршнайдера-Мак-Рейнольдса ( $\Delta I = I_x - I_{\text{исх}}$ ) при различных воздействиях, температура колонки 60 °С**

Фаза	SE-30	SE-30, 10 % $\text{Eu}(\text{acac})_3$			
		исходная	термообработка	$\gamma$ -облучение	термо-, $\gamma$ - обработка
Бутанол	646	+28	+31	+46	+36
Нитрометан	575	-56	+17	-24	-49
Бутанон-2	530	+112	+49	+87	+41
Диоксан	669	+18	+33	+19	+34
Бензол	642	+45	+27	+13	+28
Пиридин	774	-18	-19	-16	-25

Как видно из приведенных данных, влияние температуры, введения  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  и обработки облучением на полярность фазы не равноценно. По отношению к пиридину модифицирование НЖФ комплексом вызывает уменьшение полярности. Причем после введения  $\text{Me}(\text{acac})_n$  дальнейшая термообработка, в том числе совместно с  $\gamma$ -излучением, не приводит к существенному изменению полярности. Молекулы  $\text{Me}(\text{acac})_n$  хорошо взаимодействуют с пиридином с образованием комплексов. Однако в случае достижения максимального координационного числа за счет устойчивого связывания с молекулами полимера,  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  утрачивает способность к дополнительному комплексообразованию с акцепторами электронов, что вызывает отсутствие специфических взаимодействий и удерживание осуществляется за счет неспецифической адсорбции.

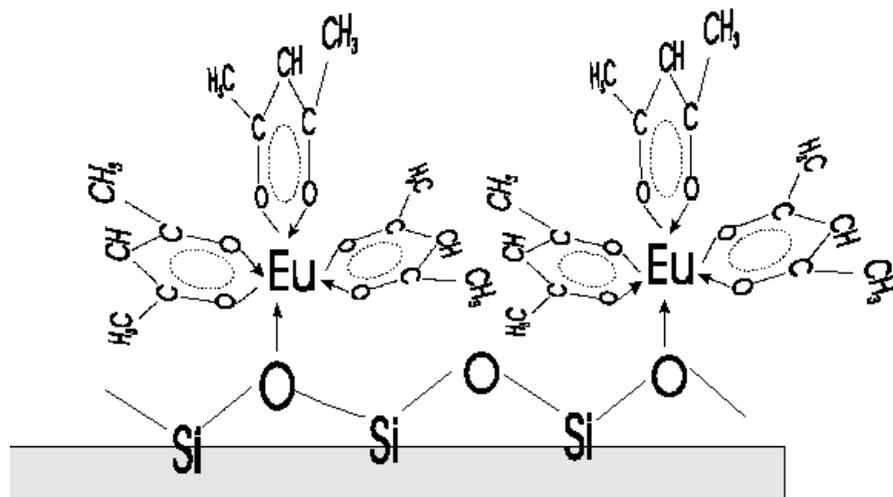
Следует отметить различную природу влияния на полярность модифицированной НЖФ  $\gamma$ -облучения и термической обработки. Радиационное модифицирование увеличивает полярность к донорам электронов, что является следствием сшивания макромолекул полимера между собой. Соответственно после уплотнения фазы снижается абсорбция веществ, не склонных к донорно-акцепторным взаимодействиям и адсорбция на внутренней поверхности стенок

капилляра. Для нуклеофильных сорбатов при увеличении удельной плотности стационарной фазы возрастает роль адсорбции на поверхности раздела «НЖФ – подвижная фаза», несколько увеличивая их удерживание. Термообработка также вносит значительный вклад в величину суммарного удерживания сорбатов.

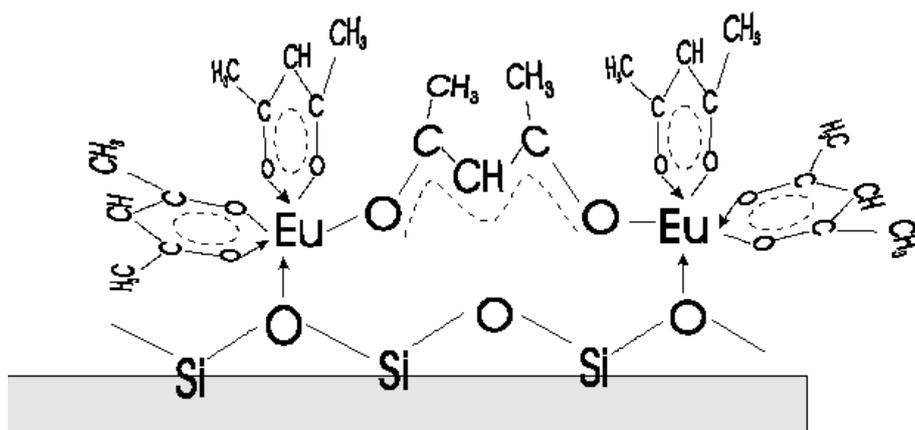
При температуре 230 – 260 °С происходит димеризация (олигомеризация) молекул  $\text{Me}(\text{acac})_n$ , вследствие чего полярность по отношению бутанолу-1, нитрометану и диоксану возрастает. На удерживание бензола этот эффект оказывает незначительное влияние вследствие стерических затруднений при взаимодействии с димером. Для  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , привитого к полиметилсилоксану, эту структуру можно представить схемой, представленной на рисунок 3.25. При совместной обработке модифицированной фазы действием температуры и облучения, величина полярности увеличивается не аддитивно. Экспериментальные данные свидетельствуют о существенной роли термообработки по сравнению радиационным воздействием.

После термообработки модифицированная фаза увеличивает селективность по отношению к нуклеофильным соединениям с кислородсодержащими функциональными группами. Коэффициент селективности разделения членов гомологического ряда спиртов при совместной  $\gamma$ - и термической модификации хелатсодержащей фазы увеличивается от 1,8 до 2,3. Изменение этой же величины для кетонов нормального строения составляет от 1,4 до 1,9.

Следует отметить, что при образовании димера, сохраняется координационная ненасыщенность атома  $\text{Eu}^{3+}$ . Это дает возможность образования комплексов переноса зарядов с донорами электронов. Исходя из рассчитанных значений  $\Delta I$  получен следующий ряд увеличения разделяющей способности модифицированных  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  фаз: исходная, термообработанная и подвергнутая термообработке совместно с облучением. На хроматограммах разделения спиртов и кетонов нормального строения (рисунок 3.26) заметно улучшение качества разделения гомологов при использовании модифицированных фаз.

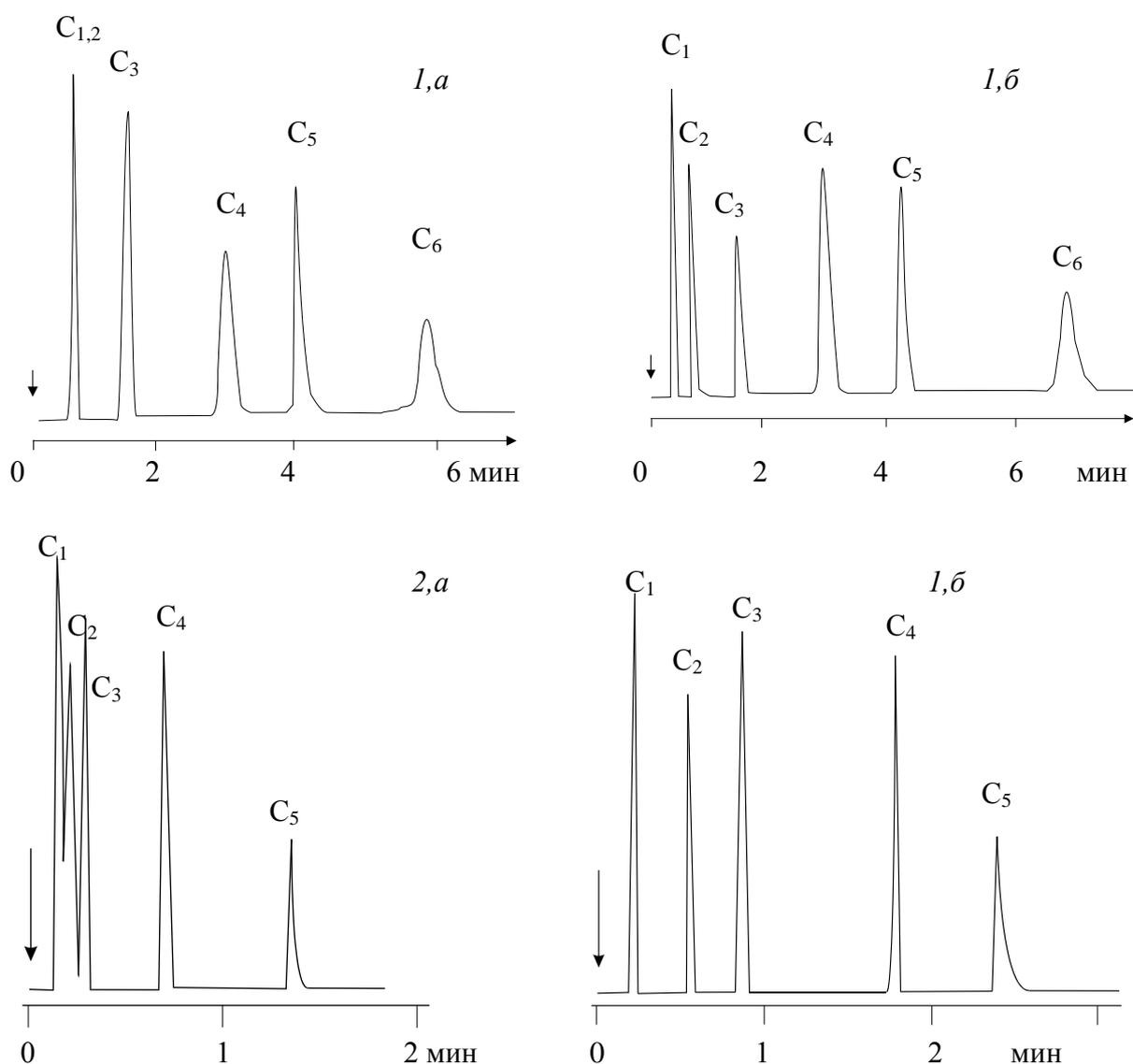


a



б

Рисунок 3.25 – Схема фрагмента стационарной фазы SE-30, модифицированной  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , до (a) и после (б) термической обработки при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3.26 – Хроматограммы алифатических спиртов  $C_1$ - $C_5$  (1) и кетонов  $C_3$ - $C_7$  (2) на исходной фазе SE-30 (а) и модифицированной  $Eu(acac)_3$  после радиационной и термической обработки (б):  $t_{кол}=60$  °C,  $t_{исп}=200$  °C,  $t_{дет}=130$  °C,  $P_{He}=0.55 \times 10^5$  Па,  $u_{He}=30$  см/с; деление потока 100:1.**

На хроматограммах видно, что модифицирование SE-30 не только усиливает полярность к нуклеофильным соединениям, что проявляется в увеличении времени их элюирования, но и способствует повышению селективности разделения спиртов ( $C_1$  и  $C_2$ ). Вероятно, это обусловлено перераспределением электронной плотности в димеризованных комплексах  $Eu(acac)_3$ . Электроноакцепторные свойства атома металла в  $Eu(acac)_3$  возрастают

при обобществлении ацетилацетонатного фрагмента. Подобным образом изменяются хроматографические свойства полиэтиленгликоля ПЭГ 20М при модифицировании  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  последующей термической и радиационной обработкой. Влияние этих факторов зависит от производимых изменений в структуре стационарной фазы и проявляется как изменение времени удерживания сорбатов. В таблице 3.28 приведены индексы удерживания Ковача для исходного ПЭГ и модифицированного  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , в том числе после термической обработки.

**Таблица 3.28. Индексы удерживания Ковача для некоторых соединений на фазах ПЭГ + $\text{Eu}(\text{acac})_3$  с различной обработкой.**

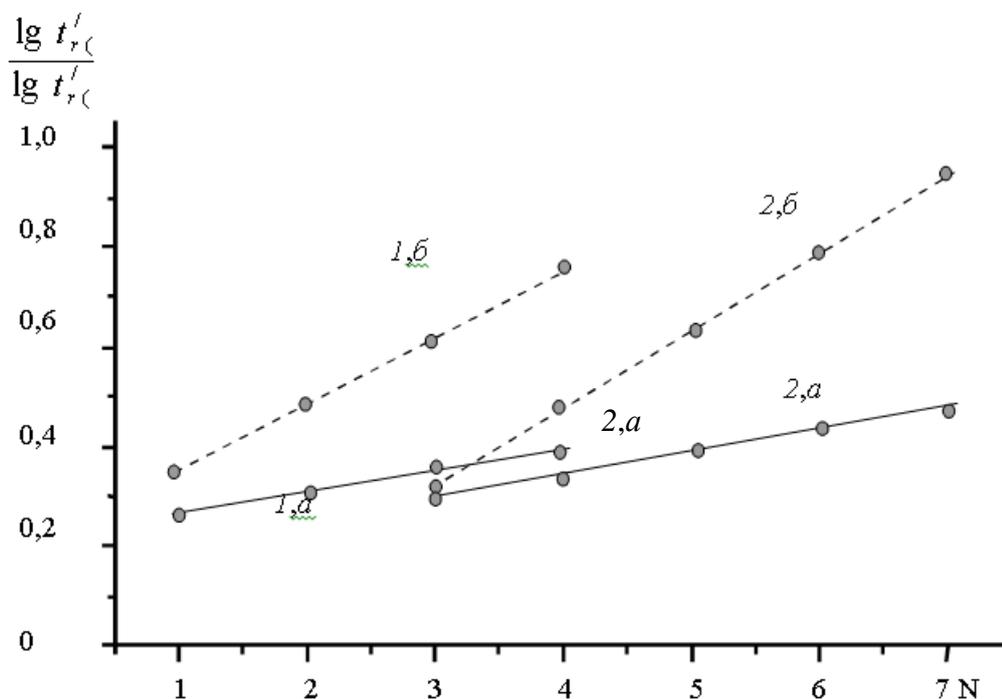
Соединение	ПЭГ $\text{Eu}(\text{acac})_3$	ПЭГ + $\text{Eu}(\text{acac})_3$	
		термообработанный	$\gamma$ -обработанный
Метанол	838	743	840
Этанол	905	854	841
Пропанол-1	1014	953	984
Бутанол-1	1125	1120	1109
Пропанон	794	739	757
Бутанон-2	891	857	861
Пентанон-2	969	948	963
Гексанон-2	1079	1041	1055
Гептанон-2	1175	1144	1149
Нитрометан	1159	1108	1100
Диоксан	1066	1027	1031
Бензол	953	909	899
Пиридин	1181	1181	1068

Экспериментальные данные для НЖФ без температурной обработки свидетельствуют о снижении полярности ко всем тестовым соединениям, за исключением пиридина. В целом, введение  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  уменьшает удерживание тестовых соединений со склонностью к различным типам взаимодействия в ряду нитрометан, бензол, диоксан, бутанон-2, бутанол-1, пиридин. По-видимому, после координации атомов  $\text{Eu}^{3+}$  в ацетилацетонате с кислородом полимерных цепей, пиридин не в состоянии внедриться в координационную сферу металла и образовать дативную связь.  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , введенный в ПЭГ, после образования с полимером связей по донорно-акцепторному механизму становится менее

доступным для специфических взаимодействий. При таком насыщении координационной сферы снижена и общая полярность.

Термическая обработка приводит к изменению в структуре НЖФ, что связано с двумя основными причинами. Во-первых, усиливается взаимодействия комплекса с полимером через атом лиганда  $C_3$ , что ведет к искажению хелатного кольца и увеличению способности атома металла к донорно-акцепторным взаимодействиям. Во-вторых, указанное выше обобществление ацетилацетонатного лиганда двумя близлежащими комплексами также повышает акцепторную способность  $Eu^{3+}$ . Оба названных фактора приводят к усилению способности фазы к межмолекулярным взаимодействиям, что проявляется в увеличении индексов удерживания.

Селективность внутри гомологических рядов также меняется при термообработке фазы. На рисунке 3.27 приведена зависимость отношения исправленного времени удерживания алифатических спиртов и кетонов нормального строения к исправленному времени удерживания тех же соединений на исходной фазе ПЭГ от числа атомов углерода в молекуле.



**Рисунок 3.27** – Изменение исправленного времени удерживания спиртов (1) и кетонов (2) на фазе ПЭГ 20М, модифицированной  $Eu(acac)_3$  (a) с последующей термообработкой (б).

Угол наклона представленных линейных зависимостей возрастает для термообработанных фаз в большей степени, чем модифицированных только  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ . После термической обработки полярность фазы к нуклеофильным соединениям возрастает, хотя остается существенно меньше, чем для исходного полиэтиленгликоля ПЭГ 20М. Следует отметить, что добавление  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  практически не влияет на удерживание алканов и алкенов ( $\Delta I = I_{\text{ПЭГ}} - I_{\text{X}}$  составляет 0,9 – 2,0 единиц). Термообработка НЖФ ведет к некоторому увеличению времени их удерживания, но остается существенно меньше по сравнению с исходной фазой ПЭГ. Общее снижение времени удерживания сорбатов и, соответственно, повышение экспрессности хроматографического анализа в сочетании с возросшей селективностью модифицированных фаз к кислородсодержащим соединениям, делает перспективными их применение для анализа смесей спиртов, кетонов и альдегидов.

### Заключение к главе 3.

Применение комплексов металлов в качестве модификаторов НЖФ позволяет направленно изменять свойства сорбентов в целях улучшения качества аналитического разделения или сорбционного концентрирования сообразно конкретной решаемой задаче исследователя. Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов и комбинированных неподвижных фаз в широких пределах за счет изменения природы лигандов, металлов и свойств поверхности носителя. Оценивая области практического применения колонок с указанными выше фазами, следует отметить возможность использования хелатсодержащей фазы для хроматографического разделения смесей различных типов полярных соединений и высококипящих углеводородов.

Модифицированный внутрикомплексными соединениями ПЭГ эффективен при анализе смесей полярных и слабополярных соединений. Специфические свойства являются следствием возрастания доли донорно-акцепторного комплексообразования по отношению к нуклеофильным соединениям, что, возможно, связано с делокализацией вакантных орбиталей иона металла при конкурентном взаимодействии лиганда и полимерной

матрицы. Кроме того, такие комбинированные фазы могут служить модельными системами для установления физико-химических закономерностей, поскольку их компоненты и химическим взаимодействия между ними являются наиболее изученными.

## ГЛАВА 4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Модифицированные хелатными соединениями сорбенты успешно применяют как для сорбционного концентрирования микропримесей из различных объектов, так и для целей непосредственного аналитического хроматографического разделения веществ. На хелатсодержащих сорбентах успешно проведено определение состава самых разнообразных объектов: растительных жирных кислот, фенолов в водных объектах, медицинских препаратов и компонентов растительного сырья [240]. Определены такие сложные для анализа элементы как селен, сурьма и мышьяк в продуктах и специях. С использованием водяного пара в качестве газа-носителя, на таких сорбентах определен компонентный состав молока, а также плазмы крови человека и животных [241, 242].

Применение хелатных соединений, нанесенных на поверхность инертных носителей, позволяет существенно повысить экспрессность хроматографического определения различных микропримесей в жидких объектах и снизить трудоемкость пробоподготовки. Показана применимость материалов на основе комплексов металлов для количественной сорбции токсичных веществ из проб воды методом динамической газовой экстракции. Однако возможности этого варианта могут быть расширены за счет использования комбинированных НЖФ и хелатсодержащих сорбентов. Варьирование сорбционных свойств за счет изменения природы неподвижной фазы при ее модифицировании предоставляет значительные возможности по совершенствованию процесса пробоподготовки при анализе объектов окружающей среды и органического сырья.

### 4.1. Сорбционное концентрирование углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

Определение микроколичеств летучих органических веществ в объектах окружающей среды на уровне 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> % является сложной хроматографической задачей вследствие трудностей, связанных с подготовкой пробы к работе. При этом снег представляет собой уникальный объект, способный сорбировать и удерживать легколетучие насыщенные углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и является более

однородной средой, чем другие среды (почвы, осадочные породы). Количественное определение метана и его гомологов в снеговых покровах находится на пределе возможностей метода газовой хроматографии вследствие низких концентраций определяемых компонентов, что обуславливает необходимость применения различных методов концентрирования и повышения чувствительности анализа.

Проведена оптимизация пробоподготовки для хроматографического определения легких алканов в снеге с предварительным концентрированием на хелатсодержащих сорбентах. В ходе работы изучено влияние термостатирования при повышенной температуре, добавок хлорида натрия, ультразвукового воздействия и замораживания на степень извлечения углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> из образцов снега.

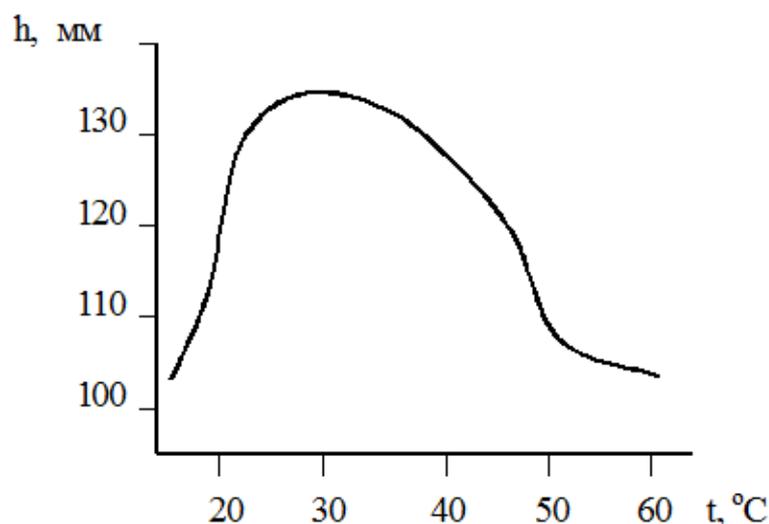
Образцы снега в стеклянных сосудах емкостью 1 л помещали в поток прогретого до температуры 60-65 °С воздуха на 1 час, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 1,5 ч для установления равновесия между газовой и жидкой фазами и подвергали анализу. После этого образцы термостатировали в водяном термостате в течение 25-30 мин. Пробу вводили в испаритель хроматографа, стабилизированного в рабочем режиме не менее 20 мин. Расчет концентраций определяемых углеводородов, проводили методом абсолютной калибровки. Порог чувствительности определения по данной методике составил  $3 \cdot 10^{-4}$  % об. Для метана и  $2 \cdot 10^{-5}$  % об. По этану, пропану и бутану. Погрешность определения составляет 15-20 % отн.

Термостатирование образцов позволило установить зависимость между температурой анализируемого объекта и концентрацией метана и его гомологов в равновесном паре. Величина хроматографических пиков углеводородов калибровочной смеси в зависимости от температуры термостатирования представлены в таблице 4.1.

По средним значениям высот хроматографических пиков всех углеводородов (средняя суммарная концентрация) от температуры построена графическая зависимость, приведенная на рисунке 4.1.

**Таблица 4.1 – Высота хроматографического пика углеводородов (мм) при различных температурах ( $n=3-5$ ;  $P=0.95$ ) на  $Al(acac)_3$ , нанесенном на Полисорб**

Алкан	Температура, °C					
	25	30	35	40	50	60
Метан	118±7	123±6	128 ±5	129±6	110 ± 4	98 ± 7
Этан	104±5	109±7	111±6	110± 6	105± 6	102± 5
Пропан	117±7	122±5	125±5	127 ± 5	107± 5	105 ± 4
iso-Бутан	125±8	129±6	131±5	134 ± 7	127± 6	120 ± 5
Бутан	117±4	124±8	128±6	130 ± 4	125± 5	118± 4



**Рисунок 4.1 – Зависимость суммы средних значений высот хроматографических пиков углеводородов от температуры пробоподготовки.**

Термостатирование проб проводили при различных температурах в диапазоне от 25 до 60 °C. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что высота хроматографических пиков увеличивается в области температур от 30 до 40 °C. Дальнейшее увеличение отрицательно сказывается на процессе пробоподготовки. Это может быть связано с повышением давления внутри емкости с анализом и увеличением скорости диффузии алканов через уплотнения.

В качестве солевой добавки использован NaCl, помещаемый непосредственно в модельную снеговую пробу. Результаты определения концентрации алканов  $C_1-C_4$  в равновесной паровой фазе по высоте

хроматографического пика при увеличении массы добавки отражены в таблице 4.2.

**Таблица 4.2 – Величина хроматографических пиков углеводородов (мм) в зависимости от массы добавки соли на 350-400 г образца снега ( $n=3-5$ ;  $P=0.95$ ) на  $Al(acac)_3$ нанесенном на Полисорб**

Алкан	Масса хлорида натрия, г					
	10	20	30	40	50	60
Метан	79±3	114±4	121±6	116±4	121±3	120±2
Этан	78±5	138±4	139±4	112±3	111±4	109±3
Пропан	85±6	138±3	136±5	113±4	108±5	100±5
iso-Бутан	80±4	140±2	137±4	113±4	110±4	108±5
Бутан	94±4	147±5	152±3	116±3	113±4	135±4

Ультразвуковая обработка не привела к увеличению высоты хроматографических пиков (таблица 4.3). С увеличением временного интервала пробоподготовки до 1 часа также отсутствовал положительный эффект. Вероятной причиной может быть низкая концентрация газов в растворе, соответствующая природному фону. Таким образом, в пределах случайной погрешности УЗ-облучение в описанных условиях не увеличивает выход легких углеводородов  $C_1-C_4$  в газовую фазу.

**Таблица 4.3 – Влияние УЗ-обработки на высоту хроматографических пиков углеводородов на  $Al(acac)_3$ нанесенном на Полисорб**

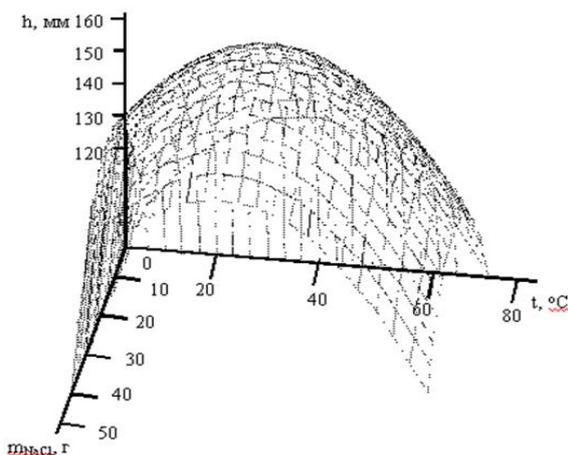
Время УЗ-обработки	Высота пика, мм				
	Метан	Этан	Пропан	iso-Бутан	Бутан
0	102±5	103±3	103±4	102±5	103±4
10 мин	101±5	102±3	103±3	102±3	101±3
20 мин	104±3	113±4	104±3	102±4	114±3
30 мин	103±4	111±3	103±4	103±4	111±6

Замораживание проб с целью выделения тех или иных компонентов из растворов известно давно, но до сих пор является редко используемым аналитическим приемом вследствие наличия более эффективных методов пробоподготовки.

Таяние образцов снега с последующим замораживанием при низкой скорости (термостатирование при  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и образованием новых компонентов системы «газовая фаза – лед» оказало отрицательный эффект. По-видимому,

скорость понижения температуры была недостаточной и углеводороды постепенно растворялись в воде. При замерзании молекулы углеводородов оставались окклюдированными в ледяные кластеры и, тем самым, равновесие сдвинулось в сторону обеднения алканами газовой фазы. Некоторый положительный эффект был достигнут при быстром замораживании пробы с термостатированием при  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Концентрации этана, пропана, бутана и *iso*-бутана в газовой фазе увеличились на 18-23 %. Однако на содержание метана в газовой фазе изменение скорости замораживания образца не оказало никакого эффекта.

С использованием полученных экспериментальных результатов проведен факторный анализ и построена графическая зависимость, учитывающая влияние температуры термостатирования и величину солевой добавки на высоту хроматографического пика легких углеводородов при их определении в образцах снега. Получена математическая зависимость, описывающая влияние температуры и количества соли на величину хроматографического пика. Оптимум поверхности находится в области температуры пробоподготовки  $35\text{-}37\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $15\text{-}20\text{ г}$  добавки  $\text{NaCl}$  на среднюю массу в  $350\text{ г}$  анализируемого снега (рисунок 4.2.).



**Рисунок 4.2 – Зависимость влияния температуры термостатирования и массы добавки  $\text{NaCl}$  на среднюю суммарную величину хроматографического пика углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_4$  при анализе снега.**

По разработанной методике пробоподготовки проведено хроматографическое исследование образцов снежного покрова на содержание легких углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . Метод позволяет определить содержание алканов

на уровне  $10^{-4}$  % масс., что соответствует их природной концентрации. Более низкие содержания  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  % масс. также могут быть обнаружены при использовании предварительного концентрирования в процессе пробоподготовки.

#### 4.2. Особенности хроматографического анализа на хелатсодержащих смешанных НЖФ и сорбентах в условиях парофазной хроматографии

Хелатсодержащие сорбенты в условиях хроматографии с неидеальным элюентом наиболее близки к сорбентам, разработанным В.Г.Березкиным с сотр. [41] Они представляют собой силикагель с поверхностным слоем хелата металла, в координационную сферу которого включены молекулы воды. Механизм образования водно-солевой фазы и взаимодействия хелата с водой близки.

В таблице 4.2 приведены значения индексов удерживания Ковача для некоторых тестовых соединений при использовании в качестве подвижной фазы паров воды и гелия. Наиболее характерным в полученных данных о поведении хелатсодержащих сорбентов в условиях парофазного анализа является возрастание индексов удерживания. Обоснованно считается, что причиной этого явления служит уменьшение параметров удерживания *n*-алканов, относительно которых рассчитываются индексы. Для исходного Силипора 075 возрастание  $\Delta I_x$  составило 90-175 единиц.

**Таблица 4.2 – Увеличение индексов удерживания Ковача ( $\Delta I_x$ ) соединений при замене гелия на водяной пар при 120 °С на Силипоре 075, модифицированном хелатом**

Сорбент	$\Delta I_x$			
	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитрометан
Силипор 075	118	97	84	175
+5% Ni( <i>dmgl</i> ) <sub>2</sub>	315	346	366	226
+5% Cu( <i>dmgl</i> ) <sub>2</sub>	342	415	212	183
+5% Zn( <i>dmgl</i> ) <sub>2</sub>	321	332	245	262
+5% Al( <i>dmgl</i> ) <sub>3</sub>	312	287	369	313
+5% Eu( <i>acac</i> ) <sub>3</sub>	126	239	589	229
+5% Ni( <i>acac</i> ) <sub>2</sub>	97	267	620	324
+5% Cu( <i>acac</i> ) <sub>2</sub>	111	255	490	301
+5% Zn( <i>acac</i> ) <sub>2</sub>	134	230	339	188

Общее увеличение индексов удерживания не связано с коррелирующим изменением полярности, однако следует отметить значительную их величину для бутанона-2 и этанола. Изменение индексов удерживания можно объяснить, исходя из предположения, что модифицирование водяным паром не создает однородной поверхности сорбента и сохраняет активные центры. Вклад в увеличение логарифмических индексов удерживания вносят две составляющие. Во-первых, приблизительно равнозначное увеличение, обусловленное изменением поверхности адсорбции. Во-вторых, изменение способности сорбата взаимодействовать со стационарной фазой, модифицированной молекулами воды. В пользу подобного предположения свидетельствует небольшое увеличение индексов удерживания на исходном силикагеле, где отсутствует возможность комплексообразования с ионом металла. Возможно оценить отношение этих составляющих, приняв наименьшее возрастание  $\Delta I_x$  для бутанона-2 на Силипоре 075 за вклад дополнительной адсорбции. Таким образом разность  $\Delta I_x(\text{исх. Силипор}) - \Delta I_x(\text{модиф. Силипор})$  может служить мерой способности сорбата образовывать нестойкие соединения со стационарной фазой и растворяться в ней.

Для изученных сорбентов наблюдаются общие закономерности изменения хроматографических параметров при переходе на водяной пар в качестве газа-носителя, в частности, относительное увеличение быстродействия колонки, рассчитанного по алканам  $C_7$  и  $C_{13}$ . По сравнению со случаем использования гелия в качестве подвижной фазы быстродействие увеличивается от 0,1 для исходного Силипора 075 до 1,4 для сорбента, модифицированного  $Ni(dmgl)_2$ . Ароматические соединения, как видно из таблицы 4.2 с водяным паром элюируются гораздо позже по сравнению с гелием при той же температуре (таблица 4.3). Вероятно, наличие одного или более метильного заместителя в бензольном кольце оказывает влияние на конкурирующие процессы взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента и растворением в подвижной фазе. Для колонок с  $Eu(acac)_3$  и  $Ni(dmgl)_2$  вода включается в координационную сферу хелатов и блокирует активные центры, что способствует преимущественному образованию водородных связей с элюатом и

сокращению времени удерживания с ростом числа метильных групп в ароматических соединениях или удлинением углеводородного радикала в молекулах других сорбатов. Следует отметить, что селективность разделения пар гептан-октан и бензол-толуол для этих колонок возрастает от 0,43-0,54 до 0,68-0,84.

Для колонок с хелатсодержащей НЖФ коэффициенты емкости алканов при элюировании с водяным паром равномерно уменьшаются с увеличением числа атомов углерода (таблица 4.4). Слаборастворимые в воде и практически нерастворимые соединения характеризуются меньшим удерживанием по сравнению со случаем использования инертного газа-носителя, что является, по-видимому, результатом проявления конкуренции в комплексообразовании с молекулами воды, приводящее к увеличению полярности.

Значение коэффициентов емкости колонок, наполненных Силипором 075, модифицированных  $Ni(dmgl)_2$  и  $Eu(acac)_3$  отличаются незначительно. При использовании паров воды время удерживания алканов меньше, чем для гелия вследствие частичного блокирования хелатных адсорбционных центров на поверхности сорбента.

**Таблица 4.3 – Сокращение коэффициентов емкости некоторых органических соединений при замене водной подвижной фазы на гелий при 120 °С**

Вещества	Силипор 075		
	исходный	+5% $Ni(dmgl)_2$	+ 5% $Eu(acac)_3$
<i>n</i> -Гептан	0.63	0.38	0.44
<i>n</i> -Октан	0.70	0.35	0.43
<i>n</i> -Нонан	0.71	0.33	0.41
<i>n</i> -Декан	0.74	0.21	0.37
<i>n</i> -Тридекан	0.78	0.18	0.35
Бензол	1.16	1.62	1.53
Толуол	1.14	2.17	2.54
<i>m</i> -Ксилол	1.24	1.54	1.96
Псевдокумол	1.32	0.78	1.44
Мезитилен	1.32	0.71	1.38
Этанол	0.50	0.88	0.77
Бутанон-2	0.70	0.83	0.94
Нитрометан	0.85	0.82	0.90

**Таблица 4.4 – Коэффициенты емкости ( $k_i$ ) *n*-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> на колонках\* с различными сорбентами при использовании водяного пара и гелия в качестве подвижной фазы ( $n = 4-6$ ;  $P = 0.95$ )**

<i>n</i> - Алкан	Водяной пар						He					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C <sub>6</sub>	0,1±0,01	0,4±0,01	0,1±0,02	0,2±0,01	0,2±0,01	0,2±0,01	0,3±0,02	0,8±0,04	0,1±0,01	0,3±0,01	0,2±0,01	0,3±0,01
C <sub>7</sub>	0,7±0,1	3,7±0,2	0,5±0,07	3,6±0,2	1,5±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	1,5±0,1	0,5±0,05	2,0±0,1	2,3±0,1	3,6±0,2
C <sub>8</sub>	1,2±0,1	7,4±0,3	1,0±0,06	8,1±0,2	2,9±0,1	5,0±0,2	4,0±0,1	4,6±0,1	1,4±0,08	3,2±0,2	3,5±0,2	5,6±0,2
C <sub>9</sub>	2,0±0,1	11,2±0,4	2,5±0,1	13,6±0,4	3,4±0,2	9,0±0,3	7,8±0,3	8,7±0,3	2,5±0,1	6,1±0,2	6,0±0,2	9,0±0,3
C <sub>10</sub>	2,5±0,2	14,3±0,4	3,0±0,1	16,9±0,4	4,5±0,2	12,0±0,3	10,0±0,3	10,6±0,2	3,6±0,2	8,0±0,1	7,0±0,06	11,3±0,3
C <sub>11</sub>	3,0±0,2	17,2±0,4	3,4±0,2	20,7±0,4	5,5±0,2	14,1±0,3	11,8±0,3	13,6±0,3	4,8±0,1	10,4±0,2	7,9±0,3	13,1±0,4
C <sub>12</sub>	3,5±0,2	20,1±0,4	4,0±0,2	24,3±0,8	6,4±0,1	16,6±0,1	13,9±0,3	16,5±0,4	5,7±0,1	12,3±0,3	9,2±0,2	15,2±0,3
C <sub>13</sub>	4,0±0,2	23,0±1,3	4,5±0,9	28,0±0,6	7,0±0,3	19,0±0,4	16,0±0,4	19,1±0,3	7,1±0,2	15,0±0,3	10,0±0,2	17,0±0,3

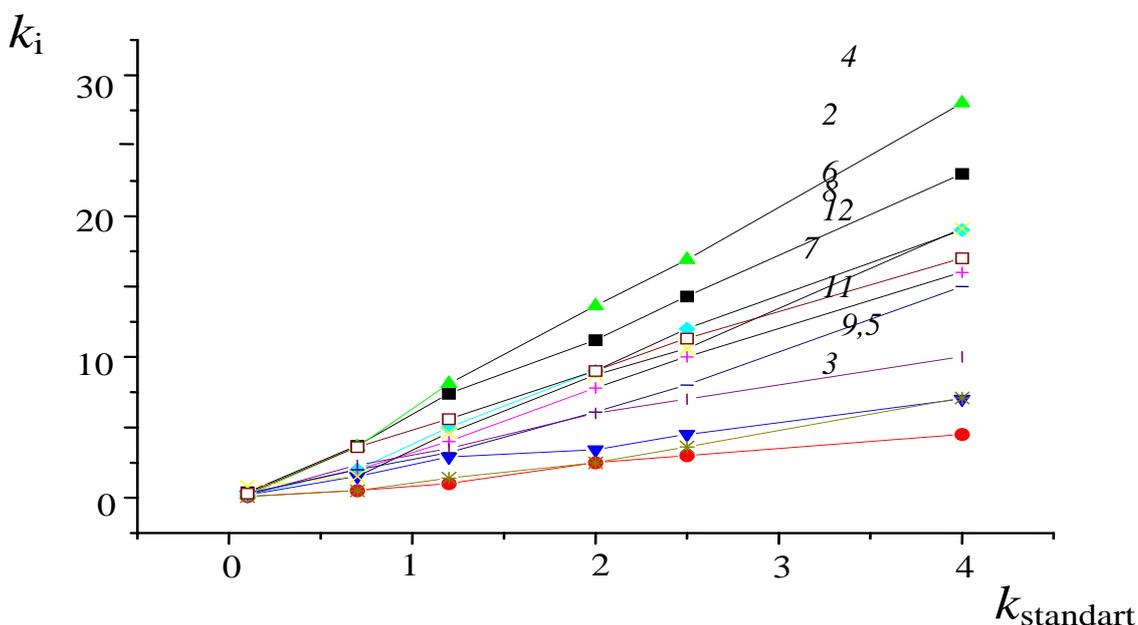
\* Обозначения колонок: 1 и 7 Силипор 075; 2 и 8 – 5 % Ni(*dmgl*)<sub>2</sub> на Силипоре 075; 3 и 9 - 5% ПМС нанесенного на Хроматон; 4 и 10 - 5% оксихинолината меди (Cu(ohl)<sub>2</sub>) на хромосорбе; 5 и 11 – 5 %Eu(*acac*)<sub>3</sub> на Силипоре 075; 6 и 12 - 5% ПММА, наполненного трифторацетатом меди(Cu(ТФА)<sub>2</sub>) и Ni(*acac*)<sub>2</sub> на Силипоре 075.

Однако полная блокировка и создание однородной поверхности не происходит, поскольку колонки по-разному удерживают хроматографируемые соединения. Так, для диметилглиоксиматов относительное время удерживания соединений, способных к  $\pi$ -комплексобразованию, в среднем в 1,5 раза меньше по сравнению с ацетилацетонатными комплексами.  $Ni(dmgl)_2$  имеет ненасыщенную координационную сферу и может включать в нее молекулы воды. Такое изменение НЖФ приводит, во-первых, к увеличению полярности и, во-вторых, к повышению растворимости сорбата за счет образования водородных связей, то есть к увеличению его удерживания. Способность к донорно-акцепторному взаимодействию наиболее выражена у  $Eu(acac)_3$ , поскольку вследствие делокализации электронной плотности в хелатном цикле склонность образовывать комплексы с кислородсодержащими электронодонорными и электроноакцепторными соединениями возрастает. Время удерживания всех соединений отличается от значений, полученных на колонке с чистым Силипором 075, что связано с неполным блокированием (или вероятной модификацией) водяным паром активных хелатных центров на поверхности сорбента.

Показана возможность идентификации алканов и ароматических соединений методом газовой хроматографии по отношениям коэффициентов емкости сорбатов, определяемых в различных условиях, одно из которых принято за стандартное. Использование хелатов металлов в качестве стационарных фаз позволяет расширить возможности идентификации за счет изменения коэффициентов емкости, которые на исследуемых сорбентах имеют достаточно высокие значения.

Колонка с исходным Силипором 075 в условиях хроматографии в потоке водяного пара (колонка 1) принята в качестве стандартной, так как на ней наблюдаются наименьшие значения коэффициентов емкости  $n$ -алканов. Графики корреляционных зависимостей  $k_i$  для различных колонок приведены на рисунке 4.4. По сравнению с принятой за стандартную колонкой с Силипором 075 в потоке паров воды в качестве подвижной фазы графики корреляционных зависимостей коэффициентов емкости можно разделить на две группы. В

первую входят колонки с 5 %  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  на Силипоре 075, 5% ПММА, наполненного  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и 5 % ПМС на Хроматоне. Для этих колонок применение стационарных фаз, содержащих внутрикомплексные соединения, и переход к условиям хроматографии в потоке водяного пара не вызывает существенных изменений емкости колонки по отношению к  $n$ -алканам. Пары воды подавляют активность имеющихся на поверхности сорбентов сорбционных центров, что видно из уменьшения углов наклона линейных корреляционных зависимостей относительно друг друга (колонки 3–9; 5–11).



**Рисунок 4.4 – Зависимости коэффициентов емкости  $n$ -алканов  $\text{C}_6\text{--C}_{13}$  ( $k_i$ ) в экспериментальных условиях от коэффициентов емкости этих же соединений в условиях, принятых за стандартные (колонка 1 в потоке водяного пара; номера корреляционных зависимостей соответствуют обозначениям колонок в таблице 4.3).**

Вторая группа представлена колонками с 5 %  $\text{Cu}(\text{oxhl})_2$  на хромосорбе и 5 %  $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$  на Силипоре 075. Для этих сорбентов наблюдается уменьшение сорбционной емкости при замене водяного пара на гелий. К этой же группе, по-видимому, следует отнести и Силипор 075, так как применение водяного пара также приводит к снижению сорбционной емкости колонки с этим адсорбентом. В данном случае главную роль играют взаимодействия сорбата с модифицированной водяным паром НЖФ. В целом корреляционные

зависимости линейны в диапазоне исследованных значений, что подтверждают и данные регрессионного анализа (таблица 4.5).

**Таблица 4.5. Коэффициенты линейной регрессии ( $a, b$ ), коэффициент корреляции ( $r$ ), стандартное отклонение параметров регрессии от экспериментальных ( $s_d$ ) для коэффициентов емкости  $n$ -алканов на исследованных колонках. Номера колонок соответствуют обозначениям в таблице 4.3.**

Колонка	$a$	$b$	$r$	$s_d$
2	-0,11	5,77	0,9994	0,032
3	-0,16	1,20	0,9914	0,025
4	-0,90	7,20	0,9992	0,043
5	0,41	1,70	0,9857	0,043
6	-0,86	4,98	0,9981	0,048
7	-0,58	4,14	0,9983	0,037
8	-0,96	4,86	0,9925	0,093
9	-0,64	1,81	0,9962	0,048
10	-0,87	3,77	0,9922	0,074
11	0,42	2,51	0,9933	0,046
12	0,36	4,24	0,9985	0,037

Сравнение угловых коэффициентов ( $b$ ) для различных колонок показывает, что наиболее чувствительными корреляционными зависимостями являются отношения к стандартным величинам коэффициентов емкостей колонок с 5 %  $\text{Cu}(\text{oxhl})_2$  на хромосорбе Р и 5%  $\text{Ni}(\text{dmgl})_2$  на Силипоре 075. В связи с этим данные колонки являются наиболее перспективными для идентификации компонентов смесей углеводородов. По сравнению с применением геля в условиях хроматографии в потоке водяного пара наблюдаются несколько большие различия в углах наклона графиков (например, для колонок 4 и 10, 2 и 8).

Таким образом, поведение коэффициентов емкости  $n$ -алканов на хелатсодержащих сорбентах в условиях хроматографии с использованием водяного пара в качестве подвижной фазы вполне соответствует их химическим свойствам. При этом возможность применения метода идентификации компонентов по графическим корреляционным зависимостям коэффициентов емкости сохраняется в условиях хроматографии в потоке водяного пара на сорбентах, модифицированных внутрикомплексными соединениями. В

парофазном варианте газовой хроматографии возрастает скорость элюирования алифатических и ароматических углеводородов, причем наиболее заметно для ряда алканов. Одновременно улучшается симметричность хроматографических пиков для алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$ , что позволяет проводить селективное разделение в изотермическом режиме при повышении экспрессности анализа.

Для сорбента с  $Zn(acac)_2$  в таблице 4.6 представлены данные только для синтезированного поверхностного слоя, так как комплекс, нанесенный из раствора и закрепленный термическим способом, не обладает достаточной устойчивостью в условиях парофазной хроматографии. Выше температуры  $130^\circ C$  селективность разделения на Силипоре, модифицированном синтезированными комплексами  $Fe(acac)_3$  и  $Ni(acac)_2$ , существенно снижается.

Величина коэффициента емкости колонок с модифицированными сорбентами соответствует достаточной разделительной способности, что подтверждается данными по селективности стационарной фазы при разделении компонентов гомологических рядов (таблица 4.7). Следует отметить, что корреляция между величинами коэффициентов селективности  $k_c$  и  $\alpha$  может служить для оптимизации выбора стационарной фазы, применяемой при разделении углеводородов, в зависимости от состава анализируемой смеси.

Наибольшая селективность разделения наблюдается на Силипоре, модифицированном  $Ni(acac)_2$ , несколько меньше для  $Fe(acac)_3$  и  $Zn(acac)_2$ . Это согласуется со строением внешней электронной оболочки этих ионов. Незавершенные  $d$ -подуровни способствуют реализации донорно-акцепторных межмолекулярных взаимодействий. комплексообразованию. Однако абсолютное время удерживания на Силипоре с поверхностно-привитым слоем  $Ni(acac)_2$  выше, чем для остальных ацетилацетонатов.

Хелаты  $Fe(acac)_3$  и  $Zn(acac)_2$  образуют внешнесферный аквакомплекс с полярными молекулами воды, что частично экранирует электростатическое поле иона. В случае  $Zn^{2+}$  электронодефицитная часть хелата слабо экранирована молекулами воды, что приводит к более эффективным межмолекулярным взаимодействиям. Наличие двойной связи в молекуле сорбата существенно не сказывается на селективности разделения, хотя и увеличивает абсолютное время удерживания алкенов.

**Таблица 4.6 – Относительное время удерживания углеводородов по *n*-гексану ( $t_{r(отн)}$ ) и коэффициент емкости колонки ( $k'$ ) модифицированном Силипоре 075**

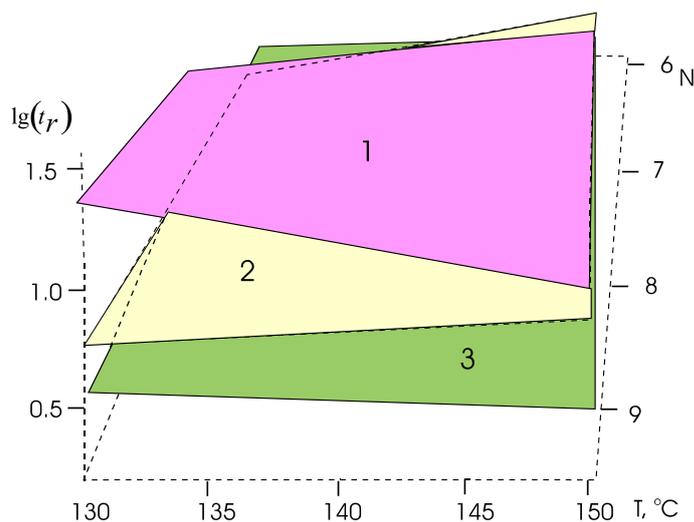
Модификатор	Ni( <i>асас</i> ) <sub>2</sub>						Zn( <i>асас</i> ) <sub>2</sub>				Fe( <i>асас</i> ) <sub>2</sub>					
	синтез		раствор		раствор		синтез		синтез		синтез		раствор		раствор	
<i>T</i> , °C	130		130		150		130		150		130		130		150	
	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$	$t_{r(отн)}$	$k'$
<i>n</i> -Пентан	0.71	0.42	0.70	0.54	0.77	0.40	0.83	0.66	0.92	0.84	0.83	0.66	0.78	0.64	0.82	0.56
<i>n</i> -Гексан	1.00	1.05	1.00	0.92	1.00	0.90	1.00	0.99	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.08	1.00	1.11
<i>n</i> -Гептан	1.43	1.86	1.45	1.58	1.29	1.90	1.19	1.38	1.10	1.20	1.25	1.50	1.22	1.44	1.22	1.44
<i>n</i> -Октан	2.00	3.00	1.94	2.14	1.57	2.88	1.51	2.02	1.19	1.38	1.57	2.14	1.54	2.02	1.51	2.08
<i>n</i> -Нонан	2.78	4.56	2.99	3.00	2.00	4.98	1.76	2.52	1.33	1.66	2.00	3.00	2.00	2.72	1.86	3.00
<i>n</i> -Декал	3.98	6.96	4.40	4.14	2.57	7.80	2.14	3.28	1.43	1.86	2.50	4.00	2.56	3.70	2.35	4.12
<i>n</i> -Ундекан	5.36	9.72	6.64	5.94	3.47	12.3	2.61	4.22	1.57	2.14	3.28	5.56	3.50	4.98	2.99	6.00
<i>n</i> -Додекан	7.62	14.4	10.5	8.04	4.52	20.0	3.18	5.36	1.72	2.44	4.47	7.94	4.57	6.52	3.76	8.14
<i>n</i> -Тридекан	10.9	20.8	15.5	10.7	5.88	30.0	3.80	6.60	1.87	2.74	5.88	10.8	5.72	8.70	4.85	10.4
Гексен-1	1.86	2.72	3.71	6.42	2.60	4.20	1.57	2.14	0.96	0.92	1.17	1.34	1.18	1.36	1.00	1.00
Гептен-1	3.00	5.00	9.00	17.0	5.20	9.40	1.86	2.72	1.22	1.44	1.67	2.34	1.45	1.90	1.18	1.36
Октен-1	4.82	8.64	21.0	41.0	9.78	18.6	2.19	3.38	1.55	2.10	2.33	3.66	1.73	2.46	1.38	1.76
Бензол	2.00	3.00	1.43	1.86	1.80	2.60	1.24	1.48	2.39	3.78	1.67	2.34	1.45	1.90	1.11	1.22
Толуол	2.57	4.14	2.14	3.28	3.00	5.00	1.57	2.14	4.51	8.02	2.00	3.00	2.45	3.90	1.89	2.78
<i>m</i> -Ксилол	3.29	5.58	3.05	5.10	4.60	8.20	2.00	3.00	-	-	2.50	4.00	4.07	7.14	3.22	5.44
Псевдокумол	4.31	7.62	4.57	8.14	6.95	12.9	2.64	4.28	-	-	3.23	5.46	7.20	13.4	5.64	10.3

**Таблица 4.7 – Параметры разделения сорбатов между классами ( $k_c$ ) и внутри гомологического ряда ( $\alpha$ ) для углеводородов**

Модификатор		Ni(acac) <sub>2</sub>			Zn(acac) <sub>2</sub>		Fe(acac) <sub>2</sub>		
р		синтез	раствор	раствор	синтез	синтез	синтез	раствор	раствор
Способ приготовления сорбента									
T, °C		130	130	150	130	150	130	130	150
Алканы	$k_c$	0.45±0.06	0.38±0.04	0.43±0.02	0.28±0.05	0.18±0.05	0.38±0.07	0.31±0.04	0.42±0.08
	$\alpha$	1.49±0.01	1.40±0.02	1.57±0.02	1.33±0.01	1.20±0.01	1.39±0.02	1.38±0.01	1.44±0.02
Алкены	$k_c$	0.55±0.05	0.83±0.07	0.70±0.05	0.23±0.03	0.42±0.12	0.47±0.04	0.31±0.02	0.38±0.02
	$\alpha$	1.80±0.01	2.62±0.03	2.24±0.01	1.27±0.01	1.51±0.03	1.62±0.02	1.33±0.01	1.36±0.05
Арены	$k_c$	0.31±0.01	0.45±0.02	0.52±0.11	0.34±0.01	0.72±0.09	0.29±0.03	0.65±0.03	0.65±0.11
	$\alpha$	1.38±0.02	1.55±0.01	1.75±0.02	1.43±0.01	2.12±0.01	1.32±0.02	1.85±0.01	1.92±0.02

С повышением температуры колонки селективность разделения гомологического ряда алкенов снижается более значительно, чем для алканов, что указывает на дополнительный вклад в удерживание  $\pi$ -комплексобразования с участием электронодефицитного атома металла. Поведение ароматических углеводородов изменяется в зависимости от природы комплекса, нанесенного на поверхность Силипора.

Таким образом, относительное удерживание ароматических и алифатических углеводородов является более выраженной функцией температуры, чем относительное удерживание алкенов по сравнению с алканами. Вероятно, это связано с аддитивным сочетанием факторов уменьшения скорости элюирования при более низких температурах. В таких условиях удерживание парафинов ослабляется, поскольку толщина водной пленки на поверхности увеличивается, что ведет к уменьшению площади поверхности за счет закрытия мелких и частичного заполнения более крупных пор. Это частично компенсирует общее снижение скорости элюирования при уменьшении температуры. При увеличении толщины пленки полярной фазы удерживание ароматических соединений усиливается, что соответствует аддитивному эффекту. Таким образом, в условиях парофазной газовой хроматографии изменение толщины водной пленки в зависимости от температуры может служить фактором для дополнительного регулирования селективности разделения ароматических и алифатических углеводородов. На рисунке 4.5 представлены зависимости логарифмов относительного времени удерживания алифатических и ароматических соединений при различных температурах на колонке с  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , нанесенным на поверхность Силипора 075 из раствора.



**Рисунок 4.5 – Разделение ароматических углеводородов (1), алкенов (2) и алканов (3) при различных температурах ( $N$ - число атомов углерода в молекуле).**

Плоскость, соответствующая элюированию алканов, отличается небольшим углом наклона и позволяет аппроксимировать данные в область углеводородов с числом атомов углерода 14-18. При этом наложение плоскостей, отвечающих аренам и алкенам, также отсутствует, что указывает на селективность разделения. Плоскость алкенов ограничена с обеих сторон температурного интервала, т.е. выход за пределы рабочих температур не позволяет провести их элюирование отдельно от алканов и ароматических углеводородов. При увеличении числа углеродных атомов в молекулах разделение становится возможным, поскольку в этом направлении плоскость данных для алкенов не пересекается с соседними. Наибольшая селективность, характеризуемая углом наклона, отмечена для ароматических углеводородов, причем максимальный градиент находится в области низких температур и большей молекулярной массы соединений. Исходя из графических данных, можно предположить, что наиболее селективное разделение наблюдается в области температур 130 – 135  $^\circ\text{C}$ , так как расстояние между плоскостями здесь максимальное.

Различие в хроматографических свойствах между синтезированными поверхностно-привитыми слоями и нанесенными на поверхность Силипора из раствора связано с доступностью для сорбатов активных центров хелата и возможностью их блокирования молекулами воды. Однако различие в

относительном времени удерживания при равной температуре не существенно, что позволяет считать более важным фактором площадь поверхности раздела фаз «газ – жидкость», поскольку удерживание насыщенных углеводородов обусловлено их сильной сорбцией на границе раздела фаз.

#### 4.3. Разделение сложных смесей кислородсодержащих соединений на ацетилацетонатах металлов

Для решения ряда задач хроматографического анализа применяют термическую обработку комбинированных НЖФ на основе ПЭГ, что позволяет расширить круг анализируемых веществ. Такое явление связано с дополнительной координацией цепей ПЭГ друг с другом, приводит к дальнейшей локализации электронной плотности в хелатном кольце и усилению связи ионов металла в  $Me(acac)_n$  с атомами кислорода в полимере. Кроме того координирование атомов кислорода полимерной цепи ионами металлов снижает их способность к  $\pi$ -комплексобразованию по донорно-акцепторному механизму. После такой обработки данные фазы могут представлять практический интерес, например, при хроматографическом разделении сложных смесей (рисунок 4.6.).

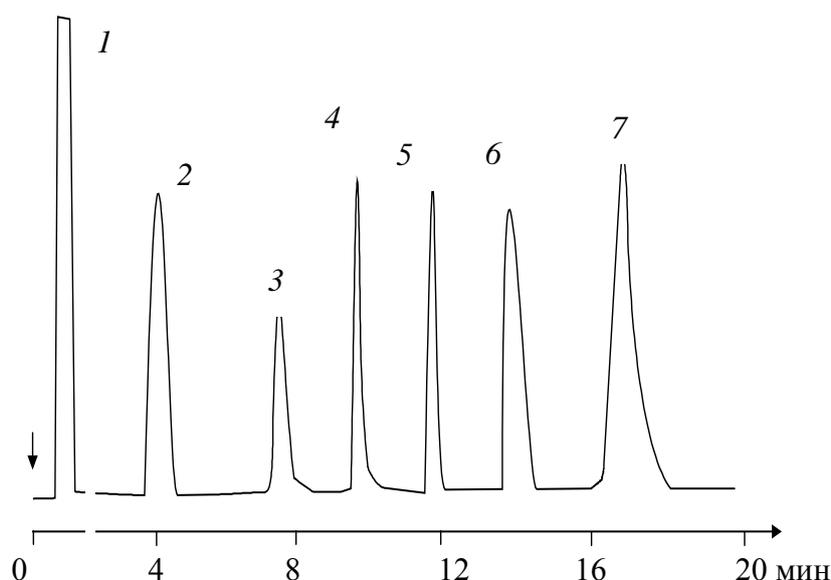
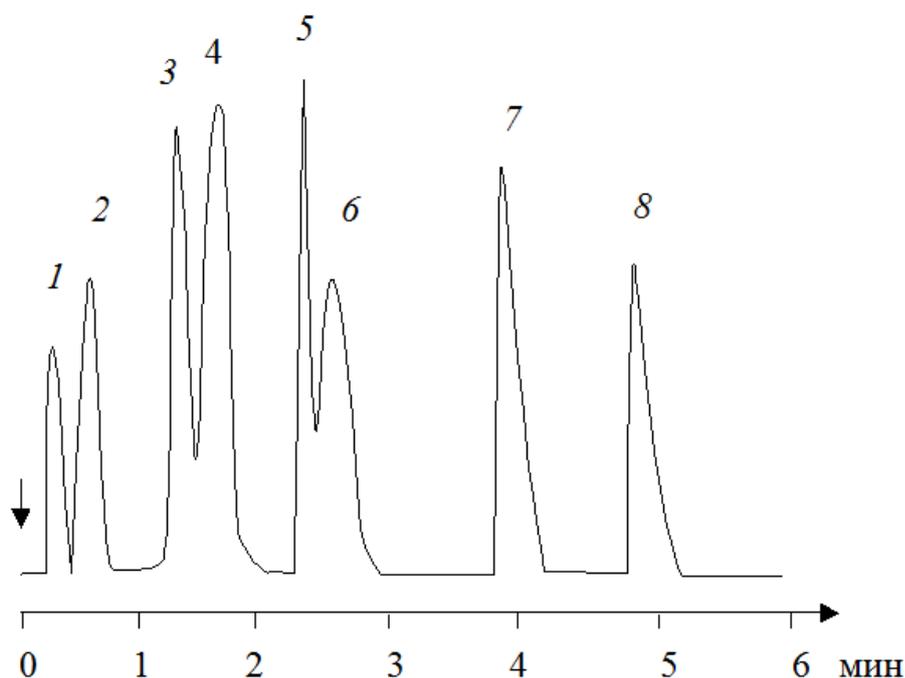
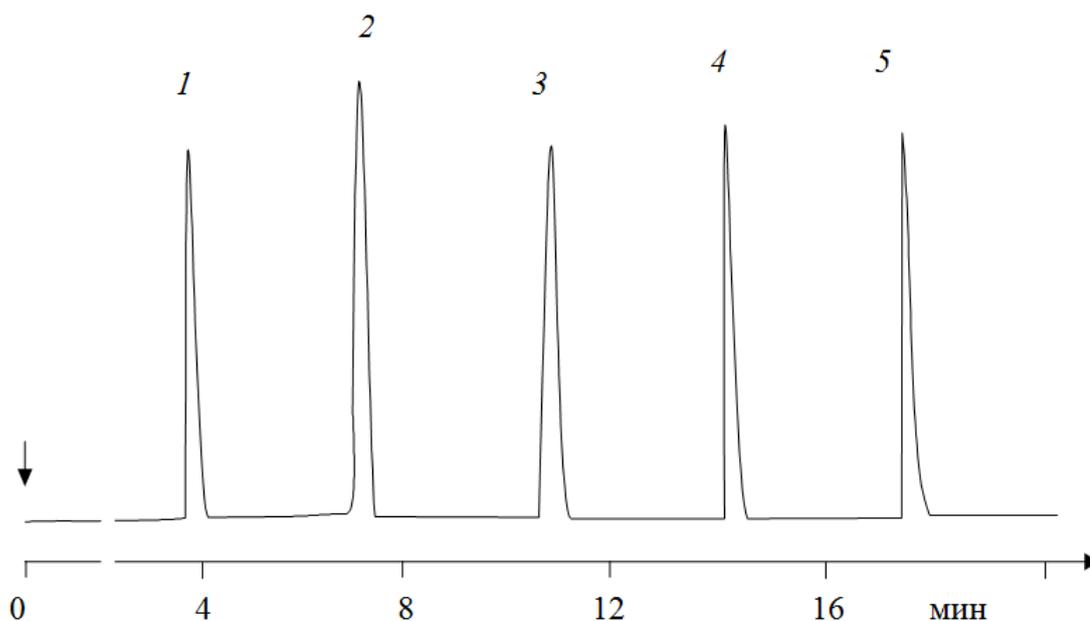


Рисунок 4.6. – Хроматограмма модельной смеси метиловых эфиров карбоновых кислот на стеклянной колонке 1,27м x 3мм с фазой 5%  $Ni(acac)_2$  и 5% ПЭГ 20М на Хроматоне N AW в режиме программирования температуры от 110 до 190 °С (6 °С/мин): 1- растворитель; метиловые эфиры карбоновых кислот: 2-  $C_8$ , 3-  $C_{10}$ , 4-  $C_{12}$ , 5-  $C_{13}$ , 6-  $C_{14}$ , 7-  $C_{15}$ .

Использование режима программирования температуры позволяет селективно разделить смесь альдегидов и спиртов различного строения, соответствующую качественному составу основных примесей алкогольной продукции, что видно из приведенной хроматограммы (рисунок 4.7.). На сорбентах с  $Ni(acac)_2$  проведено разделение смеси кетонов, включающей как неразветвленные гомологи, так и изомерные соединения (рисунок 4.8.). В целях дополнительной идентификации компонентов анализируемых смесей экспериментально определены температуры удерживания сорбатов на исследуемых фазах.

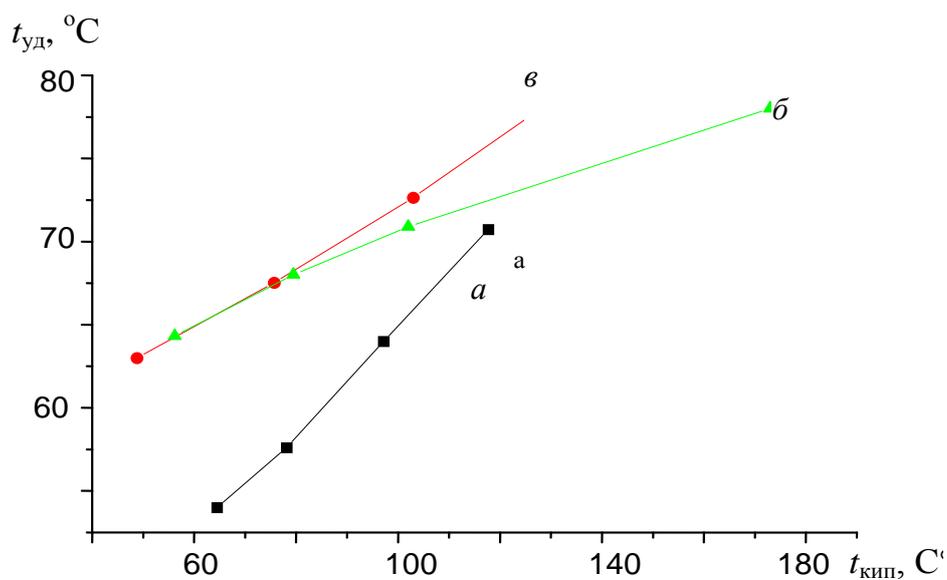


**Рисунок 4.7 – Хроматограмма смеси *n*-спиртов, изомеров и альдегидов на стеклянной колонке 1,27м x 3мм с фазой 5%  $Ni(acac)_2$  и 5% ПЭГ 20М на Хроматоне в режиме программирования температуры от 50 до 120 °С (6 °С/мин), *t* - время удерживания (мин): 1- ацеталь; 2- метанол; 3- этанол; 4- пропаналь; 5-пропанол; 6- изобутанол; 7- бутанол; 8- изопентанол**



**Рисунок 4.8.** – Хроматограмма модельной смеси кетонов на стеклянной колонке 1,27м x 3мм с фазой 5%  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и 5% ПЭГ 20М на Хроматоне N AW HMDS в режиме программирования температуры от 60 до 120 °С (6°С/мин): 1- 3-пентанон; 2- 4-метил-2-пентанон; 3- 4-гептанон; 4- 2-гептанон; 5- 3-октанон.

Графические зависимости температуры удерживания сорбата от соответствующей температуры кипения для альдегидов и кетонов приведены на рисунок 4.9.



**Рисунок 4.9.** – Зависимость температуры удерживания ( $t_{\text{уд}}$ ) от температуры кипения ( $t_{\text{кип}}$ ) соединений на Хроматоне N AW с 5% ПЭГ 20М и 5%  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ : а- спирты  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ; б- кетоны  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ ; в-альдегиды  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$

Как видно из графиков, представленные зависимости линейны для всех анализируемых классов органических веществ, что указывает на преимущества режима программирования температуры для разделения смесей альдегидов, спиртов и кетонов на хелатсодержащих смешанных фазах. Наибольшая селективность разделения внутри гомологических рядов данных кислородсодержащих соединений достигается при использовании  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

На исследованных фазах проведено также разделение изомерных бутиловых спиртов: *n*-бутанола, изобутанола, вторичного и третичного бутанолов. На фазе, модифицированной 5%  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , достигнуто разделение всех компонентов смеси. На остальных фазах наблюдается перекрывание хроматографических пиков изобутанола и вторичного бутилового спирта, обладающих близкими параметрами удерживания.

#### **4.4. Идентификация фенола в природных и сточных водах**

Применение хелатсодержащих сорбентов позволяет успешно решить задачу одновременной идентификации и определения фенола и его производных в водных объектах методом газовой хроматографии. Эти фазы обладают достаточной чувствительностью и полярностью не только к фенолу и продуктам его деструкции, но и к другим вредным органическим веществам различных классов, встречающимся в природных объектах. Актуальным является повышение селективности и экспрессности определения данных соединений с целью улучшения качества мониторинга окружающей среды и совершенствования методов анализа природных объектов.

Достигнуто воспроизводимое разделение фенола, резорцина, пирокатехина, *o*-бензохинона, *n*-бензохинона, *o*-метилфенола, 2-изопропил-5-метилфенола на сорбентах, модифицированных различными комплексами металлов при сокращении времени их определения. Характеристики удерживания различаются в зависимости от природы комплексных соединений и полярности НЖФ. Данные по относительному времени удерживания некоторых соединений приведены в таблице 4.8.

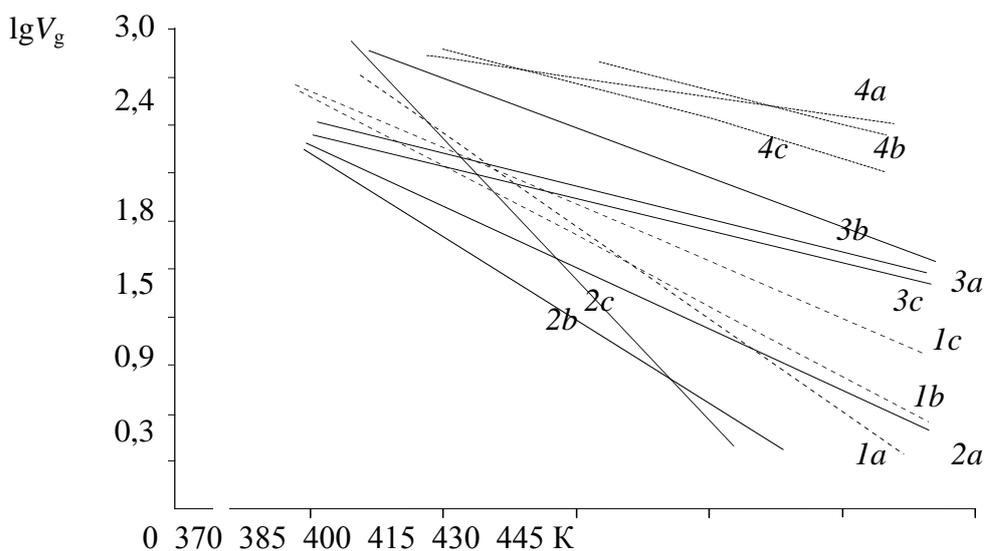
**Таблица 4.8. Относительное время удерживания (*n*-гексан) фенола и его производных на Хроматоне, модифицированном различными НЖФ**

№	Фаза	<i>t</i> , °С	Фенол	<i>n</i> - Бензохинон	<i>o</i> - Метилфенол	2-Изопропил- 5-метилфенол
1	5% Ni( <i>phen</i> ) <sub>2</sub> + 5% ПМС-100	120	19.0	9.3	12.4	15.9
		130	7.8	8.4	5.6	11.0
		140	3.4	7.1	2.8	6.4
		150	2.4	6.5	2.0	4.2
2	5% Ni( <i>dmgl</i> ) <sub>2</sub> +5% ПМС-100	100	22.0	8.9	12.4	32.6
		120	8.4	7.7	4.2	10.8
		130	5.4	6.8	2.4	3.6
		140	2.4	5.3	1.9	2.0
3	5% Ni( <i>phen</i> ) <sub>2</sub>	140	24.0	10.4	13.6	28.4
		150	14.8	8.2	10.2	11.4
		160	1.6	7.5	6.2	11.0
4	5% Cu( <i>acac</i> ) <sub>2</sub> + 5% ПЭГ 20М	140	121.6	42.6	117.0	256.0
		150	73.0	32.9	70.0	146.4
		160	50.6	27.4	48.4	97.2

Максимальное время элюирования сорбатов на комбинированной фазе 4 связано с использованием полярного полиэтиленгликоля, вносящего значительный вклад в межмолекулярное специфическое взаимодействие. Удерживание сорбатов на неполярной ПМС зависит от неспецифических взаимодействий, что обуславливает близкое время удерживания фенолов на фазах 1 и 2.

Оценена возможность применения хелатсодержащих фаз для дополнительной идентификации соединений ряда фенола при анализе объектов окружающей среды. Как известно, корректная идентификация органических соединений не может быть достигнута при их единичном хроматографическом определении и предполагает проведение анализа на двух колонках с НЖФ различной полярности, либо на одной НЖФ при различных температурах. При этом результат получается тем точнее, чем больше наклон графика зависимости логарифма удельного удерживаемого исправленного объема от температуры и больше теснота линейной связи.

Зависимости (рисунок 4.10) на хелатсодержащих НЖФ носят линейный характер, что подтверждено высокими значениями коэффициентов корреляции (не менее 0,995).



**Рисунок 4.10.** – Зависимость логарифма удельного удерживаемого исправленного объема от температуры на различных фазах. Номер зависимости соответствует порядковому номеру фазы в таблице 4.8.: *a*- фенол; *b*- *o*-метилфенол; *c*- 2-изопропил-5-метилфенол.

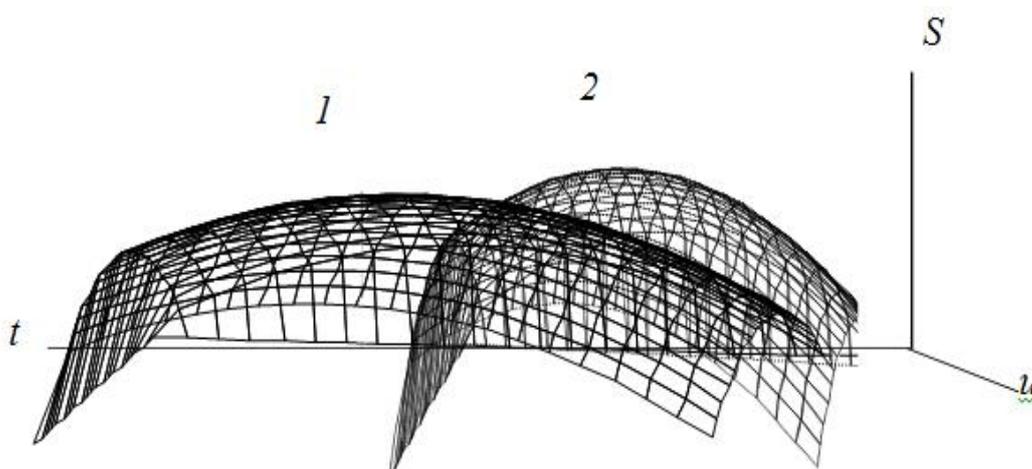
Наибольший наклон прямых для *o*-метилфенола и 2-изопропил-5-метилфенола отмечен на фазе 2, а для фенола - на фазе 1. Таким образом, для идентификации фенола и его производных наиболее информативно использование этих двух сорбентов. Кроме того, снижение температуры определения, возможное на фазе 2, приводит к уменьшению деструкции фенолов на активных центрах носителя внутри колонки и минимизирует вероятность появления артефактов с сохранением требуемой селективности разделения.

#### **4.5. Определение микропримесей анилина и его производных в водных объектах с использованием предварительного концентрирования**

Применение хелатсодержащих сорбентов с комбинированными НЖФ для предварительного концентрирования предложено при извлечении анилина и его производных из водных растворов, в том числе в присутствии мешающих компонентов. С целью определения оптимальных условий динамической экстракции скорость газа, проходящего через раствор анилина, концентрация которого соответствовала уровню ПДК, изменяли от 10 см<sup>3</sup>/мин до 70 см<sup>3</sup>/мин; время экстракции составляло от 15 до 60 мин. В качестве отклика принята площадь хроматографического пика анилина при скорости газа-носителя в хроматографической колонке 30 см<sup>3</sup>/мин. После окончания концентрирования в

стандартном улавливающем устройстве сорбированные продукты десорбировали из концентратора в хроматографическую колонку при температуре 190 °С и дальнейшее количественное определение осуществляли по площади хроматографического пика анилина.

Поверхности отклика, соответствующие оптимизированным зависимостям для модифицированного  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  Силипора 075 и тенакса GC, выбранного в качестве эталона сравнения, представлены на рисунке 4.11. Следует отметить, что поверхность отклика для случая тенакса GC обладает большей кривизной и приводит к существенному снижению площади хроматографического пика анилина даже при малых отклонениях от оптимальных времени экстракции и объемной скорости геля.



**Рисунок 4.11. – Оптимизационная поверхность при концентрировании на модифицированном Силипоре (1) и тенаксе GC (2).**

Как видно из графической зависимости процесс концентрирования на модифицированном Силипоре менее чувствителен к изменению скорости газ-носителя и времени концентрирования, что делает использование данного сорбента более выгодным с точки зрения воспроизводимости результатов анализа и снижает вероятность появления систематической погрешности. Полноту извлечения определяли методом «введено-найдено» в сочетании с повторной экстракцией анилина из модельного раствора. Потери анилина при таком концентрировании невелики и составляют  $9,3 \pm 0,7\%$ .

Оценено соотношение потерь анилина при реакциях в растворе, инициированных действием УФ-составляющей солнечного спектра, и вследствие неполноты экстракции. Для этого раствор анилина с концентрацией

0,6 мг/л подвергали УФ-облучению с основными длинами волн 254 нм и 313 нм. Показано, что за время концентрирования до 7 % анилина может быть потеряно вследствие различных химических взаимодействий, что вызвано повышенной реакционной способностью микроколичеств анилина, неустойчивого в разбавленных растворах. Коэффициент линейной корреляции для начального участка кинетической кривой снижения концентрации анилина от временив логарифмических координатах равен  $0,9996 \pm 0,0003$ , что указывает на присутствие реакции первого порядка.

Для оценки селективности и величины предела обнаружения анилина при концентрировании на силикагеле, модифицированном  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , в присутствии других соединений, в модельные растворы вносили соизмеримые количества *n*-спиртов, ароматических соединений и *n*-алканов. Из данных таблицы 4.9. следует, что наибольшее влияние на точность определения анилина оказывает присутствие спиртов. При этом заниженный результат связан, по-видимому, с протеканием реакций между соответствующим компонентами смеси и анилином. Предельные углеводороды и ароматические соединения не оказывают существенного влияния на точность хроматографического определения, несколько завышая результаты анализа.

**Таблица 4.9. Результаты определения анилина в модельных смесях (*n* = 4-5; *P* = 0,95)**

Мешающее вещества	Введено, мкг	Найдено, $x \pm \Delta x$ , мкг	$s_r$
Фон	25,0	$22,7 \pm 0,7$	0,010
Спирты ( $C_1$ - $C_4$ )	25,0	$20,2 \pm 0,6$	0,011
Алканы ( $C_5$ - $C_9$ )	25,0	$23,6 \pm 0,9$	0,014
Ароматические соединения*	25,0	$25,7 \pm 0,5$	0,007

\* смесь бензола, толуола, нитробензола.

Для дополнительной проверки надежности применения Силипора 075, модифицированного  $\text{Eu}(\text{acac})_3$ , при сорбционном концентрировании определен коэффициент распределения анилина между газовой и водной фазами с тенаксом GC в качестве сорбента сравнения. Полученные значения коэффициента совпадают в пределах случайной погрешности и имеют среднюю величину 2.6.

#### 4.6. Концентрирование летучих соединений пихтового экстракта

Проведено концентрирование методом газовой экстракции летучих соединений пихтового CO<sub>2</sub> экстракта. Для этого использованы концентраторы в виде кварцевых трубок длиной 60 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненные тенаксом GC, Силипором 075 с 5% Eu(acac)<sub>3</sub> и Хроматоном N AW с 5% Ni(dmgl)<sub>2</sub> и 5% ПМС 100. Сорбционная емкость таких концентраторов (таблица 4.10.) весьма значительна и изменяется при переходе от одного класса органических соединений к другому.

**Таблица 4.10. Условная сорбционная емкость (25 °С) и степень десорбции (200 °С) сорбентов: 1- Хроматон N AW с 5% Ni(dmgl)<sub>2</sub> и 5% ПМС; 2- Силипор 075 с 5% Eu(acac)<sub>3</sub>**

Соединение	Сорбционная емкость, мг/г		Степень десорбции, %	
	1	2	1	2
<i>n</i> -Гексан	31.4	1.1	90.5	77.0
<i>n</i> -Октан	345.6	19.9	97.6	78.7
Бензол	238.3	1001.0	83.1	72.8
Толуол	465.4	1995.3	93.7	83.7
<i>m</i> -Ксилол	722.4	5002.5	94.2	86.0
Ацетон	21.0	251.2	91.2	74.2
Бутанон-2	35.6	1258.9	69.9	69.4
Нитрометан	19.8	-	100.0	67.3
Этанол	16.8	-	80.0	66.4
Бутанол-1	81.1	-	90.1	77.7

Особенно заметна селективность сорбции для модифицированного Силипора. Однако степень десорбции на нем ниже, чем на Хроматоне N AW с 5% Ni(dmgl)<sub>2</sub> и 5% ПМС-100. Возможно это связано с большой удельной поверхностью силикагеля и затруднением десорбции из мелких пор, а также модификацией поверхности сорбента молекулами, способными к донорно-акцепторным взаимодействиям. Применение различных типов сорбционных материалов в отдельности, а также их комбинаций в варианте последовательного концентрирования с предварительным вычитанием отдельных компонентов, позволило более детально изучить состав анализируемых веществ. При использовании в качестве ловушки концентратора с 5 % Eu(acac)<sub>3</sub> на Силипоре 075 удалось отделить кислородсодержащие соединения. Оставшиеся

компоненты сконцентрированы на тенаксе GC или Хроматоне N AW с 5% Ni(*dmgl*)<sub>2</sub> и 5% ПМС 100. Хроматографический анализ на кварцевых капиллярных колонках с фазами различной полярности проведен с использованием параметров удерживания эталонных соединений (таблица 4.11.).

**Таблица 4.11 – Результаты анализа состава летучих соединений углекислотного экстракта пихты.**

Соединение	Содержание, % отн.	Соединение	Содержание, % отн.
Этилацетат	55.7	1-Этоксн-3-пентанол	0.6
Тетрагндрофуран	12.8	2-Этилгексаналь	0.2
2-Метилбутираль	4.2	Пентилбутираль	0.1
Бутилформиат	17.2	Изопулегон	0.3
Пентанон-2	1.2	Терпинеол-4	4.8

При этом необходимо отметить, что применение в ходе концентрирования различных сорбентов дает возможность получить более достоверное представление о составе анализируемого образца, поскольку в него входят соединения различных классов и некоторые компоненты не удавалось сконцентрировать даже на таком универсальном сорбенте, как тенакс GC.

#### 4.7. Разделение кето-енольных таутомеров на хелатсодержащих НЖФ

На хелатсодержащих НЖФ показана возможность разделения кетонной и енольной форм лекарственного препарата гидрохлорида 2-метиламино-2-(2-хлорфенил) циклогексанона (кетамин). Большинство опубликованных работ по исследованию свойств кетамина посвящены изучению трансформации препарата в организме, продуктам его метаболизма или производным методами ПМР, полярографии и газовой хроматографии [244–247].

В результате экспериментов на сорбенте Хроматоном с НЖФ 5% ПМС с Ni(*dmgl*)<sub>2</sub> и 5% SE 30 с Eu(*acac*)<sub>3</sub> получено воспроизводимое разделение хроматографического пика, соответствующее различным изомерным формам кетамина. Для установления природы полученных хроматографических пиков использованы электронная спектроскопия и ВЭЖХ. Исследование электронных спектров показало присутствие в растворе этанола енольной и кетонной форм

кетамин. Методом ВЭЖХ подтверждено соответствие препарата фармакопейным стандартам на содержание основного компонента (99,8%). Модифицирование стандартных фаз хелатами металлов повысило их селективность по отношению к таутомерам и привело к возможности разделения енольной и кетонной форм кетамина. Разделение воспроизведено в различных условиях (таблица 4.12.)

**Таблица 4.12 – Коэффициент селективности фазы ( $k_C$ ), коэффициент разделения ( $K$ ) и процентное содержание енольной формы кетамина на хелатсодержащих стационарных фазах при различных температурах**

Сорбент	$t, ^\circ\text{C}$	$k_C$	$K$	$C, \%$
5% ПМС + 5% $\text{Ni}(\text{dmg})_2$	170	0,57	3,7	7
	180	0,55	2,0	8
	190	0,49	1,6	8
5% SE30 + 5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	160	0,72	1,4	9
	170	0,14	0,4	8
	180	0,86	1,5	14
	190	0,67	1,0	9

Максимальной селективностью  $k_C$  обладает неподвижная фаза с  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  при 160 °С. Кроме того, небольшое время удерживания за счет использования короткой (0,5 м) колонки с этой фазой позволяет завершить определение за 3 мин. При температурах ниже 150 °С таутомеры элюируют в виде асимметричных размытых пиков, что обуславливает выбор рабочих температур свыше 170 °С.

Разделение таутомерных форм кетамина и их хроматографическое определение проведено в различных растворителях: этанол, гексан, этилацетат, бензол, хлороформ. Разделение пика кетамина зафиксировано при использовании этанола и этилацетата, причем соотношение площадей пиков отличалось от полученного при исследовании водного раствора. Максимальное количество енольной формы, равное 16 % определено в этаноле, что соответствует представлениям о влиянии полярных растворителей на кето-енольное равновесие.

Необходимо отметить, что для ацетилацетона, также имеющего кетонную и енольную формы, разделение на использованных фазах не было достигнуто.

Однако в дальнейшем удалось селективно разделить таутомеры на Хроматоне N AW с 5% ПЭГ 20М и 5%  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

#### 4.8. Диэтилдитиокарбаматы в газовой хроматографии

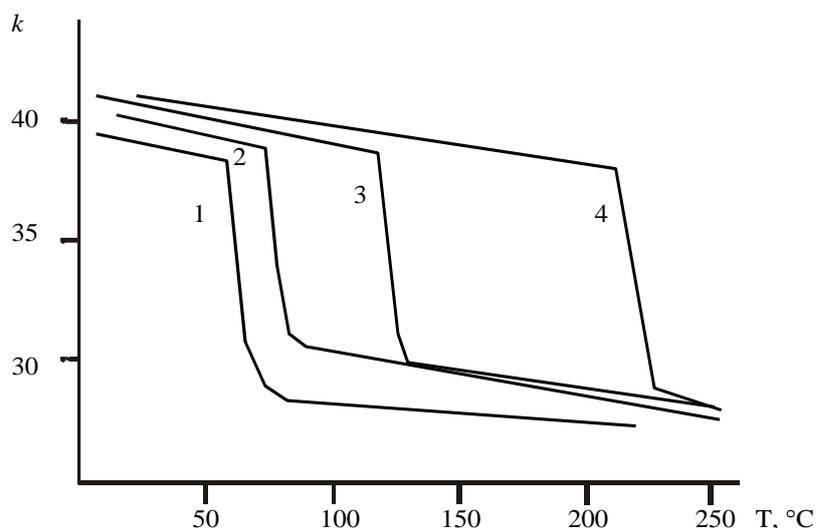
В настоящее время металлсодержащие соединения с фазовым переходом до 250 °С находят все более широкое применение в газовой хроматографии [248-250], что связано с возможностью обратимого перехода из твердой фазы в жидкую или с состоянием мезофазы для жидких кристаллов [251]. Большинство термостабильных металлсодержащих соединений не обладают фазовым переходом.

Для варьирования хроматографических характеристик за счет фазового перехода используют бинарные фазы комплексов с полимерными материалами [252-254]. Однако, при этом система значительно усложняется за счет аддитивных эффектов и образования макрохелатов. Применение металлсодержащих НЖФ, обладающих собственным фазовым переходом, позволяет анализировать смеси веществ с большим диапазоном температур кипения без усложнения состава НЖФ.

Исследовано разделение алкилзамещенных бензола и толуола на адсорбционных слоях диалкилдитиокарбаматных комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  с различными заместителями и температурами плавления. Составлен ряд последовательных фаз диэтилдитиокарбамата (ДЭДТК), дипропилдитиокарбамата (ДПДТК), дибутилдитиокарбамата (ДБДТК) и дипентилдитиокарбамата (ДПнДТК)  $\text{Ni}$ . Диалкилдитиокарбаматы  $\text{Ni}^{2+}$  переходят в жидкое состояние с изменением хроматографических свойств системы как показано на рисунке 4.12. Фазовый переход показан на графиках фактора удерживания  $k = \frac{t_x - t_0}{t_0}$  от температуры.

Удерживание соединений уменьшается с увеличением температуры колонки до области перехода, затем переходит на новый уровень в соответствии с измененным состоянием фазы, затем снова постепенно снижается. Время удерживания ароматических соединений на адсорбционном слое в жидком состоянии выше, чем для твердой фазы при одинаковой температуре, но его снижение после точки фазового перехода происходит медленнее. Это видно из

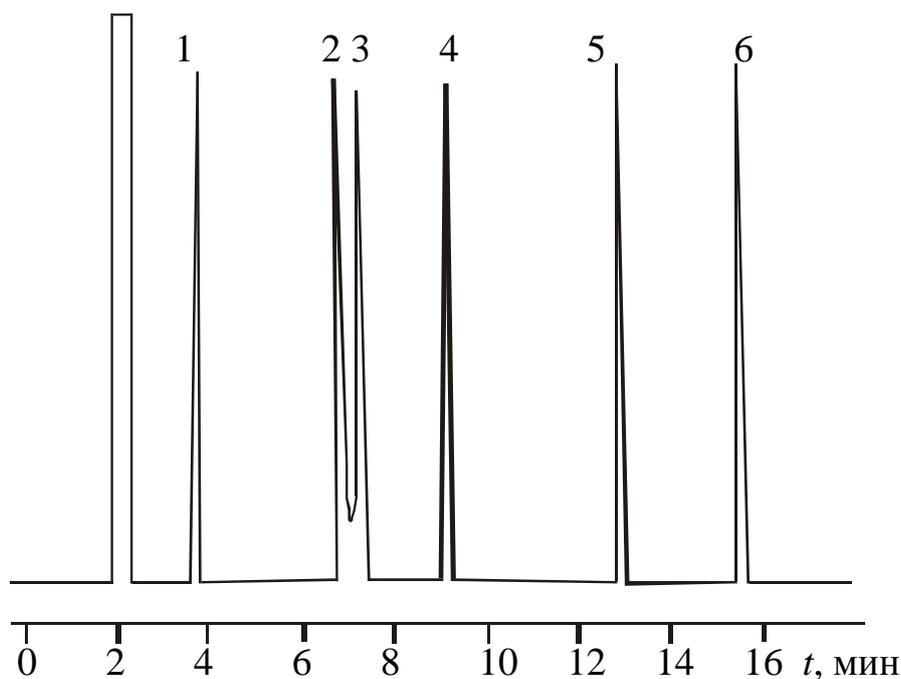
меньшего угла наклона фрагмента зависимости после фазового перехода. Вероятно, возрастание абсорбции сорбатов в поверхностный слой стационарной фазы в некоторой степени компенсирует общее снижение времени удерживания. Наименьшее удерживание отмечено на ДПнДТК-Ni, что связано со стерическими препятствиями взаимодействия сорбатов с ионом металла в окружении объемных пентильных заместителей.



**Рисунок 4.12.** – Влияние температуры колонки на удерживание *o*-метилтолуола на стационарных фазах: 1 – ДПнДТК-Ni; 2 – ДБДТК-Ni; 3 – ДПДТК-Ni; 4 – ДЭДТК-Ni

В селективности разделения ароматических соединений нет значительных различий, что позволяет эффективно использовать диалкилдитиокарбаматы после точки фазового перехода в качестве НЖФ. Изомерные метилтолуолы хорошо разделяются на диалкилдитиокарбаматах как в твердом, так и в жидком состоянии. Наилучший результат получен в режиме программирования температуры, что позволяет избежать наложения и асимметричной формы хроматографических пиков (рисунок 4.13).

Для оценивания влияния изменения состояния фазы на параметры удерживания сорбатов рассчитана чистая теплота сорбции, соответствующая взаимодействию сорбата с ДПДТК-Ni  $\ln K_l = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$ , где  $K_l$  – коэффициент распределения сорбата в системе газ – НЖФ.



**Рисунок 4.13 – Хроматограмма разделения алкилбензолов на ДПДТК-Ni в режиме программирования температуры от 60 до 200 °С, скорость 5 °С/мин: 1 – метилбензол; 2 – этилбензол; 3 – *i*-пропилбензол; 4 – *n*-пропилбензол; 5 – *i*-бутилбензол; 6 – *n*-бутилбензол**

Величину  $K_1$  определяли через процентное содержание комплекса на носителе по формуле  $1/V_l = (K_1/V_m) \cdot (1/k_{st}) = (1/P_{st}) \cdot (1/V_{ls})$ , где  $P_{st}$  – масса носителя в колонке;  $V_{st}$  – объем слоя комплекса нанесенного на 1 г носителя;  $k_{st}$  – константа, определяемая адсорбционными взаимодействиями [228]. Полученные термодинамические данные представлены в таблице 4.13.

Теплота сорбции определяется взаимодействием сорбат – сорбент с учетом геометрической доступности донорно-акцепторных фрагментов молекул и их склонности к комплексообразованию. Кроме того, рассчитаны константы равновесия для реакции комплексообразования до и после фазового перехода диалкилдитиокарбаматов  $Ni^{2+}$ . Константу устойчивости комплекса сорбат – сорбент определяли по формуле  $K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B}$ ; константу равновесия процесса комплексообразования:  $K_0 = K \cdot N / \gamma^\infty$ , где  $N$  – число молей растворителя в 1 л,

$\gamma^\infty = NRT/P_0H_0$ ;  $H_0$  – коэффициент распределения сорбата при использовании чистого растворителя [202].

Комплексообразовательная способность ДПДТК-Ni выше, поскольку длина цепи алкильного заместителя создает меньше препятствий для взаимодействия с сорбатом. Влияние длины алкильной группы также подтверждено при исследовании ДЭДТК-Ni и ДПндТК-Ni. С ростом температуры константа устойчивости уменьшается в 2–4 раза, что связано с увеличением подвижности фрагментов и снижением стабильности нестойких комплексов сорбатов с фазой (таблица 4.14).

**Таблица 4.13 – Чистая теплота сорбции ( $\Delta G$ , кДж/моль) ароматических углеводородов на диалкилдитиокарбаматных комплексах Ni<sup>2+</sup> до (1) и после (2) температуры фазового перехода.**

Вещество	ДПДТК-Ni		ДБДТК-Ni	
	1	2	1	2
Метилбензол	14.0	11.0	13.7	9.9
Этилбензол	17.9	14.2	17.6	14.2
<i>n</i> -Пропилбензол	18.9	26.1	28.7	24.0
<i>i</i> -Пропилбензол	16.1	15.9	19.7	18.7
<i>n</i> -Бутилбензол	25.4	19.5	50.1	44.1
<i>i</i> -Бутилбензол	20.7	17.0	38.2	36.3
<i>o</i> -Метилтолуол	18.6	18.0	20.2	14.7
<i>o</i> -Этилтолуол	23.1	18.7	25.0	21.6
<i>o-n</i> -Пропилтолуол	43.4	23.7	38.5	37.7
<i>o-i</i> -Пропилтолуол	26.2	19.3	27.5	28.1
<i>m</i> -Метилтолуол	19.2	18.8	21.3	17.0
<i>m</i> -Этилтолуол	24.1	19.6	25.7	25.5
<i>m-n</i> -Пропилтолуол	44.7	25.3	45.0	43.6
<i>m-i</i> -Пропилтолуол	27.9	20.1	33.6	29.4
<i>n</i> -Метилтолуол	20.1	19.2	18.5	22.4
<i>n</i> -Этилтолуол	26.0	20.5	26.7	26.8
<i>n-n</i> -Пропилтолуол	46.8	25.9	47.5	45.1
<i>n-i</i> -Пропилтолуол	29.7	21.2	36.3	30.4

**Таблица 4.14 – Константы комплексообразования алкилбензолов с комплексами Ni до (1) и после (2) температуры фазового перехода.**

Вещество	ДБДТК-Ni		ДПДТК-Ni	
	1	2	1	2
Метилбензол	2.17	7.22	3.44	5.97
Этилбензол	1.65	4.94	2.12	5.11
<i>n</i> -Пропилбензол	0.96	3.52	1.68	4.20
<i>n</i> -Бутилбензол	0.53	1.83	1.23	2.73

Порядок элюирования алкилтолуолов определяется двумя факторами. Это эффект замещения метильной группы, который гораздо выше для *o*-изомеров, особенно для разветвленных групп. Для сорбента важен дефицит электронной плотности на ионе металла в комплексе, частично компенсированный сдвигом электронной плотности от заместителя. Разветвленные алкильные группы ослабляют взаимодействие металла с ароматической системой, и время удерживания при этом становится меньше. Преобладающее влияние оказывает состояние фазы, поскольку порядок элюирования позиционных изомеров *o*-<*m*-<*n*-, что соответствует их температурам кипения.

Таким образом, применение фазового перехода диалкилдитиокарбаматов Ni<sup>2+</sup> при разделении замещенных бензолов и толуолов методом газовой хроматографии позволяет более эффективно разделять летучие органические соединения с различной растворимостью в неподвижной фазе. Рассчитаны значения теплоты сорбции и констант комплексообразования до и после точки фазового перехода, что позволяет оптимизировать процесс разделения групповой смеси.

Кроме выбора лигандов, возможно изменение сорбционных свойств комплексов варьированием металлов. Такой подход эффективен для разделения смесей кислородсодержащих соединений, включающих альдегиды, спирты и кетоны различного строения на диэтилдитиокарбаматных комплексах Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Sn<sup>2+</sup>.

Диэтилдитиокарбаматные (ДЭДТК) комплексы металлов представляют собой плоские структуры, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям атома металла с нуклеофильными фрагментами сорбатов. Атомы азота лигандов

обладают малой способностью к комплексообразованию, поскольку частично компенсируют дефицит электронной плотности на центральном ионе металла. Таким образом, адсорбционный слой диэтилдитиокарбаматного комплекса представляет собой одноцентровую плоскую поверхностную структуру, способность к межмолекулярным взаимодействиям которой определяется только ионом металла. С одной стороны, такое строение не позволяет дополнительно управлять селективностью сорбента за счет изменения геометрии комплекса и положения лигандов, как, например, в исследованных ранее ацетилацетонатах металлов [255]. С другой стороны, это дает возможность беспрепятственного взаимодействия сорбата с хроматографической фазой и более выраженное разделение смесей органических соединений.

Разделение со степенью  $\alpha > 1,3$  может быть достигнуто при разности парциальных мольных энергий сорбции более 0,4 кДж/моль. Таким образом, на исследованных сорбционных слоях возможно разделение практически всех пар сорбатов за небольшим исключением. При понижении температуры колонки до 90 °С достигнуто разделение всех веществ, но это представляется неэффективным ввиду увеличения времени анализа смеси в 2,5 раза.

Для сорбентов с ДЭДТК-Cu и ДЭДТК-Ni селективность  $\sigma_r$  внутри гомологического ряда, рассчитанная для *n*-спиртов, альдегидов и кетонов, является постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения. Коэффициент  $\sigma_r$  определяет различие в удерживании между двумя соседними гомологами и служит показателем постоянства взаимодействия сорбент – сорбат. Некоторая нестабильность при разделении гомологов *n*-спиртов наблюдаемая на ДЭДТК-Sn, указывает на возможность образования более устойчивых комплексов и связана постепенным увеличением  $\sigma_r$  от спиртов C<sub>2</sub> к C<sub>7</sub>.

В качестве общей меры селективности полученных неподвижных фаз также использован коэффициент  $\sigma_n$ , определенный из расстояния между линиями логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов. Для зависимостей спирт / альдегид / кетон на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие

минимальные относительные расстояния:  $\text{Ni}^{2+} - 1,82$ ;  $\text{Cu}^{2+} - 1,34$ ;  $\text{Sn}^{2+} - 1,45$ ;  $\text{Zn}^{2+} - 1,64$ . Таким образом, при одинаковой эффективности колонок сорбент с ДЭДТК-Ni наиболее подходит для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением  $\sigma_n$ .

#### 4.9. Ализаринаты в газовой хроматографии

Проведено сравнение хроматографических свойств поверхностных слоев ализаринат  $\text{Ni}(\text{alz})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{alz})_2$  и  $\text{Zn}(\text{alz})_2$ . Для оценивания сравнительных величин вклада адсорбции и комплексообразования рассчитаны значения мольных энергий удерживания некоторых органических соединений и метиленового звена *n*-алкана и тестовых соединений при различных температурах (таблица 4.15).

Поверхностно-привитые слои ализаринатов металлов проявляют различия в удерживании алкенов, кетонов, ароматических соединений и спиртов, что связано с различным вкладом физической адсорбции и энергией донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию сорбции. Влияние физической адсорбции снижается при уменьшении удельной поверхности сорбатов после нанесения слоя комплекса.

Общей закономерностью является более слабое удерживание всех тестовых соединений на  $\text{Ni}(\text{alz})_2$  по сравнению с поверхностными слоями других комплексов. Структура ализаринового комплекса формирует на первом этапе плоский монослой, удерживаемый на поверхности за счет донорно-акцепторных связей кислорода гидроксильных групп поверхности с ионами комплексообразующего металла. Это дает возможность молекулам комплекса расположиться в наиболее энергетически выгодном положении, т.е. в плоскости поверхности, что существенно снижает удельную поверхность и способность сорбата к адсорбции. С ростом числа атомов углерода молекулы сорбата вклад адсорбции увеличивается.

Молекулы сорбата имеют возможность диффундировать через поверхностно-привитый слой и взаимодействовать непосредственно с

**Таблица 4.15 – Мольные энергии адсорбции ( $\Delta H^\circ$ , кДж/моль) и комплексообразования ( $\Delta H_S$ , кДж/моль) тестовых соединений**

Вещество	$Zn(alz)_2$						$Cu(alz)_2$						$Ni(alz)_2$			
	100 °C		120 °C		150 °C		100 °C		120 °C		150 °C		100 °C		120 °C	
	$\Delta H^\circ$	$\Delta H_S$														
Бензол	6.5	2.5	6.1	2.4	5.2	2.0	8.3	3.2	7.8	3.0	6.9	2.7	8.4	6.8	8.3	6.3
Толуол	7.8	3.0	7.4	2.9	6.3	2.5	10.0	3.9	9.4	3.6	8.2	3.2	10.0	8.2	9.5	7.5
<i>m</i> -Ксилол	8.4	3.2	8.1	3.0	6.8	2.9	12.1	4.3	11.8	4.0	9.4	3.5	10.9	8.9	10.0	8.3
Мезитилен	8.8	3.3	8.6	3.1	7.4	3.0	13.0	4.5	12.3	4.2	11.0	3.8	11.7	9.6	10.6	8.8
Пропанон-2	5.5	2.1	5.3	2.0	4.5	1.8	8.0	3.1	7.1	2.8	5.4	2.1	7.4	6.1	7.1	5.5
Бутанон-2	6.5	2.5	6.2	2.4	5.3	2.1	9.5	3.7	8.3	3.2	6.3	2.5	8.8	7.2	8.6	6.5
Пентанон-2	7.3	2.8	6.9	2.6	6.0	2.4	10.2	4.4	9.3	4.1	7.1	3.3	9.3	7.7	9.0	7.3
Гексанон-2	7.9	3.2	7.4	2.9	6.6	2.8	10.7	5.0	10.0	4.8	8.7	3.9	9.7	8.1	9.5	7.8
Метанол	7.1	6.8	6.5	6.6	5.0	6.0	8.4	7.3	7.7	7.0	6.3	6.5	8.7	7.1	8.2	6.7
Этанол	7.8	7.0	7.2	6.8	5.5	6.1	9.3	7.6	8.4	7.3	7.0	6.7	9.5	7.8	9.9	7.4
Пропанол-1	9.0	7.5	8.3	7.2	6.3	6.5	10.7	8.1	9.7	7.8	8.0	7.1	11.0	9.0	10.7	8.5
Бутанол-1	10.3	8.0	9.5	7.7	7.3	6.9	11.6	8.8	11.2	8.3	9.2	7.6	12.6	10.3	12.3	9.7
Пентанол-1	12.5	8.4	10.4	8.1	8.2	7.6	12.7	9.2	11.5	8.6	10.3	8.0	13.4	11.1	12.9	10.3
Гексен-1	6.9	2.7	6.5	2.5	5.5	2.1	8.3	3.4	8.2	3.2	6.8	2.8	8.9	7.2	8.5	6.6
Гептен-1	7.7	3.0	7.3	2.9	6.2	2.4	10.0	3.9	9.3	3.6	8.2	3.2	10.0	8.1	9.5	7.5
Октен-1	8.5	3.2	8.2	3.1	7.3	2.9	11.0	4.3	10.7	3.7	9.8	3.4	10.9	8.8	10.2	8.5
Нонен-1	9.1	3.4	8.8	3.3	7.9	3.0	11.6	4.5	11.0	4.3	10.2	4.0	11.5	9.6	10.8	9.3
Пиридин	10.3	4.0	9.4	3.6	6.9	2.7	14.1	5.5	12.0	4.6	8.1	3.1	13.2	10.8	12.7	9.6
Нитрометан	7.9	3.0	6.9	2.7	5.1	2.6	8.8	3.4	7.5	2.9	5.0	2.0	8.1	6.6	7.5	6.0

поверхностью носителя. На это указывает существенная сорбция спиртов, для которых суммарная энергия адсорбции и комплексообразования на 15–35 % ниже, чем расчетная общая энергия сорбции. Различия, наблюдаемые при сравнении хроматографических свойств комплексов между собой, также

Структура молекул  $\text{Cu}(\text{alz})_2$  более открыта для взаимодействий по сравнению с  $\text{Zn}(\text{alz})_2$ . Вместе с тем скорость элюирования тестовых соединений на диметилглиоксиматном комплексе остается высокой. Одновременно улучшается симметричность хроматографических пиков для спиртов, что позволяет проводить их селективное разделение в изотермическом режиме. Как и фаза с  $\text{Ni}(\text{alz})_2$  не проявляет значительного различия в удерживании алкенов, ароматических соединений и кетонов в изотермическом режиме.

По-видимому, удерживание этих классов соединений больше зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции, на что указывает снижение энергии комплексообразования с повышением температуры эксперимента. Вероятно, доступность электроноакцепторного центра близка в обоих случаях.

Способность к образованию нестойких комплексов снижается с повышением температуры, что характерно для внешнесферного комплексообразования. Из представленных данных видно, что вклад комплексообразования в удерживание сопоставим с энергией адсорбции. Сорбенты на основе  $\text{Ni}(\text{alz})_2$  и  $\text{Cu}(\text{alz})_2$  могут быть использованы для селективного концентрирования и вычитания спиртов из смесей сложного состава.

Разделительная способность синтезированных сорбентов внутри гомологических рядов по отношению к альдегидам, спиртам и кетонам оценена путем расчета [202] коэффициента селективности  $\sigma_r$  (таблица 4.16). Коэффициент  $\sigma_r$  определяет различие в удерживании между двумя соседними гомологами и служит показателем постоянства взаимодействия сорбент–сорбат.

**Таблица 4.16. Селективность разделения внутри гомологических рядов на слоях ализаринатов металлов**

	$\text{Ni}(\text{alz})_2$	$\text{Cu}(\text{alz})_2$	$\text{Zn}(\text{alz})_2$
<i>n</i> -Спирты	1.3–1.5	1.3–1.6	1.5–1.7
Альдегиды	1.3–1.5	1.5–1.6	1.3–1.4
Кетоны	1.3–1.5	1.3–1.5	1.5–1.6

Для сорбентов с  $\text{Cu}(\text{alz})_2$  и  $\text{Ni}(\text{alz})_2$  селективность  $\sigma_r$  внутри гомологического ряда, рассчитанная для *n*-спиртов, альдегидов и кетонов, является постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения. В качестве общей меры селективности полученных неподвижных фаз также использован коэффициент  $\sigma_n$ , определенный из расстояния между линиями логарифмов удерживаемого объема от температуры кипения для различных гомологических рядов [202]. Для веществ с равным количеством атомов углерода в зависимостях спирт/альдегид/кетон на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие минимальные относительные расстояния:  $\text{Ni}^{2+}$  – 1,64;  $\text{Cu}^{2+}$  – 1,82;  $\text{Zn}^{2+}$  - 1,42. Таким образом, при одинаковой эффективности колонок сорбент с  $\text{Cu}(\text{alz})_2$  наиболее подходит для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением  $\sigma_n$ .

#### 4.10. Диметилглиоксиматы в газовой хроматографии

Изменение центрального иона металла в диметилглиоксиматных комплексах дает возможность варьирования силы донорно-акцепторных взаимодействий с сорбатами и расширение круга анализируемых веществ, аналогично рассмотренным ранее ализариновым комплексам. Изучено разделение смесей кислородсодержащих соединений, включающих альдегиды, спирты и кетоны различного строения, на диметилглиоксиматных комплексах  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

Диметилглиоксиматные комплексы металлов представляют собой плоские структуры, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям с нуклеофильными фрагментами сорбатов. Атомы азота лигандов обладают малой способностью к комплексообразованию, поскольку частично компенсируют дефицит электронной плотности на центральном ионе металла. Способность к межмолекулярным взаимодействиям определяется ионом металла и наличием стерических препятствий к взаимодействию у сорбатов. Равновесные геометрические параметры молекул и распределение электронной плотности в

$Ni(dmgl)_2$ ,  $Cu(dmgl)_2$ ,  $Zn(dmgl)_2$  и  $Sn(dmgl)_2$  рассчитаны методами Хартли–Фока и Стевенса–Баша–Кроусса [256], которые показали, что геометрические характеристики всех исследованных комплексов близки и различия в расстояниях от центрального атома металла до ковалентно связанного атома азота составляют около 10 %, а отклонения углов между лигандами не превышает 5 град.

Таким образом, для специфических взаимодействий центрального иона металла нет геометрических препятствий и их сила зависит от эффективного заряда на атоме металла. С одной стороны, такое строение не позволяет дополнительно управлять селективностью сорбента за счет изменения геометрии комплекса и положения лигандов, с другой стороны, это дает возможность беспрепятственного взаимодействия сорбатов с хроматографической фазой и более выраженное разделение смесей органических соединений. Полученные расчетные данные коррелируют с термодинамическими характеристиками разделения нуклеофильных сорбатов на диметилглиоксиматных комплексах.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены мольная теплота адсорбции, характеризующая удерживание сорбатов ( $\Delta H^\circ$ ), и теплота комплексообразования, связанная с взаимодействием вещества непосредственно с хелатами НЖФ ( $\Delta H_S$ ). Разность между ними представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе (таблица 4.17).

Изменение теплоты адсорбции для различных классов сорбатов соответствует их обычному порядку выхода на полярных фазах. Вклад адсорбции в удерживание сорбатов достаточно высок и составляет от 60 % для спиртов  $C_1$ ,  $C_2$  до 85 % для соединений  $C_5$ ,  $C_6$  с экранированным атомом кислорода. Вклад комплексообразования не является преобладающим, но существенно изменяется между классами сорбатов при изменении иона металла в комплексе. Наиболее отчетливо разница в удерживании соединений наблюдается на  $Cu(dmgl)_2$  за счет максимального положительного заряда из использованных в работе ионов металлов.

**Таблица 4.17. Мольная теплота адсорбции ( $\Delta H^\circ$ ) и комплексообразования ( $\Delta H_S$ ) кислородсодержащих соединений на слоях диметилглиоксиматов металлов**

Вещество	Ni(dmgl) <sub>2</sub>		Cu(dmgl) <sub>2</sub>		Zn(dmgl) <sub>2</sub>		Sn(dmgl) <sub>2</sub>	
	$\Delta H^\circ$	$\Delta H_S$						
Метанол	13.1	4.4	12.9	4.7	13.5	4.2	11.4	3.6
Этанол	16.4	4.3	16.4	4.1	17.0	3.8	11.7	3.5
<i>изо</i> -Пропанол	17.1	3.6	17.6	3.2	17.9	3.3	12.5	1.6
Пропанол-1	17.6	3.6	18.0	3.3	18.4	3.3	14.1	1.8
<i>трет</i> -Бутанол	18.2	3.7	20.8	3.6	18.8	3.3	14.6	1.8
<i>изо</i> -Бутанол	19.5	3.9	19.2	3.3	19.8	3.5	15.3	1.9
Бутанол-1	23.4	4.1	21.0	3.6	20.4	3.6	16.3	2.0
<i>изо</i> -Пентанол	24.5	4.2	21.8	3.7	22.4	3.8	17.4	3.2
Пентанол-1	27.5	4.4	24.5	3.9	24.5	3.9	18.4	3.3
Пропанон-2	14.5	3.5	13.7	3.1	14.1	3.2	12.2	1.5
Бутанон-2	14.8	3.5	15.3	3.2	15.8	3.3	12.4	1.7
Пентанон-2	16.2	3.7	16.9	3.3	16.4	3.2	13.0	1.9
Гексанон-2	17.0	3.8	17.1	3.3	17.8	3.5	14.7	3.1
Ацеталь	7.8	2.7	8.1	2.2	8.3	2.2	8.9	2.7
Пропаналь	9.4	2.9	9.2	2.4	8.6	2.5	9.5	3.0
Бутаналь	11.4	4.1	10.5	2.8	10.6	3.7	11.2	2.0
Пентаналь	15.5	4.2	13.7	3.8	14.8	3.8	14.4	3.2

Фазы с нанесенными Ni(dmgl)<sub>2</sub> и Zn(dmgl)<sub>2</sub> не проявляют значительного различия в удерживании кислородсодержащих соединений. Удерживание на данных фазах в меньшей степени зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции. При разделении спиртов на Cu(dmgl)<sub>2</sub> и Sn(dmgl)<sub>2</sub> вклад комплексообразования составляет до 40 %, что подтверждается большим снижением времени элюирования спиртов с повышением температуры эксперимента по отношению к фазам с никелем и цинком.

Для кетонов донорная способность зависит от индуктивного эффекта в длинной цепи. Для спиртов индуктивный эффект менее силен, и основой является геометрия молекулы. Фаза Sn(dmgl)<sub>2</sub> удерживает спирты примерно так же, как и комплекс Cu, но не проявляет повышенной полярности к альдегидам и кетонам. На исследованных сорбционных слоях возможно разделение практически всех пар сорбатов за небольшим исключением. При понижении температуры колонки до 90 °С достигнуто разделение всех веществ, но это

представляется неэффективным ввиду увеличения времени анализа смеси в 2,5 раза.

Разделительная способность синтезированных сорбентов внутри гомологических рядов по отношению к альдегидам, спиртам и кетонам оценена путем расчета коэффициента селективности  $\sigma_r$  (табл. 4.18).

**Таблица 4.18 – Селективность разделения внутри гомологических рядов на слоях диметилглиоксиматов металлов.**

	Ni(dmgl) <sub>2</sub>	Cu(dmgl) <sub>2</sub>	Zn(dmgl) <sub>2</sub>	Sn(dmgl) <sub>2</sub>
<i>n</i> -Спирты	1.4–1.5	1.6–1.7	1.3–1.4	1.2–1.7
Альдегиды	1.4–1.5	1.5–1.6	1.3–1.4	1.4–1.5
Кетоны	1.3–1.4	1.4–1.5	1.4–1.5	1.5–1.6

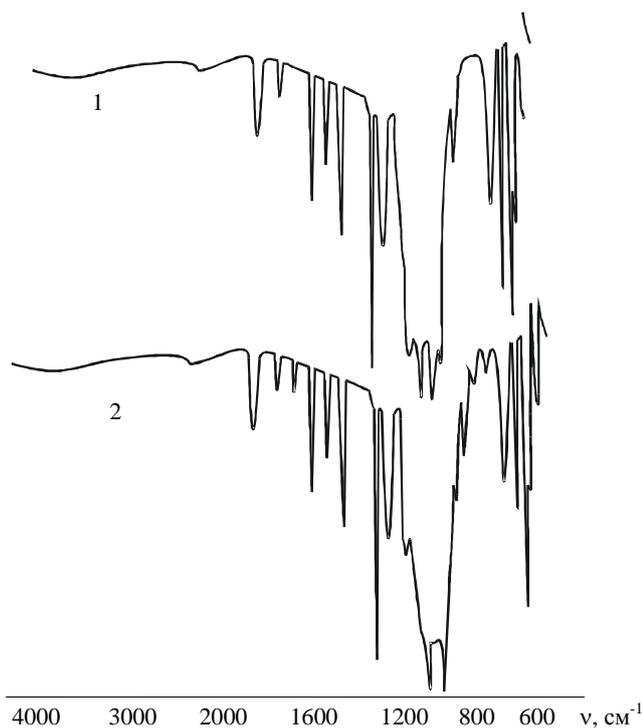
Для сорбентов с Cu(dmgl)<sub>2</sub> и Ni(dmgl)<sub>2</sub> селективность  $\sigma_r$  внутри гомологического ряда, рассчитанная для *n*-спиртов, альдегидов и кетонов, является постоянной, совпадая для различных пар в пределах случайной погрешности, что свидетельствует о достаточной четкости разделения. Некоторая нестабильность при разделении гомологов *n*-спиртов наблюдается на Sn(dmgl)<sub>2</sub>, что указывает на возможность образования более устойчивых комплексов, и связана с постепенным увеличением  $\sigma_r$  спиртов от C<sub>2</sub> к C<sub>5</sub>.

Для веществ с равным количеством атомов углерода в зависимостях спирт/альдегид/кетон на сорбентах, содержащих соответствующий хелат, получены следующие минимальные относительные расстояния: Ni<sup>2+</sup> – 1,76; Cu<sup>2+</sup> – 1,64; Sn<sup>2+</sup> -1,32; Zn<sup>2+</sup> – 1,27. Таким образом, при одинаковой эффективности колонок сорбент с Ni(dmgl)<sub>2</sub> наиболее подходит для анализа групповой смеси кислородсодержащих соединений, поскольку обладает самым высоким для исследованных сорбентов значением  $\sigma_n$ .

#### 4.11. Фталоцианины в газовой хроматографии

Фталоцианиновые комплексы выгодно отличаются значительной термической стабильностью и крайне низкой растворимостью, что позволяет использовать их адсорбционные слои как в катализе, так и в хроматографии для разделения и пробоподготовки широкого круга веществ [257-260].

Установлено различие в хроматографических свойствах поверхностного слоя фталоцианина Cu (CuPhC), полученного способами адсорбционного нанесения готового комплекса и химическим синтезом непосредственно на поверхности силикагеля Силипор 075. Поверхностно-привитый слой CuPhC формировали методом молекулярного наслаивания. Определенная методом полярографии доля закрепленного комплекса составила 3,4 % масс. Образование на поверхности носителя CuPhC подтверждено сравнением ИК-спектров синтезированного комплекса и эталонного CuPhC на спектрофотометре Spescol-21 (рисунок 4.14). ИК-спектры сорбентов позволяют охарактеризовать поверхность химически модифицированного Силипора как покрытую равномерным привитым слоем, что видно по отсутствию полос в области 3700–3000  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям -ОН связей в силанольных группах. ИК-спектры поглощения CuPhC воспроизводимы для обеих методик приготовления сорбента.



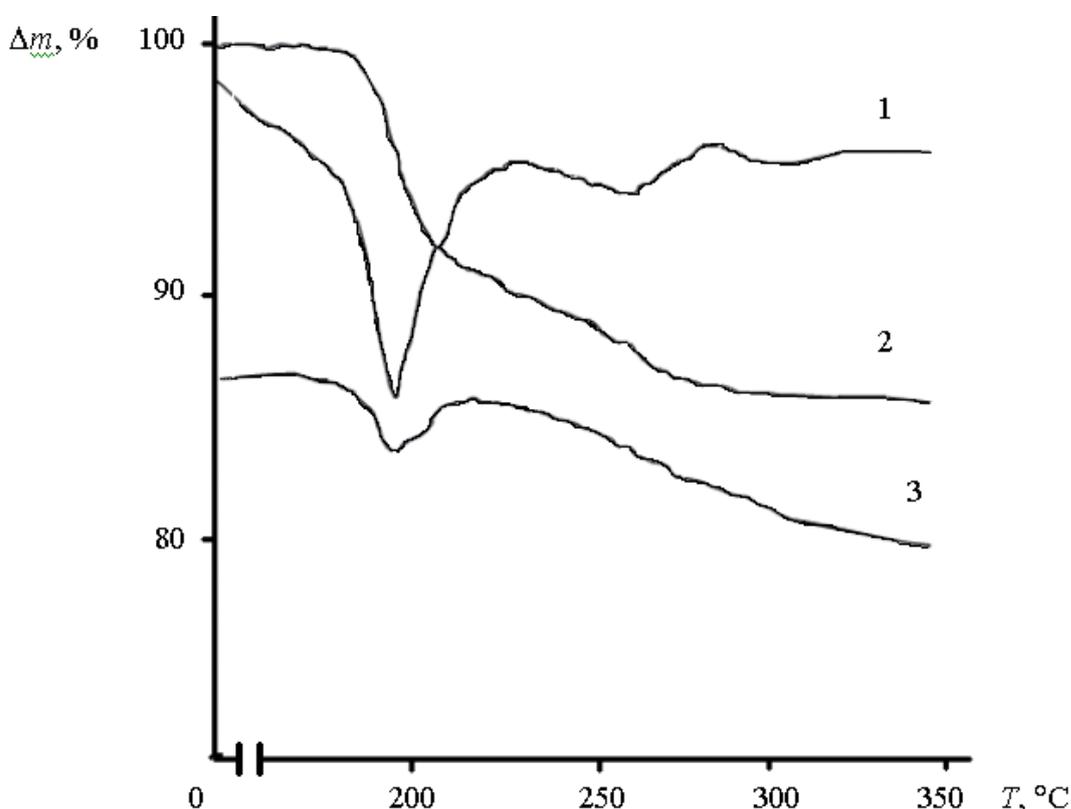
**Рисунок 4.14 – ИК-спектры на поверхности Силипора 075: 1 – синтезированного CuPhC; 2 – адсорбционного CuPhC**

Для адсорбционного нанесения на поверхность Силипор 075 и CuPhC в количестве 3,4 % от массы носителя помещали в стеклянный реактор, представляющий собой трубку, ограниченную сверху и снизу стеклянными

фильтрами, предназначенными для пропускания потока гелия со скоростью 3 см<sup>3</sup>/мин и предотвращения выброса вещества.

Реактор помещали в термостат при 160 °С. При этих условиях между гидроксильными группами на поверхности сорбента и комплексом возникают межмолекулярные взаимодействия, которые приводят к закреплению CuPhC. Поверхностный слой CuPhC обладает высокой термической стабильностью, так как разрушение комплекса имеет место при температурах выше 350 °С и соответствует расчетным потерям массы CuPhC, что подтверждает образование именно этого комплекса. В диапазоне температур до 300 °С наблюдается удаление адсорбированной воды, рисунок 4.15.

На функции ДТА наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 230 °С, который совпадает с тепловым эффектом на ДТА и соответствует удалению физически адсорбированной воды. Эндотермические эффекты, характерные для разложения CuPhC, при температурах до 350 °С не наблюдаются.



**Рисунок 4.15 – Термограммы CuPhC, синтезированного на поверхности силикагеля Силипор 075: 1 – ДТГ – скорость изменения массы образца; 2 – ТГ – изменение массы образца; 3 – ДТА – изменение энергии образца**

Для оценки полярности полученных сорбентов проведено сравнение хроматографических свойств и рассчитаны изотермические индексы удерживания тестовых соединений (таблица 4.19):

$$I_a^s = 100N + 100n \frac{(\lg t'_{R,a} - \lg t'_{R,N})}{(\lg t'_{N-n} - \lg t'_{R,N})},$$

где  $N$  – число атомов углерода в  $n$ -алкане с более короткой цепочкой;  $n$  – разность в числе атомов углерода между двумя алканами, используемыми как стандарты;  $I_a^s$  – индекс удерживания вещества  $a$  на фазе  $s$ ;  $t'$  – исправленное время удерживания тестового вещества и  $n$ -алканов.

**Таблица 4.19. Индексы удерживания тестовых соединений Роршнайдера на модифицированном Силипоре 075 при 160 °С**

Вещество	Исходный	Адсорбция	Синтез
Бензол	775	578	780
Этанол	1157	786	–
Бутанон-2	875	867	996
Нитропропан	876	864	817
Гексен-1	602	617	635
Пиридин	1370	1338	1210

Исследование хроматографических свойств сорбентов проведено с использованием тестовых соединений Роршнайдера и показало, что удерживание органических веществ на модифицированной поверхности существенно зависит от способа формирования поверхностного слоя. По сравнению с исходным Силипором 075 время элюирования органических соединений снижается, что связано со снижением пористости и уменьшением поверхности носителя.

Химическая прививка CuPhC на Силипор приводит к снижению полярности ко всем тестовым соединениям. Сорбция в этом случае происходит, в основном, на плотном слое молекул фталоцианина. Вследствие больших ванн-дер-ваальсовых сил между плоскоориентированными молекулами концентрация

силовых центров на поверхности меньше, чем для термически модифицированных носителей, и время удерживания сорбатов для них также меньше (таблица 4.20). Продолжительность элюирования тестовых соединений зависит от удельной поверхности и доступности иона металла для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными фрагментами молекул сорбата.

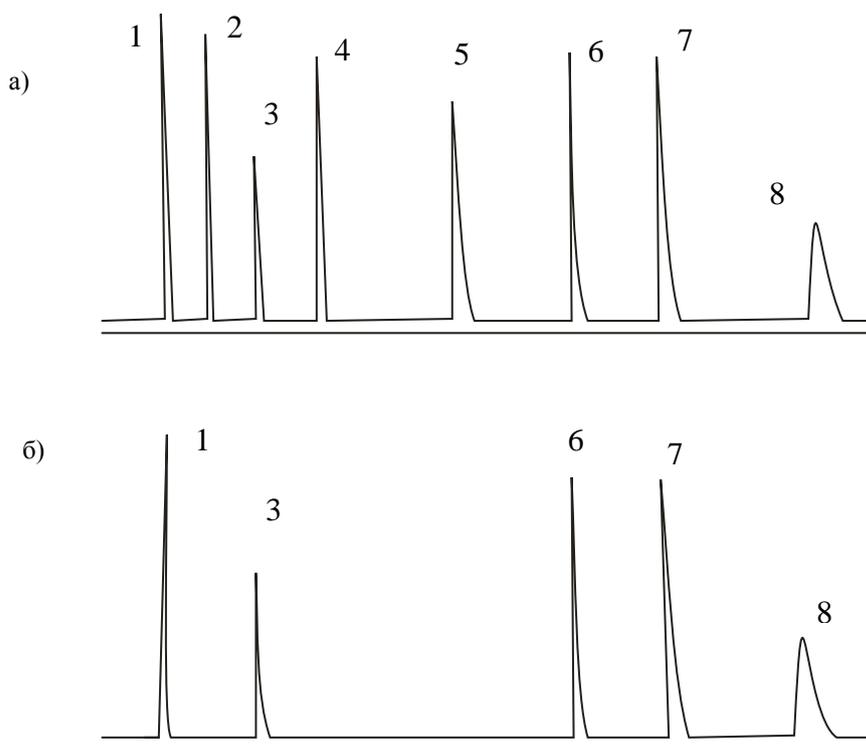
**Таблица 4.20 – Фактор удерживания ( $f_r$ ) и теплота сорбции ( $\Delta H^\circ$ , кДж/моль) органических соединений на Силипоре 075: 1) исходном; 2) модифицированном методом адсорбции и 3) химическим синтезом при 140 °С.**

Сорбат	Исходный		Адсорбция		Синтез	
	$f_r$	$\Delta H^\circ$	$f_r$	$\Delta H^\circ$	$f_r$	$\Delta H^\circ$
Метанол	11.39	10.2	12.41	7.3	–	–
Этанол	13.60	12.0	14.11	8.5	–	–
<i>n</i> -Пропанол	16.15	13.4	18.02	9.6	–	–
<i>n</i> -Бутанол	18.53	14.4	21.08	11.7	–	–
<i>n</i> -Пентанол	26.86	11.1	30.77	8.5	–	–
Гексен-1	16.66	17.7	18.53	14.9	18.53	14.0
Гептен-1	28.05	12.1	32.13	9.5	32.81	11.4
Октен-1	29.92	14.0	34.34	10.8	34.68	13.2
Бензол	12.58	11.8	14.11	9.2	13.77	10.7
Метилбензол	14.45	13.4	15.81	11.1	15.64	12.0
1,2-Диметилбензол	15.81	15.4	16.32	13.2	16.66	13.1
1,3,5-Триметилбензол	16.66	15.8	18.87	13.8	19.55	13.8
Пропанон-2	7.14	8.9	7.48	8.1	11.90	7.8
Бутанон-2	10.88	12.3	9.86	9.4	18.87	10.1
Пентанон-2	14.28	17.7	12.07	11.4	24.99	12.5
Этаналь	7.99	9.2	13.26	11.1	10.54	12.2
Пропаналь	10.03	10.7	15.3	13.3	13.60	15.3
Бутаналь	12.41	13.9	20.74	17.3	15.47	18.5
Нитропропан	32.47	16.1	36.55	12.4	37.23	15.1
Пиридин	34.19	16.6	37.91	13.9	39.14	16.1

Адсорбционное нанесение CuPhC на Силипор 075 повышает полярность к ароматическим соединениям, спиртам и кетонам, что связано с плоской ориентацией молекул комплекса и значительной удельной поверхности. Кроме того, адсорбционное закрепление CuPhC снижает время элюирования тестовых соединений в меньшей степени, чем при синтезе комплекса на поверхности. Вследствие плоской геометрии комплекса ион  $\text{Cu}^{2+}$  сохраняет доступность для межмолекулярных взаимодействий. Для синтезированного на поверхности CuPhC уменьшение поверхности сопровождается образованием однолигандного комплекса. В этом случае плоская структура нарушается и доступность иона  $\text{Cu}^{2+}$  зависит от положения лиганда.

При использовании CuPhC адсорбционного слоя на Силипоре 075 с повышением температуры элюирования возрастает полярность к акцепторам электронов вследствие делокализации неподеленных электронных пар лигандов. Несмотря на доступность электронодефицитного иона металла в плоском комплексе CuPhC, теплота сорбции возрастает, в основном, для  $\pi$ -комплексобразующих соединений. Можно предположить, что сказывается преимущественное взаимодействие комплекса с активными центрами поверхности за счет дативного взаимодействия вакантных  $d$ -орбиталей с OH-группами и неоднородностями различного типа в структуре носителя.

Полученные сорбенты использованы для анализа смеси кислородсодержащих соединений, включающей альдегиды, эфиры, спирты и кетоны. Результаты показали возможность применения CuPhC для анализа наиболее широко распространенных примесных компонентов спиртов. На синтезированном CuPhC проведено реакционное вычитание и, как следствие, идентификация низших алифатических спиртов в сложных смесях (рисунок 4.21). Вычитание спиртов на синтезированном CuPhC связано с разрушением связи между ионом металла и кислородом силанольной группы.



**Рисунок 4.21 – Хроматограммы модельной смеси до (а) и после (б) пропускания ее через Силипор 075, химически модифицированный фталоцианином Cu: 1 – пропеналь; 2 – этанол; 3 – бутаналь; 4 – пропанол; 5 – бутанол; 6 – этилизобутират; 7 – изобутилацетат; 8 – бутилацетат**

Полученные материалы обладают значительной термической стабильностью, их использование возможно до 350 °С без разрушения комплекса. Показана их способность к селективному разделению смесей углеводородов и кислородсодержащих органических соединений в интервале 110–180 °С.

#### **4.12. Селективное разделение энантиомеров**

Определение энантиомеров аминокислот всегда представляло исключительно важную задачу биохимии ввиду того, что эти соединения играют роль «кирпичиков» при построении пептидов и белков. Широко применяемый, основанный на ионной хроматографии и теперь уже ставший классическим метод Мура и Штейна не позволяет провести различие между энантиомерами [261]. Между тем в хиральном аминокислотном анализе ощущается явная потребность, например, в пептидном синтезе решающее значение имеет оптическая чистота исходного материала, а результаты стереохимического

анализа могут искажаться вследствие рацемизации. Другой областью хирального аминокислотного анализа является определение строения многих микробиологических продуктов, так как полипептидные антибиотики, в состав которых входят *D*-аминокислоты, не обнаруженные у млекопитающих.

Развитие промышленного производства хиральных препаратов началось с 90-х годов. В настоящее время более половины индивидуальных энантиомеров производятся методом расщепления через диастереомерные формы – 55 % от всех используемых в промышленности методов. Технология химического синтеза занимает нишу в 35 %, а биологические способы – 10% (таблица 4.22).

Таблица 4.22. Сравнение методов получения энантиомеров

Название метода	Суть метода	Достоинства	Недостатки
Разделение	Разделение рацемической смеси при помощи химических и биохимических катализаторов	Значительный опыт использования метода. Доступность реагентов	В большинстве случаев используется только половина исходного вещества
Асимметричный синтез	Прямой синтез изомеров с заданным направлением вращения с использованием катализаторов	Отсутствие промежуточных этапов в изготовлении требуемого вещества. Отсутствие отходов	Ограниченное количество реагентов. Высокая стоимость и длительное время разработки реагентов
Биокаталитический метод	Прямой синтез изомеров с заданным направлением вращения с использованием ферментов	Низкая стоимость реагентов. Отсутствие промежуточных этапов в изготовлении требуемого вещества. Отсутствие отходов	Невозможность некоторых реакций
Chiral pool	Использование природных хиральных молекул, например аминокислот или углеводов для конструирования более крупных	Низкая стоимость исходных материалов	Низкое качество продукта

Увеличивающаяся сложность и комплексность заболеваний также влияет на изменение срока и стоимости исследования и внедрения новых продуктов. В результате одной из стратегий производителей лекарств является переход на изготовление препаратов, ранее получаемых из рацематов, из энантиомеров.

Различное поведение энантиомеров в биологических системах вызвало необходимость разработки аналитических методов определения энантиомерного состава и чистоты лекарственных средств или их метаболитов. Разделив лекарственное средство на оптические изомеры, изучают различие в фармакокинетическом поведении этих изомеров. Хиральную хроматографию также применяют для определения стереохимии метаболических процессов этих лекарственных средств. Таким образом, основное назначение хиральной хроматографии в фармации – это разделение препаратов на различных хиральных фазах на отдельные оптические изомеры.

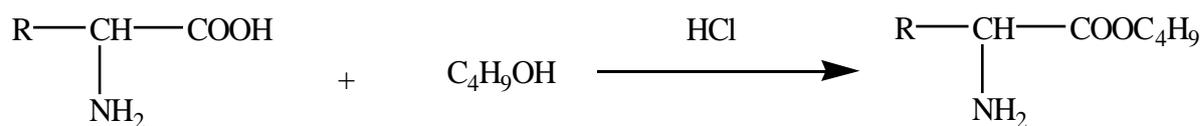
Создание селективных наноструктурных материалов с регулируемыми свойствами, в том числе способных выделять индивидуальные молекулы, изомеры, изотопы в составе органических комплексов, является одним из быстро развивающихся научных направлений с быстрой коммерциализацией результата исследований. При этом наибольший интерес проявляется к различным соединениям металлов, применяемых в качестве стационарных поверхностных слоев или их компонентов, что свидетельствует о необходимости теоретических исследований в этой области.

Актуальным становится исследование сорбционных процессов на неоднородной поверхности с наноразмерными ансамблями  $\gamma$ -замещенных  $\beta$ -дикетонатов металлов в качестве активных центров и углубление теории направленного синтеза селективных сорбционных материалов для решения задач аналитической химии в области выделения индивидуальных энантиомеров из сложных смесей.

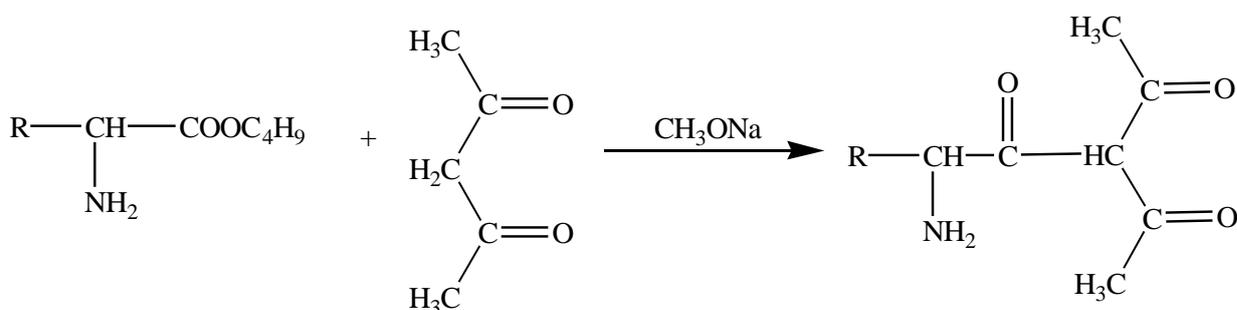
На основе данных о сорбционной способности  $Me(acac)_n$  и возможности создания трехточечного взаимодействия путем прививки в  $C_3$  положении энантиомера аминокислоты решена задача получения нового типа селективного



Полученный спиртовой раствор эфира нейтрализуют раствором KOH и отгоняют жидкую фазу.



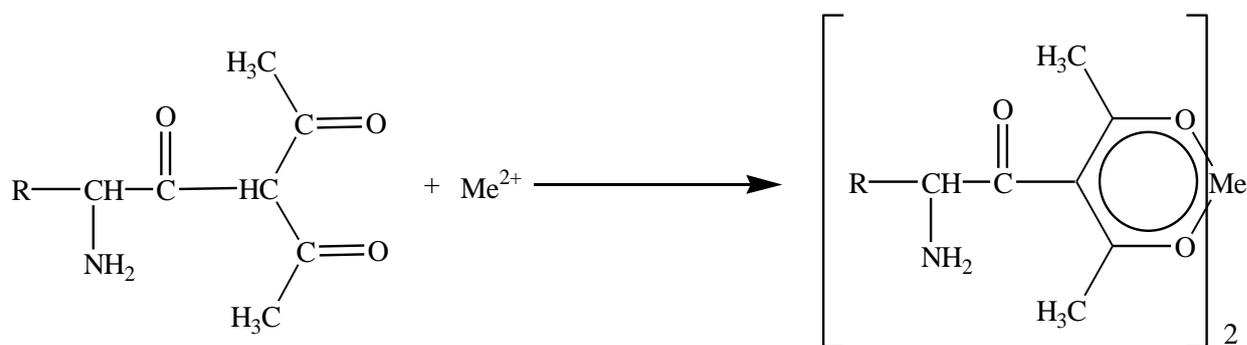
2) Конденсация полученного эфира с ацетилацетоном по реакции Кляйзена.



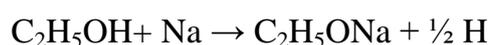
Затем создают щелочную среду (pH = 10–12), добавляют ацетилацетон 4–5 мл (избыток), нагревают до 50–60 °С в течение 1–2 ч и отгоняют избыток ацетилацетона.

3) Получение комплекса.

К полученному раствору добавляют 0,6 г Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и через некоторое время выпадает осадок, который промывают водой, подвергают перекристаллизации из спирта и высушивают.

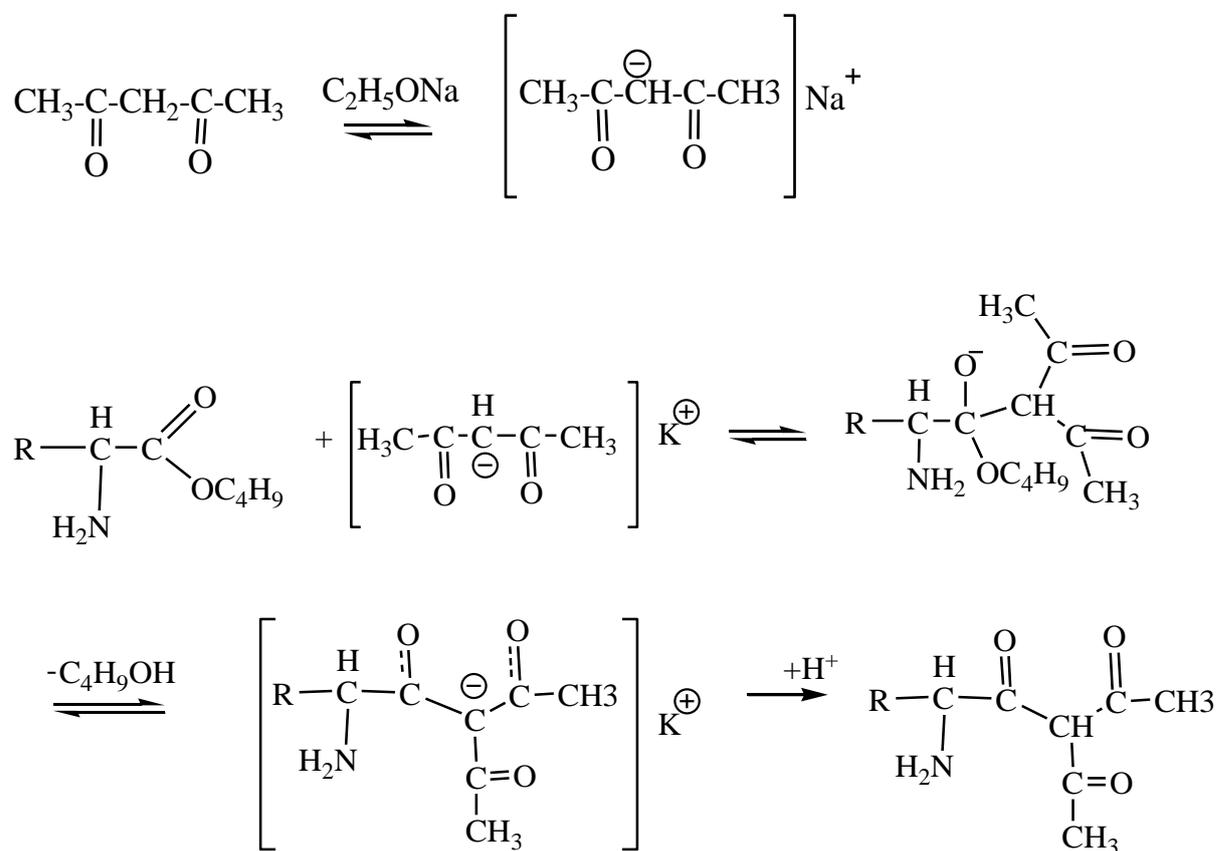


Так как атом кислорода в алкоксигруппе сложного эфира имеет +μ - эффект, атомы водорода в α-положении сложных эфиров обладают меньшей протонной подвижностью, чем в альдегидах и кетонах. Поэтому катализатором сложноэфирной конденсации является сильно основной алкоголят натрия, который первоначально генерируется при взаимодействии натрия со следами спирта:



Поскольку водород  $\text{CH}_2$ -группы в ацетилацетоне является достаточно подвижным, в качестве катализатора сложноэфирной конденсации можно использовать менее основные катализаторы  $\text{KOH}$  и  $\text{NaOH}$ .

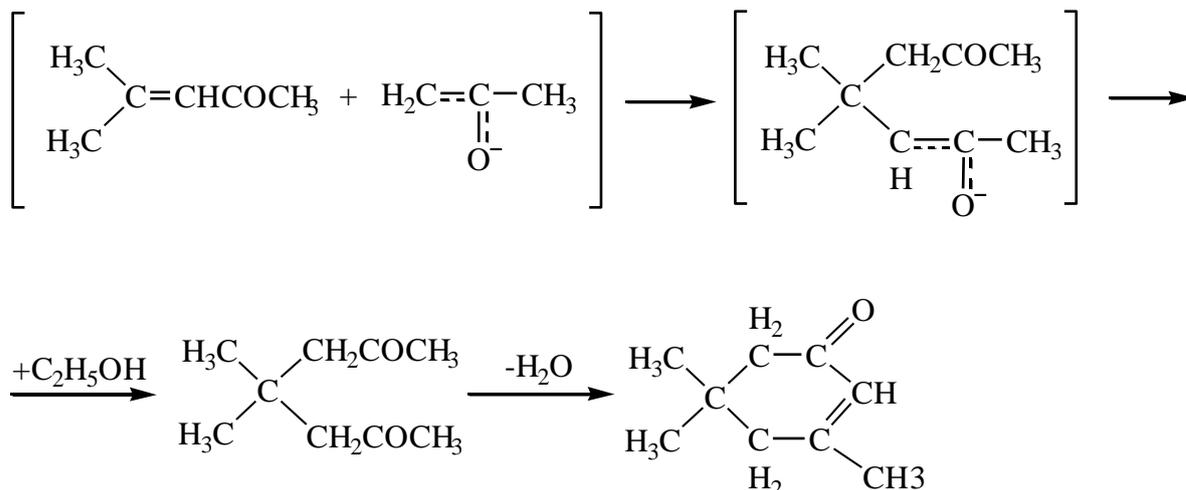
Механизмы реакции конденсации можно представить следующим образом:



По данным хроматографического анализа сделан вывод, что в продуктах реакции сложноэфирной конденсации, катализируемой  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , бутанол отсутствует, в то время как в реакции, катализируемой  $\text{NaOH}$  явно присутствие бутанола в продуктах вследствие побочных реакций, препятствующих взаимодействию сложного эфира с ацетилацетоном по механизму сложноэфирной конденсации.

Карбонильная активность ацетилацетона выше, чем активность сложного эфира. Поэтому, проводить реакцию, вводя одновременно эквимольные количества участников реакции и катализатора, не представляется возможным, так как в этом случае ацетилацетон предпочтительно конденсируется по альдольно-кетоновому механизму. В связи с этим при проведении реакции поступают следующим образом: к приготовленному  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  прибавляют ацетилацетон и до завершения автоконденсации быстро вводят эфир.

Прибавлять реагенты в обратной последовательности нельзя, так как при действии на ацетон  $C_2H_5ONa$  образуется изоферон. По-видимому, в качестве промежуточного продукта в данном случае образуется окись мезитила, которая затем реагирует с молекулой ацетона, как с метиленовым компонентом. На последней стадии реакции промежуточный продукт претерпевает внутримолекулярную протонную конденсацию:



Основными действующими центрами межмолекулярного взаимодействия хелатсодержащих фаз являются ион металла и окружающие его лиганды. На ионах металлов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  наблюдается недостаток электронной плотности, что предполагает склонность к донорно-акцепторному взаимодействию с нуклеофильными соединениями, в то время как аминокислоты имеют атом кислорода с двумя неподеленными электронными парами, что должно способствовать к взаимодействию комбинированной фазы с электрофильными сорбатами. Из всего сказанного выше можно предположить, что исследуемые фазы будут иметь склонность к различным типам взаимодействия как за счет фрагмента аминокислоты, как за счет иона металла и хелатного кольца.

Для ацетилацетонатов, модифицированных в третьем положении фрагментом аминокислоты спектры незначительно отличаются (рисунок 4.17, 4.18). Во всех спектрах имеются характерные полосы для ацетилацетонатов:

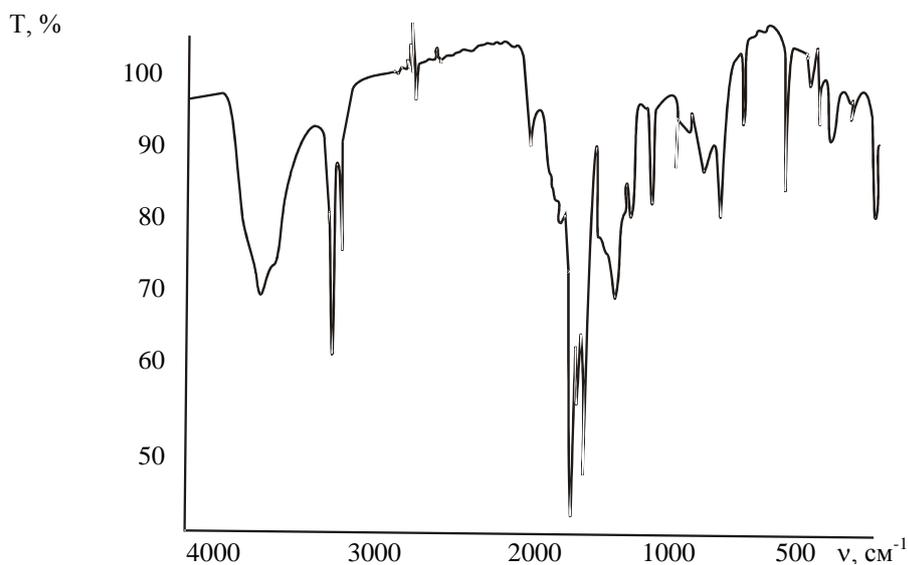
–  $685 \text{ см}^{-1}$  валентные колебания  $Me-O$ ;

–  $1600$  и  $1530 \text{ см}^{-1}$  характеризуют сопряженную систему двойных связей

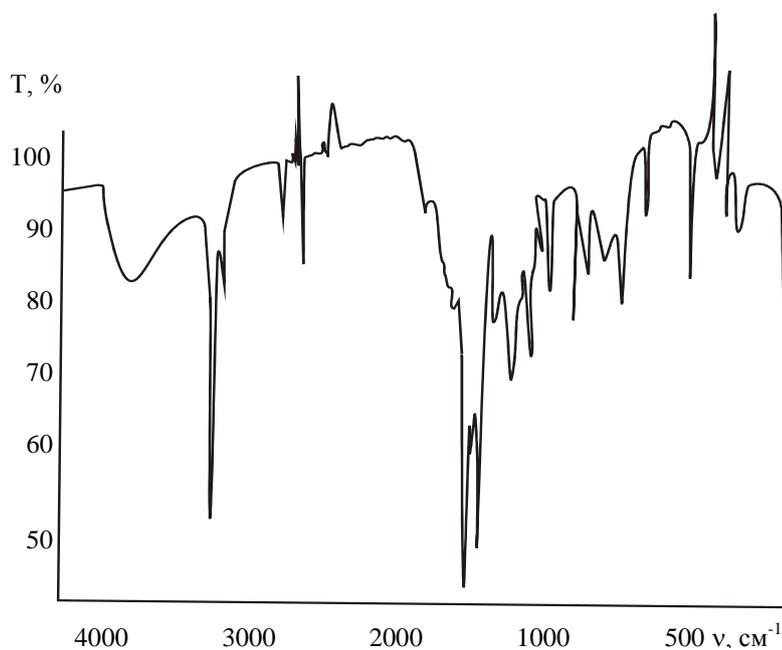
в хелатном кольце;

–  $1412\text{ см}^{-1}$  деформационные колебания группы  $\text{CH}_3$ .

В ацетилацетонатах металлов полоса деформационных колебаний составляет  $1380\text{ см}^{-1}$ , сдвиг в высокочастотную сторону скорее всего связан с тем, что в третьем положении привит остаток аминокислоты, которая ограничивает колебания метильных групп.



**Рисунок 4.17 – ИК-спектр  $\gamma$ -замещенного валином  $\text{Cu}(\text{acac})_2$**



**Рисунок 4.18 – ИК-спектр  $\gamma$ -замещенного лейцином  $\text{Ni}(\text{acac})_2$**

Во всех спектрах прослеживаются характерные полосы для аминогруппы:

– 3420  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания первичной аминогруппы (широкая полоса);

– 1554  $\text{см}^{-1}$  – ножничные колебания.

Три полосы в области от 2850 до 3000  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям углеродного скелета (эти полосы не встречаются в спектрах ацетилацетонатов) в остатке аминокислоты. В низкочастотных составляющих спектров имеются и другие полосы слабой интенсивности, которые характерны для насыщенных углеводородных групп.

Если бы образцы представляли собой механическую смесь, то в спектрах присутствовали бы полосы, характерные для протонированной аминогруппы –  $\text{NH}_3^+$ , такие как:

– 3130–3030  $\text{см}^{-1}$  валентные  $\text{NH}_3^+$  средней интенсивности;

– 1660–1610  $\text{см}^{-1}$  деформационные  $\text{NH}_3^+$  слабой интенсивности.

Таким образом, хелаты, модифицированные аминокислотными остатками, имеют ожидаемые структуры на поверхности силикагеля.

В таблицах 4.23-4.25 отображены приведенные времена удерживания и удельные удерживаемые объемы на исследуемых фазах. Наиболее низкие времена удерживания имеют алканы, это связано с отсутствием у них функциональных групп. Аналогичные алкены имеют более высокие элюационные характеристики, так как содержат  $\pi$ -связь, которая вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с металлом хелата. В целом наблюдается склонность данных фаз к взаимодействию с нуклеофильными сорбатами.

Из приведенных данных видно, что в гомологическом ряду различных классов нормального строения эти величины монотонно увеличиваются с ростом молекулярной массы соединения. Заметно различие в элюационных и термодинамических характеристиках цис-, транс- изомеров декалина. При сравнении этих характеристик было выявлено, что наиболее перспективной для разделения изомеров декалина является фаза, содержащая 5% Си (*acac-L-Pho*)<sub>2</sub>.

Исследуемые комбинированные фазы за счет содержания хирального лиганда способны осуществлять разделение энантиомеров. В таблицах 4.26, 4.27

**Таблица 4.23. Приведенные времена удерживания ( $t_{уд}$ , мин) и удельные удерживаемые объемы ( $v_g^\circ$ , мл/г) при различных температурах на фазе, содержащей 5%-Cu(*acac-L-Phe*)<sub>2</sub>**

Соединение	333 К		343 К		353 К		363 К	
	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$
Гептан	0.45	123.34	0.41	108.78	0.38	97.96	0.34	85.23
Октан	0.65	178.16	0.56	148.57	0.47	121.16	0.41	102.78
Гексен-1	0.44	120.60	0.40	106.12	0.35	90.23	0.33	82.73
Гептен-1	0.50	137.05	0.45	119.39	0.40	103.12	0.38	95.26
Октен-1	0.77	211.05	0.65	172.45	0.53	136.63	0.48	120.33
Этанол	1.27	348.10	0.93	246.73	0.72	185.61	0.60	150.41
Пропанол-1	2.38	652.35	1.61	427.14	1.19	306.77	0.90	225.62
Пропанол-2	1.16	317.95	0.85	225.51	0.67	172.72	0.55	137.88
Бутанол-1	4.85	1329.37	3.10	822.45	2.10	541.36	1.53	383.55
Бутанол-2	1.27	348.10	0.93	246.73	0.73	188.19	0.61	152.92
Толуол	2.41	660.57	1.69	448.37	1.27	327.39	1.00	250.69
Бензол	1.29	353.58	0.99	262.65	0.8	206.23	0.66	165.45
Пиридин	15.02	3564.23	10.25	2719.39	7.02	1809.69	2.85	714.46
Этилацетат	0.97	265.87	0.72	191.02	0.59	152.10	0.50	125.34
1,4-диоксан	2.40	657.83	1.88	498.78	1.37	353.17	1.10	275.76
Ацетон	0.71	194.61	0.54	143.27	0.47	121.16	0.44	110.30
Бутанон	1.01	276.84	0.80	212.24	0.66	170.14	0.55	137.88
<i>цис</i> -Декалин	5.68	1679.56	3.78	1002.86	2.73	703.77	1.90	476.31
<i>транс</i> -Декалин	7.98	1986.54	5.58	1568.56	3.87	978.36	2.70	698.56

**Таблица 4.24. Приведенные времена удерживания ( $t_{уд}$ , мин) и удельные удерживаемые объемы ( $v_g^\circ$ , мл/г) при различных температурах на фазе, содержащей 5%-Cu(*acac-L-Pro*)<sub>2</sub>**

Соединения	332 К		343 К		353 К		363 К	
	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$
Гептан	0.53	189.48	0.45	155.72	0.37	124.41	0.30	98.10
Октан	0.83	295.86	0.67	231.85	0.53	178.21	0.46	150.41
Гексен-1	0.40	143.01	0.37	128.04	0.33	110.96	0.30	98.10
Гептен-1	0.60	214.51	0.53	183.41	0.40	134.50	0.36	117.71
Октен-1	1.06	378.97	0.80	276.84	0.64	215.20	0.53	173.30
Этанол	1.73	618.50	1.25	432.56	0.93	312.71	0.73	238.70
Пропанол-1	3.47	1240.58	2.30	795.92	1.60	538.00	1.13	369.49
Пропанол-2	1.60	572.03	1.13	391.04	0.87	292.54	0.66	215.81
Бутанол-1	7.30	2609.87	4.53	1567.61	2.92	981.85	2.13	696.48
Бутанол-2	1.83	654.26	1.13	391.04	0.92	309.35	0.73	238.70
Толуол	3.00	1072.55	2.17	750.93	1.50	504.37	1.13	369.49
Пиридин	7.73	2806.32	5.16	1785.63	3.50	1176.87	2.53	827.27
Этилацетат	1.00	357.52	0.83	287.22	0.67	225.29	0.60	196.19
Ацетон	0.75	268.14	0.60	207.63	0.50	168.12	0.46	150.41
Бутанон	1.17	418.29	0.93	321.83	0.83	279.09	0.63	206.00
1.4-диоксан	3.17	1133.33	2.30	795.92	1.50	504.37	1.20	392.38
Бензол	1.67	597.05	1.25	432.56	1.00	336.25	0.76	248.56
<i>цис</i> -Декалин	7.67	2742.16	5.42	1896.23	3.50	1176.87	2.60	850.16
<i>транс</i> -Декалин	11.5	4111.45	7.89	2867.02	5.17	1738.40	3.67	1200.04

**Таблица 4.25. Приведенные времена удерживания ( $t_{уд}$ , мин) и удельные удерживаемые объемы ( $v_g^\circ$ , мл/г) при различных температурах на фазе, содержащей 5%-Cu(acac-L-Arg)<sub>2</sub>**

Соединения	333 К		343 К		353 К		363 К	
	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$
Гептан	0.47	139.00	0.4	114.85	0.33	92.07	0.30	81.39
Октан	0.73	215.90	0.60	172.28	0.47	131.13	0.40	108.52
Гексен-1	0.40	118.30	0.33	94.75	0.34	94.86	0.30	81.39
Пропанол-1	2.33	689.10	1.8	516.83	1.27	354.32	0.97	263.17
Пропанол-2	1.20	354.90	0.96	275.64	0.72	200.88	0.60	162.78
Бутанол-1	5.00	1478.75	3.37	967.62	2.33	650.06	1.60	434.09
Бутанол-2	1.27	375.60	0.96	275.64	0.75	209.25	0.6	162.78
Толуол	2.47	730.50	1.84	528.32	1.38	385.01	1.02	276.73
Бензол	1.33	393.35	1.06	304.36	0.88	245.51	0.67	181.78
Пиридин	5.20	1537.90	3.83	1099.70	2.73	761.65	2.00	542.62
1,4-диоксан	2.73	807.40	1.93	554.16	1.40	390.59	1.13	306.58
Ацетон	0.67	198.15	0.57	163.66	0.47	131.13	0.4	108.52
Бутанон	1.03	304.62	0.80	229.70	0.66	184.14	0.53	143.79
Этилацетат	0.93	275.05	0.73	209.60	0.6	167.40	0.53	143.79
<i>цис</i> -Декалин	5.67	1676.90	4.00	1148.51	2.87	800.71	2.2	596.88
<i>транс</i> -Декалин	8.68	2567.11	6.00	1722.77	4.13	1152.24	3.13	849.19

**Таблица 4.26. Приведенные времена удерживания ( $t_{уд}$ , мин) и удельные объемы ( $v_g^\circ$ , мл/г) энантиомеров при различных температурах**

Фаза	Рацемат	Температура 70 °С				Температура 90°С			
		L-		D-		L-		D-	
		$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$	$t_{уд}$	$v_g^\circ$
Cu(acac-L-Pro) <sub>2</sub>	Аргинин	3.24	931	3.42	983	2.86	778	2.98	810
	Триптофан	7.56	2173	7.86	2259	6.12	1665	6.38	1735
	Пролин	3.05	876	3.21	922	2.68	729	2.84	772
Cu(acac-L-Phe) <sub>2</sub>	Аргинин	3.58	1043	3.79	1105	2.92	805	3.06	852
	Триптофан	7.98	2327	8.26	2408	7.12	1964	7.34	2025
	Пролин	2.86	834	2.98	869	2.34	645	2.45	6 6 5
Cu(acac-L-Arg) <sub>2</sub>	Аргинин	3.14	916	3.36	980	2.52	696	2.64	729
	Триптофан	7.12	2077	7.38	2153	6.00	1657	6.24	1723
	Пролин	3.09	901	3.26	951	2.56	707	2.69	7 4 2

**Таблица 4.27. Мольная теплота адсорбции ( $\Delta H^\circ$ , кДж/моль) и теплота комплексообразования ( $\Delta H_S$ , кДж/моль) энантиомеров**

Фаза	Рацемат	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль		$\Delta H_S$ , кДж/моль	
		L-	D-	L-	D-
Cu(acac-L-Pro) <sub>2</sub>	Аргинин	29.84	30.05	12.86	13.57
	Триптофан	34.58	34.84	17.30	17.95
	Пролин	25.10	25.72	12.54	13.11
Cu(acac-L-Phe) <sub>2</sub>	Аргинин	24.17	25.97	18.19	18.98
	Триптофан	32.26	32.48	22.27	22.90
	Пролин	21.00	21.17	16.02	16.41
Cu(acac-L-Arg) <sub>2</sub>	Аргинин	25.06	25.22	19.07	19.23
	Триптофан	22.20	22.38	15.22	15.40
	Пролин	23.32	23.54	16.33	16.55

указаны хроматографические и термодинамические характеристики для исследуемых фаз в случае разделения рацемических смесей аргинина, триптофана и пролина. Наибольшими элюационными характеристиками обладает триптофан, что связано с высокой температурой кипения.

Разделение двух энантиомеров на определенном хиральном участке неподвижной фазы объясняется тем, что один из энантиомеров по стерическим причинам должен принять энергетически менее выгодную конформацию. В среднем различие в теплотах адсорбции ( $\Delta H^{\circ}$ ) для данных хиральных фаз варьируется в пределах 0,2–1,7 кДж/моль, в то время как разница в энергии комплексообразования ( $\Delta H_S$ ) составляет 0,2–0,8 кДж/моль, это позволяет сделать вывод о том, что поверхность имеет достаточно упорядоченную хиральную структуру, которая способствует хиральной дискриминации (таблица 4.28).

**Таблица 4.28. Селективности разделения ( $\alpha$ ) рацематов на хиральных фазах**

Рацемат	Cu( <i>acac-L-Pro</i> ) <sub>2</sub>		Cu( <i>acac-L-Phe</i> ) <sub>2</sub>		Cu( <i>acac-L-Arg</i> ) <sub>2</sub>	
	353 К	373 К	353 К	373 К	353 К	373 К
Аргинин	1.05	1.04	1.06	1.06	1.06	1.04
Триптофан	1.04	1.04	1.03	1.03	1.04	1.03
Пролин	1.06	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

Селективности разделения в целом для всех фаз отличаются незначительно. Можно заметить, что для триптофана в целом наблюдаются более низкие значения величины  $\alpha$ , хотя в абсолютных единицах энергии его значения сопоставимы с другими рацематами.

Для характеристики других хроматографических свойств в таблице 4.29 приведены характеристики наиболее термоустойчивой фазы Zr(*acac-L-Arg*)<sub>4-L</sub>. Время удерживания и, соответственно, термодинамические характеристики зависят от способности Zr(*acac*)<sub>4</sub> к комплексообразованию и межмолекулярному взаимодействию с сорбатами. Наличие дефицита электронной плотности на атоме металла обуславливает более сильное донорно-акцепторное взаимодействие хелата с молекулами и группами, обладающими нуклеофильными свойствами. Так, из приведенных данных видно, что наибольшими параметрами удерживания обладают соединения ароматического ряда, спирты, пиридин и нитропропан. Расчет величин  $\Delta H^{\circ}$  проведен для

выяснения преобладающего типа взаимодействия стационарной фазы с сорбатами. Отмечена склонность к образованию водородных связей (бутанол-1) и к взаимодействию по донорно-акцепторному механизму (пиридин). Однако отсутствует четко выраженный доминирующий тип взаимодействия, что видно из близких для всех тестовых веществ значений парциальной мольной свободной энергии адсорбции.

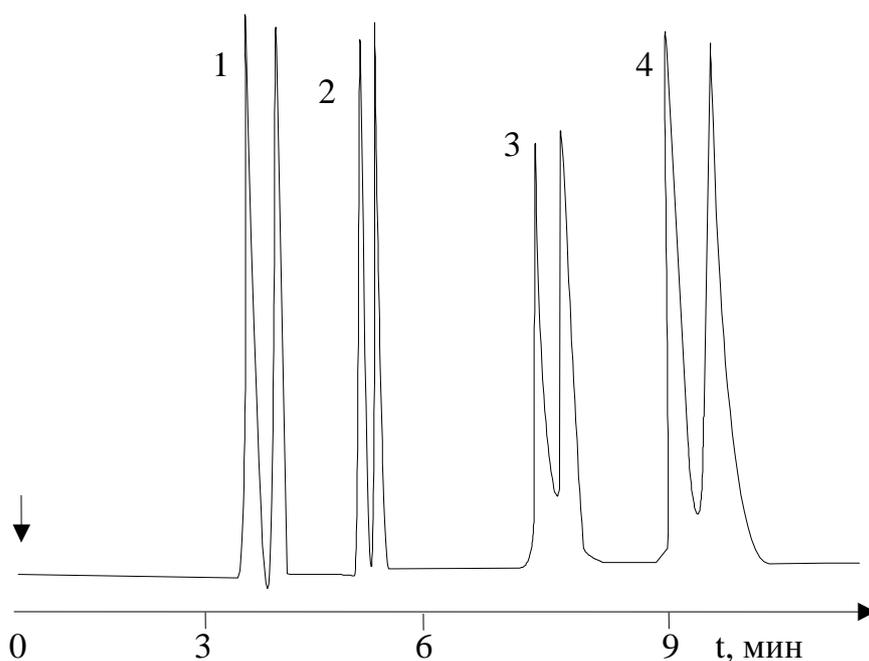
**Таблица 4.29. Удельные объемы удерживания сорбата приведенные к 0 °С ( $V_g^o$ ), мольная теплота адсорбции сорбата ( $\Delta H^o$ ) и комплексообразования ( $\Delta H_S$ ) для фазы  $Zr(acac)_4$ +L-аргинин**

Сорбат	Температура, °С								
	60			70			80		
	$V_g^o$	$\Delta H_S$	$\Delta H^o$	$V_g^o$	$\Delta H_S$	$\Delta H^o$	$V_g^o$	$\Delta H_S$	$\Delta H^o$
<i>n</i> -Пентан	22.39	8.9	18.0	17.18	7.5	17.7	13.15	6.9	17.4
<i>n</i> -Гексан	33.32	9.3	19.1	20.31	8.0	18.2	15.62	7.4	18.0
<i>n</i> -Гептан	35.93	9.5	19.3	28.18	9.0	19.2	28.12	9.2	19.7
<i>изо</i> -Октан	39.57	9.8	19.6	34.36	9.6	19.2	34.36	9.8	20.3
<i>n</i> -Нонан	110.9	12.7	22.6	74.45	11.8	22.1	58.83	11.4	22.0
Гексен-1	27.6	8.7	18.6	22.31	8.3	18.5	15.83	7.4	18.0
Гептен-1	—	—	—	—	—	—	59.62	11.5	22.0
Декалин	—	—	—	—	—	—	215.6	15.3	25.9
Бензол	69.25	11.4	21.2	52.07	10.8	21.0	43.22	10.5	21.0
Толуол	130.2	13.2	23.0	98.87	12.7	22.9	67.69	11.8	22.4
<i>м</i> -Ксилол	234.0	15.3	24.7	147.3	13.8	24.1	104.1	13.1	23.7
Псевдокумол	—	—	—	—	—	—	78.15	12.2	22.8
Этанол	58.31	10.9	20.7	47.90	10.5	20.0	37.49	10.0	20.6
Пропанол-1	83.31	11.9	21.7	62.48	11.3	21.5	41.65	10.3	20.6
Бутанол-1	—	—	—	—	—	—	84.87	12.5	23.1
Бутанон-2	—	—	—	62.50	11.3	21.5	46.87	10.7	21.3
Пиридин	—	—	—	234.3	15.2	25.4	151.0	14.2	24.8
Нитропропан	—	—	—	265.6	15.6	25.8	177.0	14.7	25.3

Особенно наглядно прослеживается взаимодействие комплекса с  $\pi$ -системами, это вытекает из сравнения теплот растворения алканов и алкенов, которые различаются более чем в два раза. Спирты и пиридин обладают способностью образовывать водородную связь и донорно-акцепторные комплексы, в которых они выступают донорами. Также можно заметить, что в гомологическом ряду различных классов соединений нормального строения эти

величины монотонно увеличиваются с ростом молекулярной массы сорбатов. Синтезированная хелатсодержащая НЖФ на основе  $Zr(acac-L-Arg)_4$  за счет наличия специфической геометрии вокруг лиганда также способна осуществлять разделение энантиомеров (рисунок 4.19).

Из приведенных ниже таблиц 4.30. – 4.32. наглядно видно различие в элюационных и термодинамических характеристиках энантиомеров производных аминокислот. Максимальная термостойкость  $Zr(acac-L-Arg)_4$  позволяет работать на таких колонках в диапазоне температур от 20 до 165 °С. Поскольку энантиоселективный вклад в удержание сорбата обусловлен электроноакцепторными свойствами металла, этот метод хорошо подходит для разделения относительно неполярных соединений с  $\pi$ - или неподеленными парами электронов, такими как циклические алкены, сложные эфиры, тиоэфиры и кетоны, но в то же время он пригоден для разделения таких соединений, как спирты и азиридины.



**Рисунок 4.19.** – Хроматограмма разделения смеси *D,L*-аминокислот (первый пик соответствует *D*-изомеру: 1- метионин; 2- треонин; 3- фенилаланин; 4- триптофан).

**Таблица 4.30.** Приведенные времена удерживания ( $t_{уд}$ ) и удельные объемы удерживания ( $V_g^o$ ) энантиомеров на фазе  $Zr(acac-L-Arg)_4$ , приведенные к 273К ( $V_g^o$ ).

Рацемат	<i>L</i> -энантиомер		<i>D</i> -энантиомер	
	$t_{уд}$ , мин	$V_g^o$ , см <sup>3</sup> /Г	$t_{уд}$ , мин	$V_g^o$ , см <sup>3</sup> /Г
Валин	1.73	253.2	1.55	226.9
Лейцин	2.11	308.9	1.93	282.5
Метионин	2.68	392.3	2.50	366.0
Пролин	3.72	544.5	3.53	516.7
Фенилаланин	4.53	663.1	4.37	639.7
Триптофан	6.42	939.8	6.25	914.9

**Таблица 4.31.** Теплота комплексообразования ( $\Delta H_S$ ) на фазе  $Zr(acac-L-Arg)_4$  и их разность ( $\Delta\Delta H$ , Дж/моль) при 473К.

Рацемат	$\Delta H_S$		$\Delta\Delta H$ ,
	<i>L</i> -энантиомер	<i>D</i> -энантиомер	
Валин	10.782	10.331	451
Лейцин	11.179	10.721	458
Метионин	11.692	11.279	413
Пролин	12.603	12.242	361
Фенилаланин	13.318	12.970	348
Триптофан	14.326	14.086	240

**Таблица 4.32.** Селективность фазы  $Zr(acac-L-Arg)_4(\sigma)$  по отношению к энантиомерам.

Пары энантиомеров	$\sigma$
<i>L</i> -валин – <i>D</i> -валин	1.12
<i>L</i> -лейцин – <i>D</i> -лейцин	1.10
<i>L</i> -метионин – <i>D</i> -метионин	1.08
<i>L</i> -пролин – <i>D</i> -пролин	1.07
<i>L</i> -фенилаланин – <i>D</i> -фенилаланин	1.05
<i>L</i> -триптофан – <i>D</i> -триптофан	1.04

Таким образом, осуществлено практическое обоснование методологии управления селективностью комплексосодержащих сорбентов. Проведена апробация новых сорбционных материалов, способных к выделению биологически активных веществ, энантиомеров, молекул, содержащих изотопы, индивидуальных веществ из сложных смесей. Предложены сорбенты для решения задач селективного разделения и экстракции в областях газовой и

жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза, экстракции. Получены базовые предпосылки, позволяющие целенаправленно создавать комплексосодержащие сорбенты с заданными свойствами, в том числе работающие по принципу молекулярных отпечатков для витаминов, лекарственных препаратов и ферментов. Осуществлено препаративное выделение витаминов и энантиомеров аминокислот из рацематов.

#### 4.13. Синтез влагочувствительной хелатной композиции

На основе поверхностных слоев  $\text{Me}(\text{acac})_n$  предложено проводить измерение влажности или присутствия паров нуклеофильных веществ в воздухе. Селективность используемых в качестве датчика адсорбционных слоев в значительной степени зависит от способа формирования хелатной композиции. Из существующих способов совмещения соединений кремневой основы с хелатом наиболее привлекательным представляется сорбционное нанесение хелатов. Этот способ позволяет получить материалы с гомогенным распределением модификатора в широком интервале концентраций, что способствует наиболее полному проявлению свойств вводимых соединений. Поскольку у  $\text{Me}(\text{acac})_n$  наблюдается сильное влияние влагопоглощения на электрическую проводимость системы, основными требованиями, предъявленными к модифицирующим добавкам, являются высокая чувствительность к парам воды и достаточно сильное изменение проводимости в процессе влагопоглощения. Для исследования изготовлены образцы в виде тонких покрытий на кремневых подложках (рисунок 4.20).

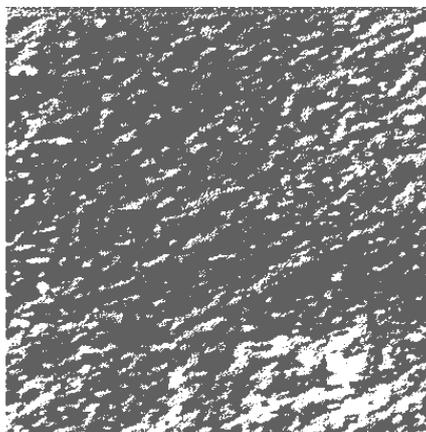


Рисунок 4.20. – РЭМ-изображение поверхности пленки  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  на поверхности кремния

Для поддержания постоянной влажности в герметичном боксе приготовлены растворы солей, приведенных в таблице 4.33., имеющих различное давление пара над раствором.

**Таблица 4.33. Растворы солей для создания различной относительной влажности**

Соединение	Поддерживаемая относительная влажность, %
LiCl·H <sub>2</sub> O	15
KCH <sub>3</sub> COO	20
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	32
KSCN	47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c=5,26 моль/л)	60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c=4,31 моль/л)	70

Определение влагосодержания исследуемых систем проводили весовым методом, который является наиболее простым в применении. Просушенные образцы взвешивали при комнатной температуре на автоматических весах с точностью 0,0001 г. Затем помещали в атмосферу с заранее сделанной относительной влажности. После чего образцы снова взвешивали и рассчитывали влагосодержание по формуле:

$$\Delta\varphi = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Где  $m_0$  – масса сухого образца, г;  $m$  – масса образца после выдержки в условиях относительной влажности, г.

Для определения быстроты формирования электрического сигнала – отклика на влажность получены зависимости электропроводности и влагопоглощения от времени выдержки в средах с различной влажностью, которые представлены на рисунках 4.21-4.23. Из графиков видно, что в течение 20 минут равновесие полностью стабилизируется, затем значение электропроводности и влагосодержания в дальнейшем существенно не изменяются.

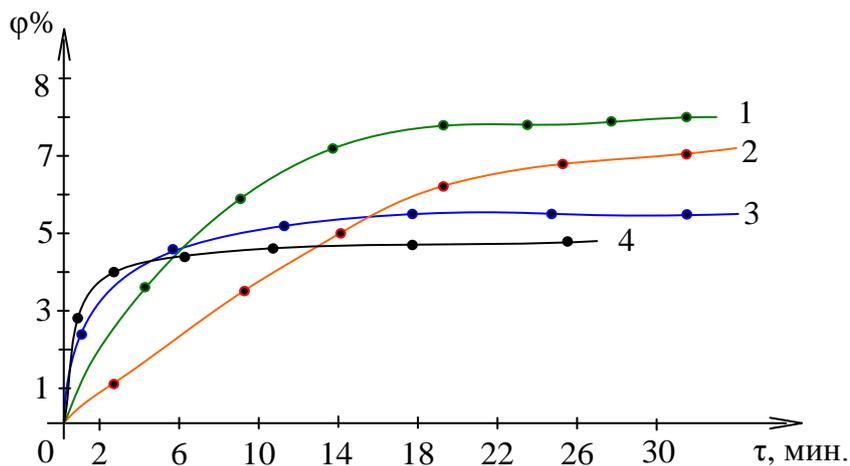


Рисунок 4.21 – Зависимость влагопоглощения от времени испытания в среде 57 % влажности: 1- $Zr(acac)_4$ , 2- $Zn(acac)_2$ , 3- $Ni(acac)_2$ , 4- $Al(acac)_3$ .

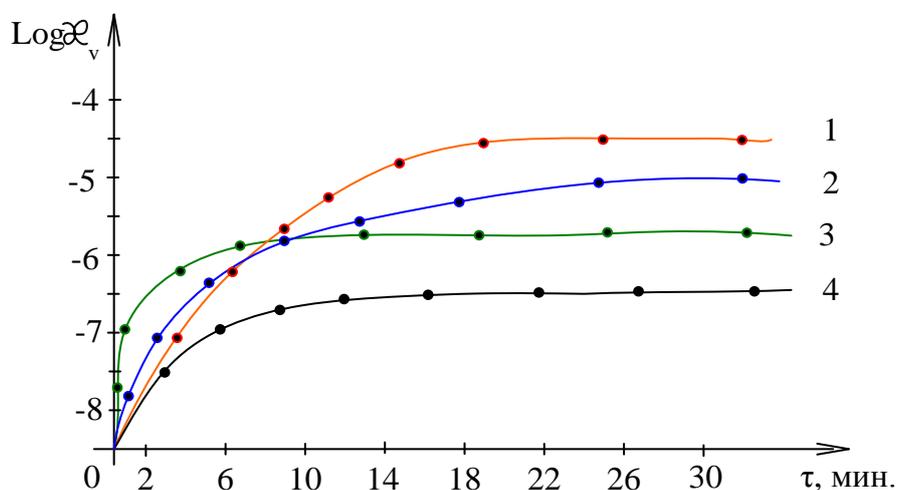


Рисунок 4.22 – Зависимость объемной проводимости от времени испытания в среде 57% влажности: 1- $Zr(acac)_4$ , 2- $Zn(acac)_2$ , 3- $Ni(acac)_2$ , 4- $Al(acac)_3$

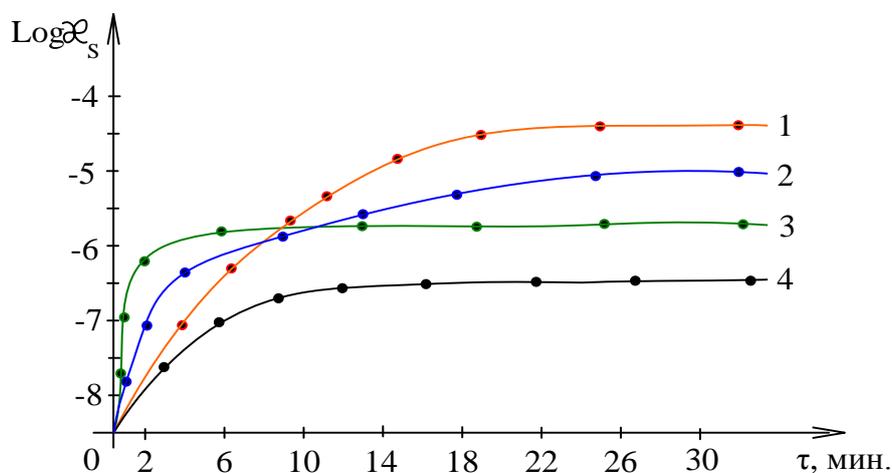
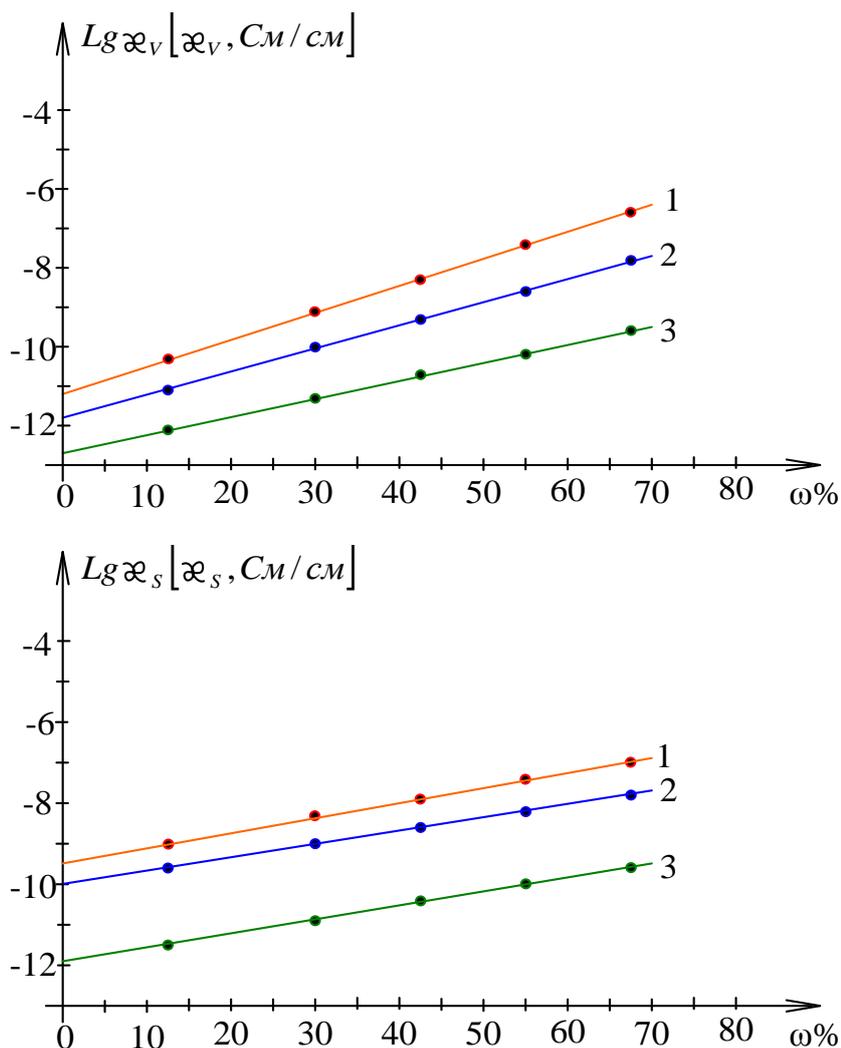


Рисунок 4.23 – Зависимость поверхностной проводимости от времени испытания в среде 57% влажности: 1- $Zr(acac)_4$ , 2- $Zn(acac)_2$ , 3- $Ni(acac)_2$ , 4- $Al(acac)_3$

Зависимости проводимости от влажности среды приведены на рисунках 4.24-4.27. Возрастание электропроводности, при увеличении влажности определяется повышением влагосодержания хелатных композиций. Кроме того, при поглощении паров воды возможно ослабление межмолекулярных связей внутри хелата за счет конкурирующего взаимодействия лигандов и координируемых нуклеофильных молекул, которые имеют более высокое значение диэлектрической проницаемости.



**Рисунок 4.24** – Зависимость объемной (1) и поверхностной (2) проводимостей от относительной влажности среды для  $Zn(acac)_2$  в количестве 1%(1), 5 % (2) и 10 % (3).

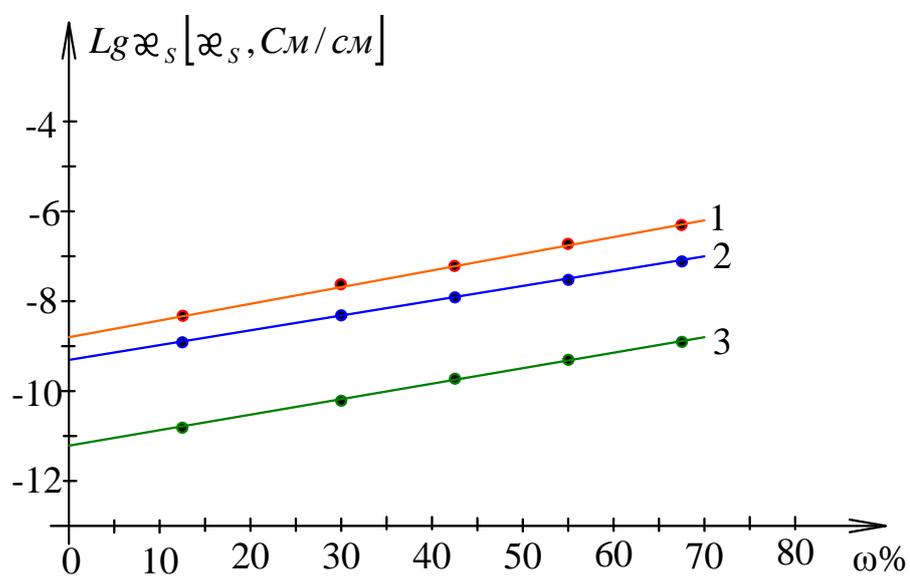
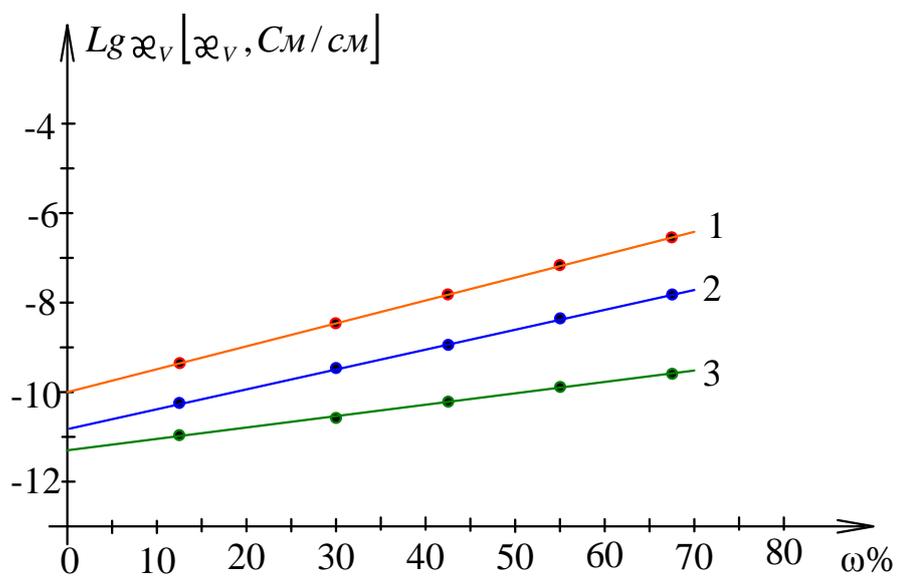
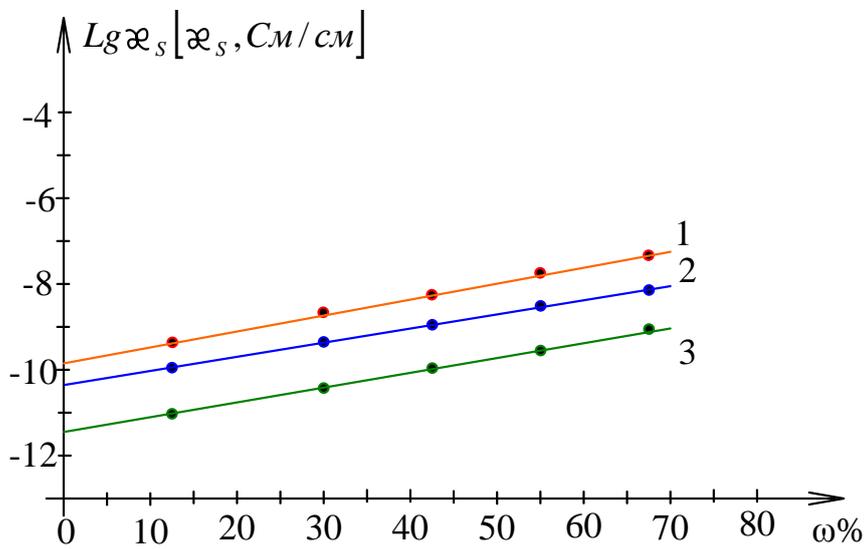
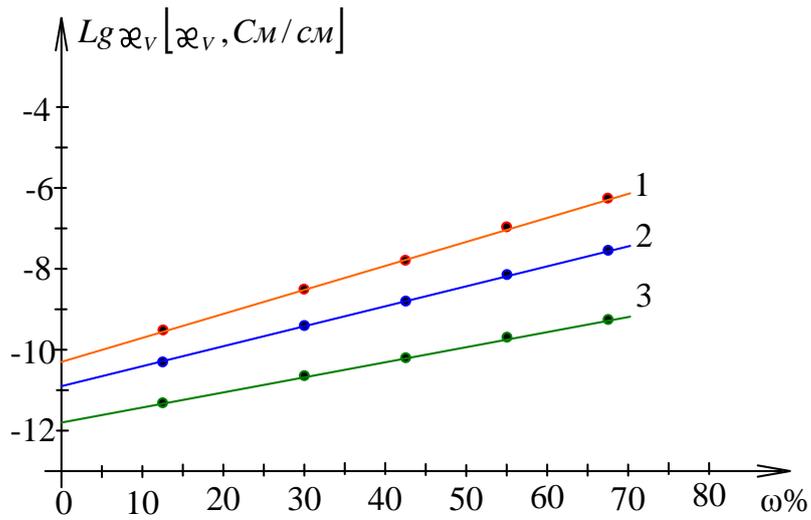
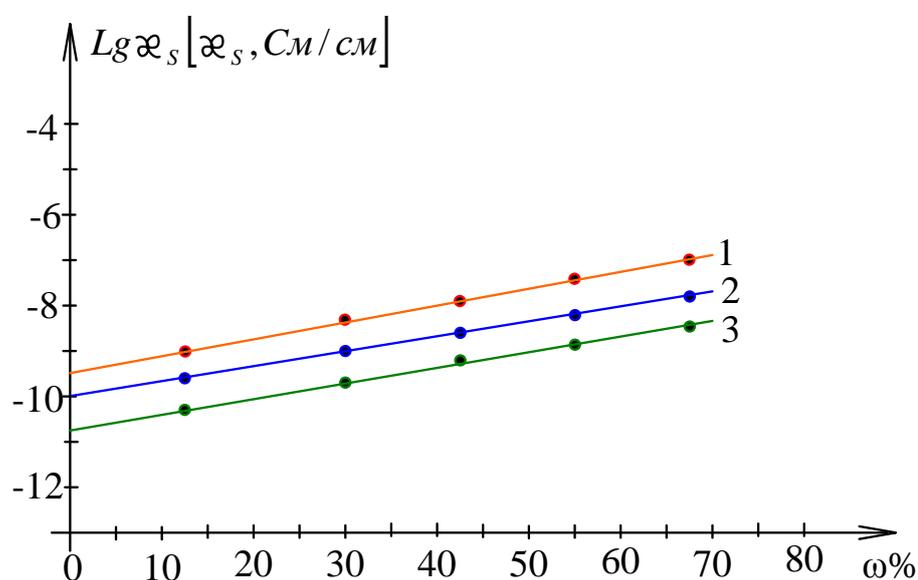
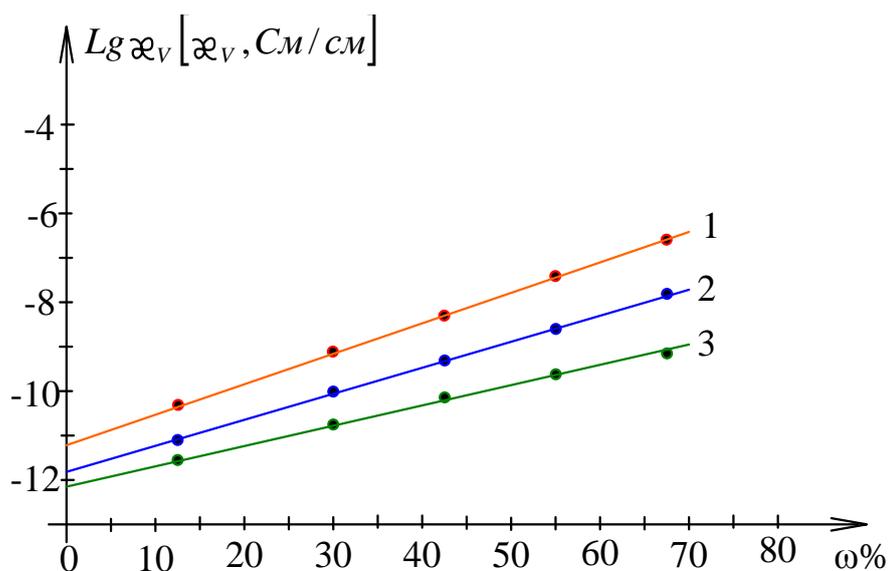


Рисунок 4.25 – Зависимость объемной (1) и поверхностной (2) проводимостей от относительной влажности среды для  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в количестве 1%(1), 5 % (2) и 10 % (3).



**Рисунок 4.26** – Зависимость объемной (1) и поверхностной (2) проводимостей от относительной влажности среды для  $Zr(acac)_4$  в количестве 1%(1), 5 % (2) и 10 % (3).



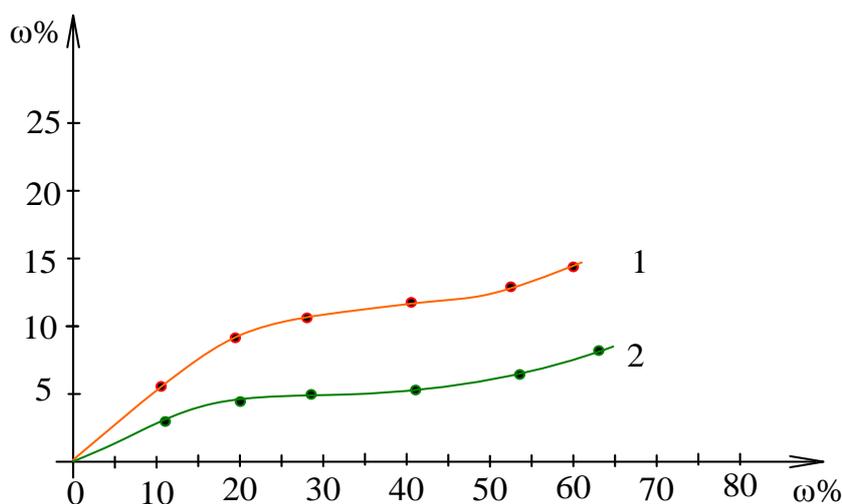
**Рисунок 4.27 – Зависимость объемной (1) и поверхностной (2) проводимостей от относительной влажности среды для  $\text{Al}(\text{acac})_3$  в количестве 1%(1), 5 % (2) и 10 % (3).**

На графических зависимостях наблюдается увеличение электропроводности при появлении и повышении концентрации нуклеофильных веществ. Вероятно, первые порции сорбированной влаги взаимодействуют с наиболее ионизированными группами системы, образуя при этом первичную сферу гидратации, что не способствует значительному росту электропроводности. Дальнейшее возрастание электрической проводимости обусловлено наличием в хелатной композиции слабосвязанной воды, за счет процесса вторичной гидратации, что будет увеличивать степень диссоциации

ионогенного модификатора, приводящую к повышению концентрации и подвижности носителей заряда.

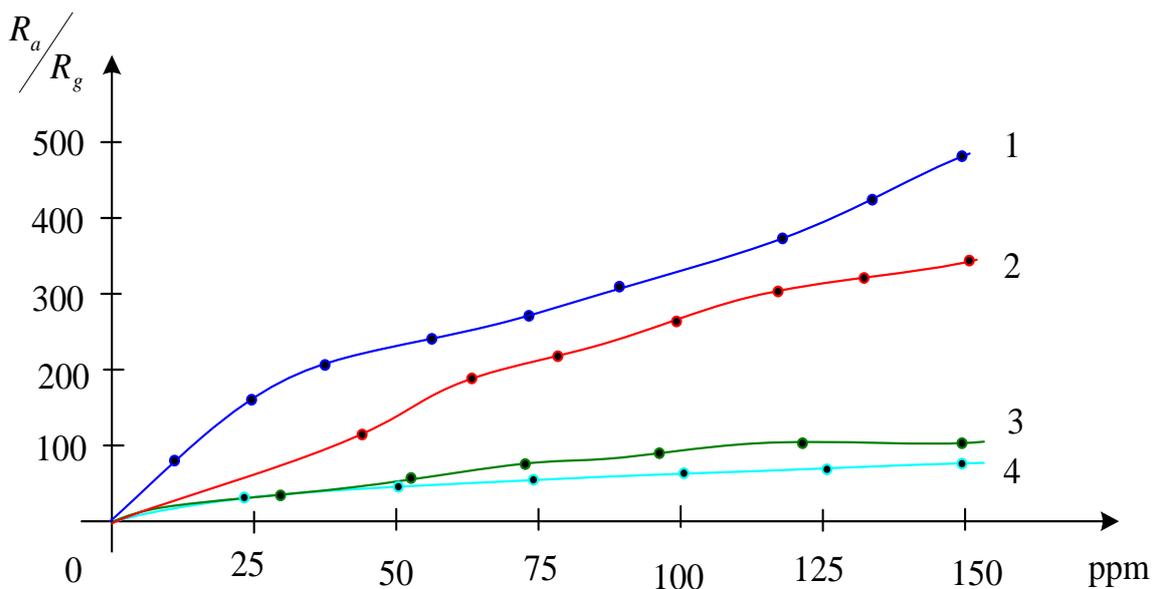
У исследуемых систем наблюдается зависимости электропроводности от радиуса иона металла, которую можно объяснить следующим образом: с уменьшением радиуса иона увеличивается степень его гидратации, что способствует снижению подвижности иона и проводимости образца.

Исследуемые системы обнаружили хорошую обратимость процессов сорбции паров воды и электрического сигнала. Полученные результаты можно объяснить наличием в  $Me(acac)_n$  воды в конденсированном состоянии, что способствует полноте десорбции при понижении влажности. При многократном циклировании пленки сохраняли свои свойства и показали хорошую воспроизводимость в качестве датчиков воды и нуклеофильных соединений спиртов и анилина (рисунок 4.28).



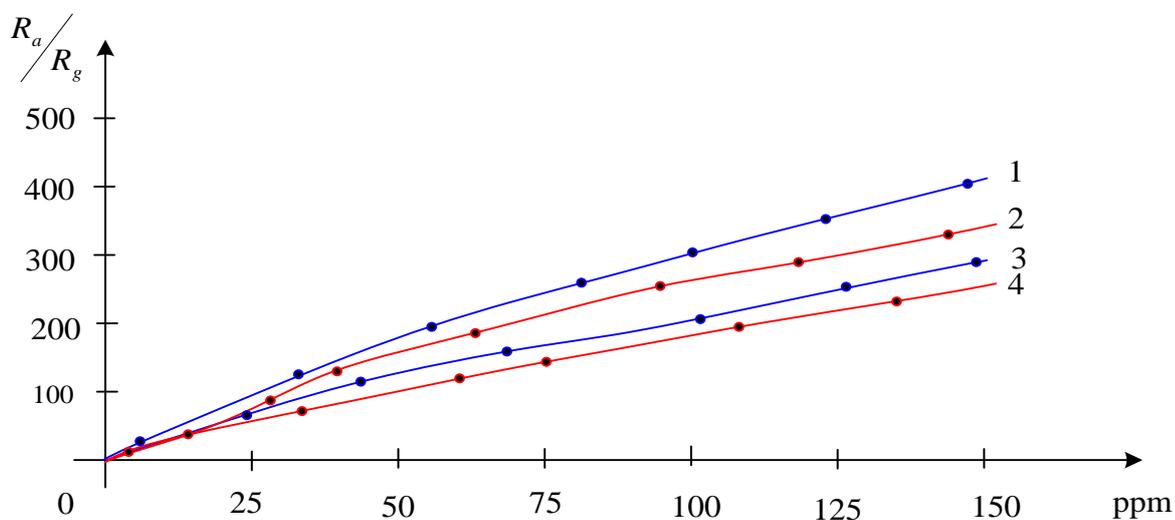
**Рисунок 4.28**– Зависимости отклика для  $Zn(acac)_2$  на метанол (1) и анилин (2).

На рисунке 4.29 представлены графики чувствительности полученных пленок к различным концентрациям триметиламина при  $120^{\circ}C$ .  $Al(acac)_3$  и  $Zr(acac)_4$  показали самую низкую чувствительность.  $Zn(acac)_2$  показал наибольшую чувствительность к газу.

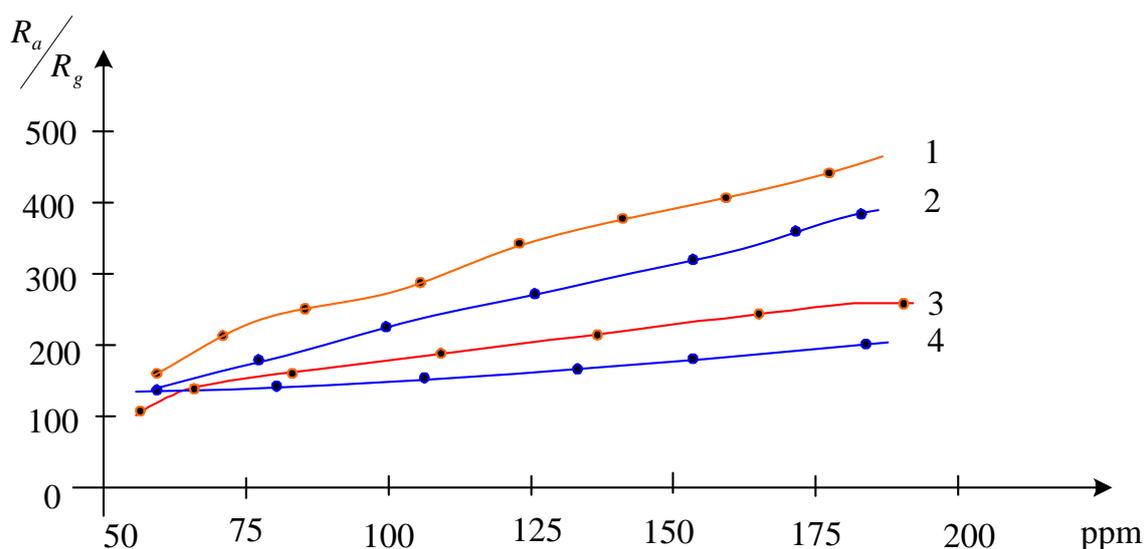


**Рисунок 4.29 – Чувствительность пленок к различным концентрациям триметиламина при 120 °С: 1 -  $Zn(acac)_2$ , 2 -  $Ni(acac)_2$ , 3 -  $Zr(acac)_4$ , 4 -  $Al(acac)_3$ .**

Результаты определения метанола и анилина в различных концентрациях показаны на рисунках 4.30, 4.31.



**Рисунок 4.30 – Чувствительность пленок к парам метанола при 120 °С: 1 -  $Zn(acac)_2$ , 2 -  $Ni(acac)_2$ , 3 -  $Zr(acac)_4$ , 4 -  $Al(acac)_3$ .**



**Рисунок 4.31 – Чувствительность пленок к парам анилина различных концентраций при 120 °C: 1 -  $Zn(acac)_2$ , 2 -  $Ni(acac)_2$ , 3 -  $Zr(acac)_4$ , 4 -  $Al(acac)_3$ .**

Из графиков видно, что отклик является стабильным для всех исследованных систем. Однако, зафиксировано снижение чувствительности пленок при длительном, более 72 ч контакте с воздухом. После прогрева в течение 3 ч структура стабилизируется и отклик становится линейным во всем диапазоне исследуемых концентрации, что связано с обратимым процессом сорбции влаги и её удалением в процессе нагревания.

#### **Заключение к главе 4.**

Подтверждено, что удерживание сорбатов в газовой хроматографии на поверхностно-привитых сорбционных слоях обусловлено, в основном, адсорбцией на поверхности и межмолекулярными взаимодействиями сорбатов с координационной сферой металла.

Разделительный механизм для оптических изомеров основан на одновременном образовании метастабильных комплексов энантиомеров с атомами металлов и лигандами. Это позволяет разделять многие соединения, имеющие незначительные различия в строении или конфигурации, и расширить возможности при решении многих аналитических задач. Развитие данного варианта хроматографии связано с разработкой новых селективных адсорбентов и приведенным решением разделения энантиомеров аминокислот на модифицированных фрагментами аминокислот ацетилацетонатах металлов.

Указанные сорбенты характеризуются достаточной для решения аналитических задач селективностью и разделяющей способностью к целому ряду трудно разделяемых на обычных стационарных фазах соединений. Это достигается за счет более широкой комбинации процессов адсорбции, абсорбции и хемосорбции. Вклад каждого из этих взаимодействий может варьироваться в зависимости от задачи, которую необходимо решить в рамках конструирования сорбента для конкретного аналитического разделения.

Установлено, что разделение енольной и кетонной форм вещества связано со специфическими взаимодействиями на поверхности НЖФ, зависящими от природы модифицирующего хелата и строением соответствующего изомера.

Хроматографическое разделение кислородсодержащих соединений может быть успешно проведено на слоях ДЭДТК металлов. Наилучшее разделение сложной смеси достигнуто на ДЭДТК Ni, а разделение гомологов – на ДЭДТК меди и цинка. Синтезированы новые сорбенты для газо-адсорбционной хроматографии на основе Силипора 075 с привитым различными способами фталоцианином меди.

## ГЛАВА 5. ПРОБОПОДГОТОВКА НА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ

Сорбционная емкость используемых в настоящее время сорбентов достаточно велика для полной сорбции целевого вещества, поэтому основным параметром выбора материала для пробоподготовки становится избирательность концентрирования в присутствии мешающих и близких по строению компонентов. При ограниченном количестве подходящих носителей (некоторые полимеры, силикагель, стекло) селективность достигается химической, физической или комбинированной модификацией поверхности основы. В качестве химических модификаторов могут быть использованы комплексы металлов, жидкие кристаллы, макрохелаты или другие металлоорганические соединения [262-265] в виде адсорбционных слоев или в составе комбинированных фаз с полимерами.

Наиболее распространена иммобилизация модифицирующих веществ на поверхности силикагелей и кремнеземов вследствие высокой удельной поверхности, и существенной механической устойчивости такой основы. Силикагели стабильны в воде, инертны к химическим реагентам, растворителям и излучениям, обладают хорошими кинетическими характеристиками сорбции-десорбции. Основой закрепления адсорбционных слоев и комбинированных фаз на силикагеле является наличие на поверхности силанольных групп, которые служат активными центрами при контакте с различными органическими, неорганическими и органосиликоновыми веществами. По совокупности физико-химических и механических свойств силикагели, кремнеземы, сшитые полимеры, в частности производные стиролдивинилбензола, являются подходящими носителями для иммобилизации комплексов металлов с возможностью последующей сорбции органических веществ. В настоящее время технология модифицирования подобных носителей достаточно разработана и предложено 4 метода иммобилизации металлсодержащих ансамблей на поверхности носителей [266].

Создание селективных сорбентов на основе бидентатных комплексов металлов позволяет получать материалы как для сорбционного

концентрирования, так и твердофазной экстракции широкого круга органических веществ с последующей десорбции для аналитического определения. В отличие от существующих универсальных сорбентов селективность сорбции задается и осуществляется за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий, силу которых регулируют за счет природы металла и положения органических лигандов в комплексе. В основе лежит принцип группового или, что реже, индивидуального соответствия определенному веществу, изомеру или энантиомеру.

Несмотря на достигнутые успехи, проблему создания селективных сорбционных материалов для пробоподготовки, твердофазной экстракции и сорбционного концентрирования сложных органических веществ из их смесей нельзя считать решенной, потому что необходимо: 1) увеличить степень селективности по отношению в определяемым веществам; 2) решить вопросы разделения и концентрирования без применения специальных средств, только с использованием селективных сорбентов.

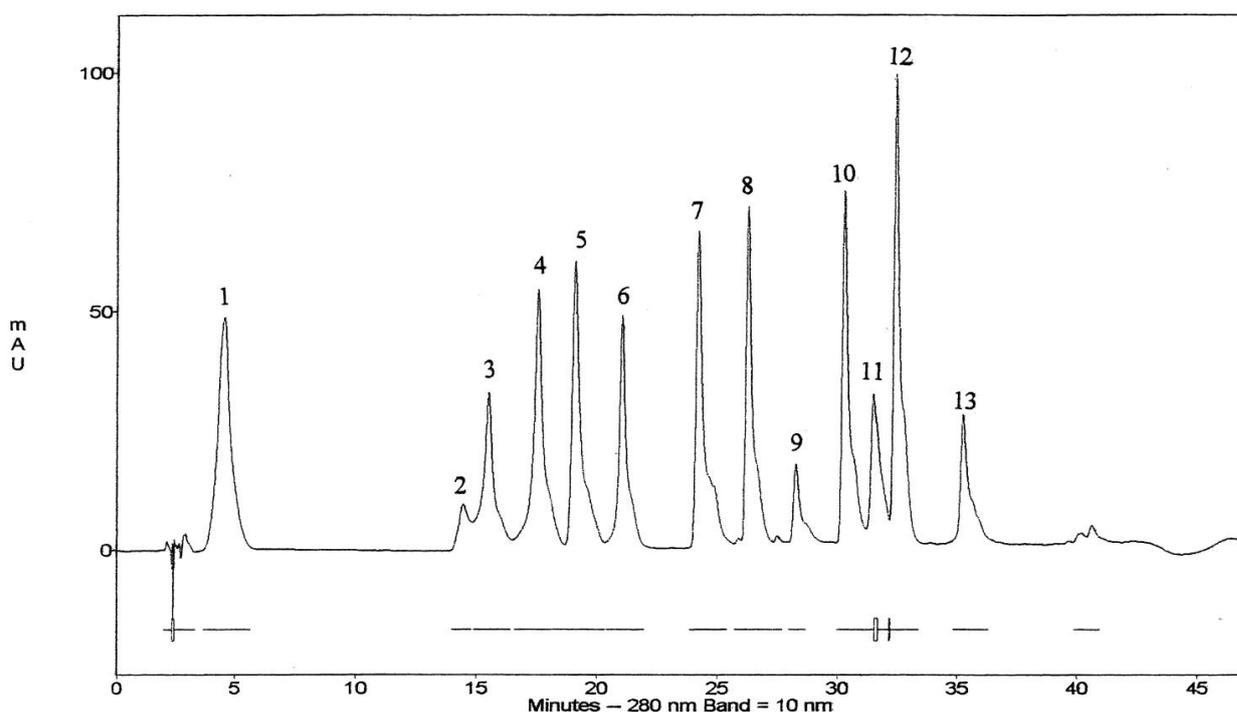
В настоящее время получены хелатсодержащие сорбенты с термической устойчивостью до 170–180 °С, удельной поверхностью и пористостью, определяемыми инертной основой и возможностью ТФЭ и сорбционного концентрирования ненасыщенных и ароматических углеводородов, альдегидов, спиртов, фенолов, кетонов, сложных эфиров вплоть до уровня структурных и геометрических изомеров, а также более сложных органических молекул.

### 5.1. Применение фталоцианина меди для сорбционного концентрирования природных антиоксидантов

В настоящее время для выделения антиоксидантов из ягодных соков существуют методы, основанные на жидкостной экстракции (ЖЭ), которые имеют ряд серьезных недостатков. Хелатсодержащие сорбенты с селективной поверхностью способны решить аналитические задачи по разделению и концентрированию веществ с антиоксидантной активностью, к которым относятся флавоноиды, катехины, производные фенола, некоторые витамины [267]. Хелатсодержащие сорбенты применены для исследования состава ягодных соков и извлечения из них фракции антиоксидантов. Для избирательного концентрирования фракции органических веществ с

антиоксидантной активностью из растительного сырья использован поверхностный слой фталоциановых комплексах переходных металлов с последующим ВЭЖХ определением органических веществ.

В качестве объектов исследования использовали коммерческий сок жимолости, а также свежавыжатые технологические соки жимолости, брусники и черники, произведенные компанией «Красота СМ» г. Томска. Перед проведением анализа соки были отфильтрованы и гидролизованы HCl для того, чтобы предотвратить диссоциацию фенолокислот и сделать возможным их определение [268, 269]. Образцы исследованы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на системе Thermo Finnigan Surveyor с использованием колонки NuPersil Gold 4,6x150 мм и толщиной покрытия 5 мкм с УФ-детектированием при различных длинах волн. Вещества на полученных хроматограммах идентифицировали по библиотеке масс-спектров и хроматограммам стандартов флавоноидов и фенолокислот (рисунок 5.1).



**Рисунок 5.1. – Хроматограмма стандартов флавоноидов и фенолокислот при 280 нм.**

**Пики: 1-галловая кислота; 2-гентизиновая кислота; 3 - катехин; 4-хлорогеновая кислота; 5-кофейная кислота; 6- эпикатехин; 7 –кумаровая кислота; 8 - синапиновая кислота; 9- бензойная кислота; 10-анисовая кислота; 11- мирицин; 12 - 3,4,5-триметоксикоричная кислота; 13-кверцетин.**

Для концентрирования использовали стальные патроны-концентраторы с загрузкой сорбента 0.1–0.8 г модифицированного фталоцианином меди полимерного сорбента Полисорб-2 с размером частиц 0.20–0.25 мм. Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор 10–50 мл сока ягод со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls-2 (США). После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора гелием в течение 5 мин для удаления избытка воды. Сорбированное вещество смывали раствором гексана и высушивали до 50 мкл.

Экстракт сока ягод пропускали через сорбент со слоем фталоцианина меди (CuPhC), который позволяет эффективно удерживать витамины и сопутствующие вещества за счет донорно-акцепторных взаимодействий неподеленных электронных пар атомов кислорода, серы или азота и электронодефицитного атома металла. Десорбция сорбированного вещества достигается путем пропускания небольшого количества гексана через сорбент. Полученный гексановый экстракт высушивают до вязкого или твердого состояния.

Методом ВЭЖХ-МС установлено (таблица 5.1), что сок брусники содержит галловую, гентизиновую, хлорогеновую, кофейную, кумаровую и анисовую кислоты, эпикатехин и кверцетин; сок черники галловую, кофейную, синапиновую и анисовую кислоты, катехин и эпикатехин; сок жимолости – галловую, хлорогеновую, кофейную и бензойную кислоты, катехин и эпикатехин. Эти результаты подтверждают литературные данные о составе данных ягодных соков [270]. Результаты ГХ/МС определения веществ в экстракте антиоксидантов после жидкостной экстракции и использования CuPhC показали возрастание количества извлеченного вещества.

**Таблица 5.1. Результаты ХМС экстракта антиоксидантов из ягодных соков на адсорбционном слое CuPhC, С (%)**

Вещество	После	До
Бензойная к-та	4.08±0.70	3.99±0.62
Катехол	1.77±0.31	4.61±0.65
Салегенин	1.14±0.20	1.17±0.18
Изоэвгенол (транс)	0.46±0.06	0.53±0.06
Евгенол	2.84±0.46	5.47±0.83

Вещество	После	До
Изоэвгенол (цис)	-	0.06±0.01
Ацетованилон	2.01±0.34	2.09±0.36
Реозмин	0.21±0.02	0.16±0.02
Мегастигматриенон	-	0.06±0.01
Тетрадекановая к-та	0.22±0.02	0.36±0.04
ЛолиOLID	0.59±0.07	0.81±0.10
Неофитодиен (цис)	1.07±0.12	2.19±0.35
Фитол (цис)	0.41±0.05	0.77±0.09
Неофитодиен (транс)	0.74±0.09	0.95±0.11
Фитол (транс)	0.84±0.10	1.16±0.13
Этиллинаот	0.07±0.01	0.15±0.02
Стеариновая к-та	0.68±0.08	0.97±0.11
Кверцетин	1.81±0.33	2.48±0.40
Арахниевая к-та	0.44±0.04	0.52±0.05
Хлорогеновая к-та	0.97±0.11	0.80±0.10
Кумаровая к-та	2.13±0.36	2.33±0.39
Докозановая к-та	0.09±0.01	0.75±0.09
Гептакозан	0.32±0.03	0.57±0.07
Астрагалин	1.21±0.20	1.39±0.22
Тиамин	0.24±0.03	3.80±0.65
Генэйкозановая к-та	0.14±0.02	0.28±0.03
Катехин	0.40±0.05	0.31±0.03
Галловая к-та	-	0.19±0.02
Гинолутон	0.39±0.05	0.71±0.08
β - Токоферол	-	0.19±0.02
α - Токоферол	-	0.83±0.08
Эпикатехин	0.13±0.02	0.79±0.08
Токоферол ацетат	0.11±0.02	0.10±0.01
Кофейная к-та	0.15±0.02	1.27±0.20
Гепатофлавин	1.17±0.20	1.57±0.25
Фукостерол	0.08±0.01	0.29±0.03
Циклоартенол	-	0.07±0.01

Кроме того, такие вещества как эвгенол, изоэвгенол, ацетованилон, мегастигматриенон, гейэйкозан извлечены только на сорбенте с CuPhC и отсутствовали в варианте жидкостной экстракции. Применение для сорбционного концентрирования CuPhC, позволяет на 27-40 % увеличить количество целевых извлекаемых соединений. Обнаружено, что витамин В1 сорбируется практически полностью, а кроме того частично извлекаются кофейная кислота и эпикатехин. Таким образом, полученный сорбент селективен по отношению к основным группам антиоксидантов. В конечном продукте

возрастает содержание катехина и хлорогеновой кислоты, что может быть обусловлено тем, что CuPhC катализирует их образование.

Общее содержание фенольных соединений и флавоноидов было определено титрованием с использованием реактива Фолина-Чокальтеу [271] (таблица 5.2).

**Таблица 5.2. Суммарное содержание фенольных соединений и флавоноидов в соке.**

Сок	Σ фенольных соединений, г. танина/ 100 мл сока		Σ флавоноидов, г. кверцетина/ 100 мл сока	
	До сорбции	После сорбции	До сорбции	После сорбции
Жимолость (коммерческий)	0.112±0.011	0.034±0.008	0.093±0.004	0.028±0.003
Жимолость (свежевыжатый)	0.414±0.015	0.060±0.004	0.345±0.012	0.062±0.004
Брусника (свежевыжатый)	0.473±0.020	0.050±0.004	0.394±0.016	0.080±0.004
Черника (свежевыжатый)	0.290±0.010	0.052±0.008	0.242±0.009	0.070±0.005

Для выделения антиоксидантов использовали также отходы хвои пихты сибирской. В таблице 5.3 приведены данные жидкостной экстракции и применения сорбента для извлечения суммы антиоксидантов.

**Таблица 5.3. Экстракция суммы антиоксидантов и сопутствующих веществ при ЖЭ этилацетатом и СК на адсорбционном слое CuPhC.**

Вид сырья	ЖЭ, %	СК, %
Свежая хвоя	4,8-5,5	16,4-16,9
Сухая хвоя	2,5-2,8	13,0-13,4

Полученную после перетирания хвои массу (500 г) однократно промывали горячей водой (1,5-2,0 литра) при температуре 50 °С. Полученную после сушки массу экстрагировали этилацетатом либо третбутилметилловым эфиром (1,0-1,5 литра). Полученные водный и этилацетатный экстракт отдельно пропускали через сорбент, что одновременно позволяет регенерировать растворитель. Для концентрирования использовали стальные патроны-концентраторы с загрузкой сорбента 9–10 г модифицированного CuPhC Силипора с размером частиц 0.20–

0.25 мм. Сорбированные вещества смывали 100 мл 96 % этанола, что одновременно позволяет регенерировать сорбент. Полученный этиловый концентрат антиоксидантов высушивали до вязкого или твердого состояния на роторном испарителе.

Применение для сорбционного концентрирования силикагеля, модифицированного CuPhC, позволяет увеличить выход антиоксидантной фракции растительного сырья по сравнению с жидкостной экстракцией эфирами.

## 5.2. Использование $Ni(acac)_2$ для сорбции витаминов из растительного сырья

Увеличение результативности выхода витаминов при получении из растительного сырья, содержащего биологически активные вещества, например, из семян подсолнечника достигнуто на сорбентах, содержащих  $Ni(acac)_2$ . Масличное растительное сырье является биологически ценным природным продуктом, концентрирующим в себе: белки с незаменимыми аминокислотами и высокой степенью усвоения; жиры, жирнокислотный состав которых представлен в основном (80-85 %) ненасыщенными жирными кислотами, в том числе линолевой кислотой (свыше 65 %); витамины группы B, PP, токоферолы, а также макро- и микроэлементы.

Для экстракции витаминной части растительного сырья (преимущественно витамина E) к 20 г нерафинированного экстракта семян подсолнечника последовательно добавляли 150 мл этанола и 50 мл бидистиллированной воды при перемешивании в ультразвуковой ванне 30 мин.

Водный экстракт и экстракт органического растворителя после экстракции ценных веществ из семян подсолнечника последовательно пропускали через сорбент со слоем  $Ni(acac)_2$ , что позволило сконцентрировать витамины и сопутствующие вещества за счет нуклеофильных фрагментов функциональных групп органических соединений и доступного для донорно-акцепторных взаимодействий электронодефицитного атома металла. При этом необходимо, чтобы атом металла находился в виде комплекса с органическим лигандом для предотвращения образования устойчивых комплексов и попадания металла в

целевой продукт. Десорбция витаминной части растительного сырья с сорбента достигается путем пропускания небольшого количества гексана через сорбент. Полученный гексановый экстракт высушивают до вязкого или твердого состояния.

Общее содержание экстрактивных веществ определяли взвешиванием сухого остатка после высушивания в роторном испарителе при пониженном давлении. Содержание витамина Е определяли методом газовой хроматографии (таблица 5.4, 5.5).

**Таблица 5.4. Содержание сухого остатка в растительном экстракте**

Экстракт семян подсолнечника	Масса сухого остатка, г	Масса биологически-активных веществ, мг	Содержание биологически-активных веществ, %
Сырой	0,091	5,6±0,1	6,2±0,1
Обработанный горячей водой	0,058	5,1±0,1	18,8±0,3
Нейтрализованный	0,040	7,9±0,2	9,8±0,2

**Таблица 5.5. Результаты газохроматографического определения витамина Е в растительном экстракте после концентрирования на сорбент с Ni(*асас*)<sub>2</sub>**

Экстракт	Введено, мг	Найдено, мг
Сырой	0	6,0±0,1
	15	21,0±0,3
	30	36,0±0,7
Обработанный горячей водой	0	5,0±0,1
	15	20,0±0,4
	30	36,0±0,6
Нейтрализованный	0	7,0±0,1
	15	24,0±0,2
	30	38,0±0,6
Нерафинированный	0	6,0±0,1
	15	22,0±0,3
	30	35,0±0,6

Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон экстракт со скоростью 1 мл/мин. Для концентрирования использовали стальные патроны-концентраторы с загрузкой сорбента 0.6–0.8 г модифицированного

$Ni(acac)_2$  силохрома с размером частиц 0.20–0.25 мм. После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора воздухом в течение 5 мин для удаления избытка воды и растворителя. Десорбцию проводили дважды 5 мл гексана, после чего проводили определение витаминной части экстракта.

**Таблица 5.6. Результаты определения ГА в экстракте семян подсолнечника после концентрирования на сорбент с  $Ni(acac)_2$  ( $S_r=0,12\div 0,16$ )**

Экстракт	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	
		СК	ЖЭ
Сырой	0	6.0±0.1	6.0±0.1
	15	21.0±0.3	22.0±0.3
	30	36.0±0.7	38.0±0.6
Нейтрализованный до pH 7	0	7.0±0.1	7.0±0.1
	15	24.0±0.2	24.0±0.3
	30	38.0±0.6	38.0±0.5

При сходных результатах использования СК и ЖЭ, во втором случае экстрагируется большое количество сопутствующих веществ. ТФЭ позволяет получить 18 масс.% ГА в высушенной после сорбции органической массе, для ЖЭ результат не превышает 7 масс.%.

### 5.3. Сорбционное концентрирование токоферола

Аналитические методы детектирования низких концентраций витаминов в природных объектах и пищевой продукции требуют специальной пробоподготовки. Процедура твердофазной экстракции требуется для повышения точности и предела хроматографического определения витаминов в молоке [272], биологических жидкостях [273, 274] и растительных экстрактах [275-277]. К сорбентам для твердофазной экстракции предъявляется ряд требований, таких как достаточная сорбционная емкость, селективность, химическая и механическая устойчивость, индифферентность по отношению к растворителю и возможность полной десорбции сорбированного вещества. Кроме того, необходимо учитывать возможность многократного использования сорбента, удобство хранения и транспортировки проб.

В связи с этим актуальной проблемой становятся поиск и создание селективных сорбционных слоев для избирательного концентрирования

индивидуального компонента из сложных органических смесей. Наиболее полно изучена сорбционная способность силикагеля Силипор 075, модифицированного поверхностными слоями  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  нанесенного адсорбцией и синтезированного методом молекулярного наслаивания, по отношению к витамину Е для его извлечения из жидких сред.

Методом ИК-спектроскопии [278] изучено поведение трех типов модифицированных  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  силикагелей в условиях протекания реакции этерификации. Предварительно токоферол был адсорбирован на поверхность силикагеля из 1 % раствора. Затем модифицированный силикагель высушивали на воздухе и нагревали при 150 °С в течение 3 ч. В ИК-спектре полученных образцов присутствуют: 2955  $\text{cm}^{-1}$  полоса валентных колебаний СН и СН<sub>2</sub> групп молекул токоферола. Интенсивность полосы изолированных силанольных групп при 3750  $\text{cm}^{-1}$  снижена.

В ИК-спектрах силикагелей (рисунки 5.2-5.9) после адсорбции токоферола регистрировали широкие полосы в области 3700–3000  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом поглощения при 3330  $\text{cm}^{-1}$  который присутствует в ИК-спектре исходного силикагеля. Появление максимума поглощения при 3330  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниями ОН-связей в гидроксильных группах при комплексообразовании  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  с молекулами, содержащими ароматические группы, координированные водородными связями. Известно, что полоса поглощения при 3330  $\text{cm}^{-1}$  представлена в ИК-спектрах аналогичных комплексов и связана с силанольными группами при межмолекулярных водородных связях.

Также в ИК-спектрах силикагеля после адсорбции токоферола появляется полоса с максимумом поглощения 2955  $\text{cm}^{-1}$ . Она связана с валентными колебаниями С–Н связей с СН и СН<sub>2</sub> группами в молекулах. Уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп на поверхности силикагеля (3750  $\text{cm}^{-1}$ ) также следствие водородных связей между силанольными и спиртовыми группами адсорбированного токоферола. Далее установлено, что изолированные силанольные группы поверхности силикагеля являются центрами адсорбции как  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , так и  $\alpha$ -токоферола. Адсорбционные комплексы формируются на поверхности

силикагеля, причем их состав и стабильность зависят от пористой структуры носителя.

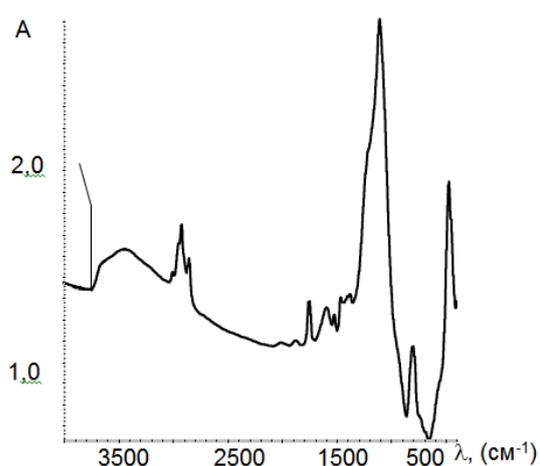
Химически модифицированный сорбент (ХМХ) приготовлен путем нанесения  $\text{NiCl}_2$  на активированный азотной кислотой Хроматон HMDS с последующим синтезом на поверхности  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Образование  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  на поверхности подтверждено ИК-спектрами на спектрофотометре Nicolette 5700. Для сравнения использовали адсорбционно модифицированный сорбент (АМХ) с 1,3 % масс. слоя хелата, что соответствует количеству  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  в ХМХ.

ИК-спектры показали, что наиболее возможно формирование координационных связей между силанольными группами поверхности и кислородом ТА и металлом в плоском ацетилацетонате никеля. Однако, не исключена возможность формирования адсорбционных комплексов с участием хелатных циклов со сдвинутой электронной плотностью и одновременное участие нескольких групп токоферола в координационных связях.

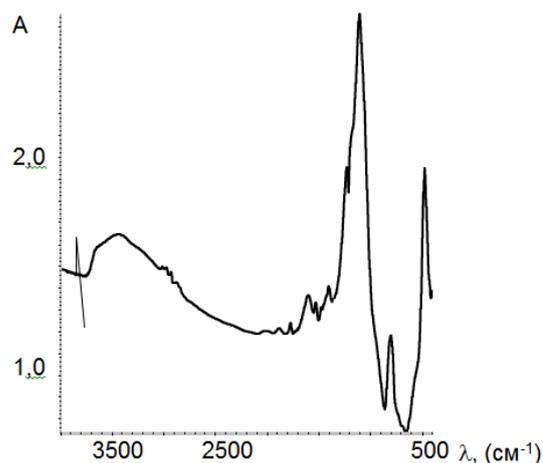
Твердофазное концентрирование  $\alpha$ -токоферола модифицированным силикагелем исследована как функция равновесной концентрации. Модифицированный силикагель показал возрастание селективности экстракции по сравнению с исходным сорбентом, вследствие формирования поверхностных комплексов в котором каждая молекула  $\alpha$ -токоферола взаимодействует с одним или несколькими сорбционными центрами.

Время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия, определяют из кинетических кривых. Установлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение 2–3 ч контакта с раствором  $\alpha$ -токоферола, причем для более полярного немодифицированного силикагеля это время больше. Адсорбция ТА из этанольного раствора изучена в присутствии различного количества 0,25, 0,5, 0,75 и 1,0 г сорбента, как исходного Хроматона, так и модифицированного поверхностным слоем  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Раствор объемом 15 мл помещали в колбы объемом 25 мл и продували потоком гелия со скоростью 0,5 мл/мин для предотвращения окисления ТА кислородом воздуха. Встряхивание колб проводили при 25 °С в течение 12 ч. Для определения наступления момента равновесия каждые 30 мин отбирали аликвоту раствора объемом 0,2 мл.

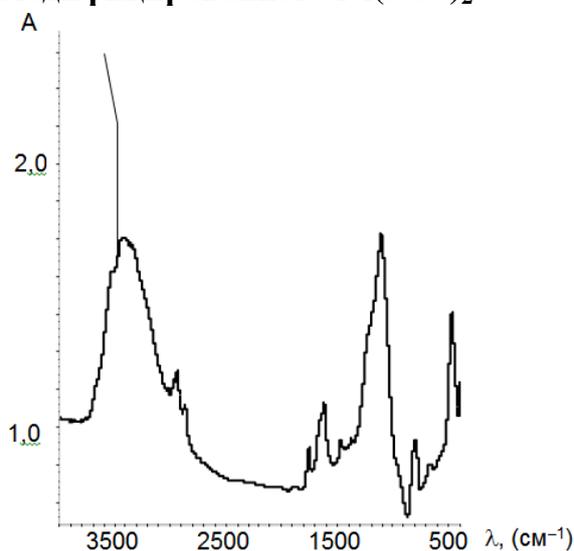
Для определения сорбции ТА в смеси с органическими кислотами в этанольном растворе аликвоту пробы объемом 10 мл, содержащую по 7 мг каждого компонента, перемешивали с 0,3 г сорбента в течение 4 ч, затем сорбент отделяли фильтрованием и измеряли концентрацию ТА в объеме фильтрата методом газовой хроматографии.



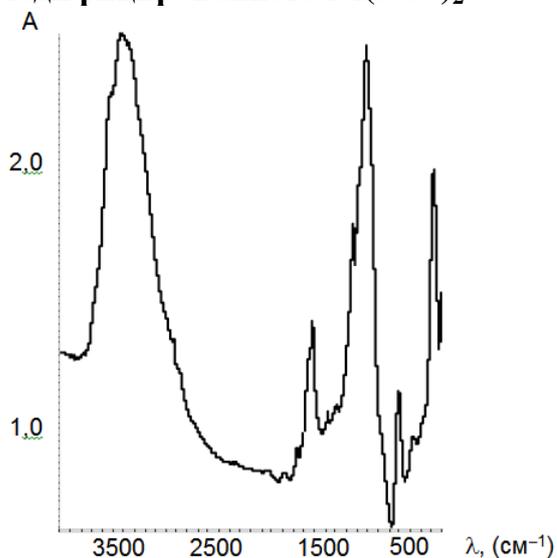
**Рисунок 5.2.** – Спектр поглощения Силипора 075, адсорбционно модифицированного  $Ni(acac)_2$



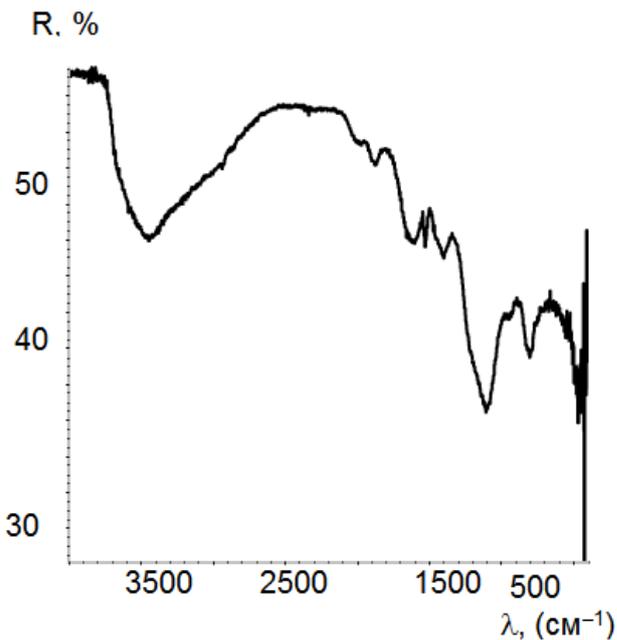
**Рисунок 5.3.** – Спектр поглощения Силипора 075, химически модифицированного  $Ni(acac)_2$



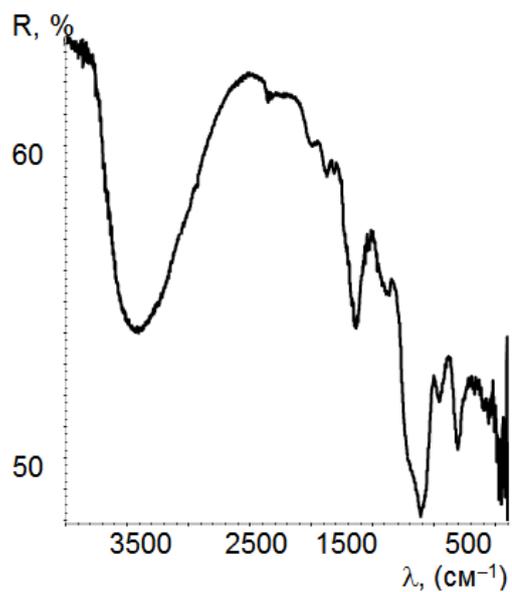
**Рисунок 5.4.** – Спектр поглощения Силипора 075, адсорбционно модифицированного  $Ni(acac)_2$  после гидроксирования



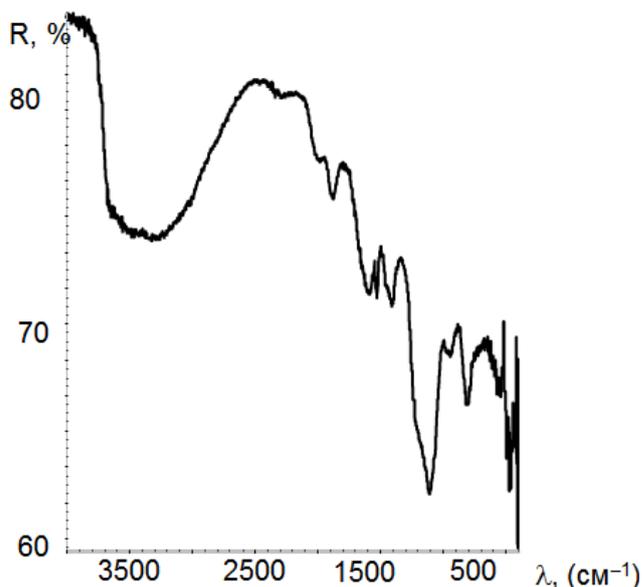
**Рисунок 5.5.** – Спектр поглощения Силипора 075, химически модифицированного  $Ni(acac)_2$  после гидроксирования



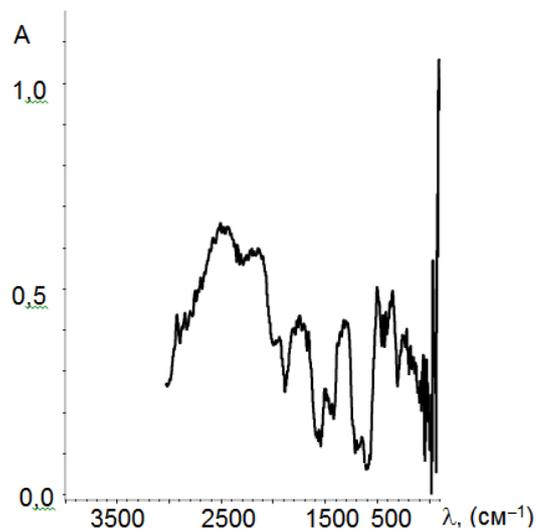
**Рисунок 5.6.** – Спектр пропускания Силипор 075, после сорбции токоферола



**Рисунок 5.7.** – Спектр пропускания Силипор 075, адсорбционно модифицированного  $Ni(acac)_2$  после сорбции токоферола



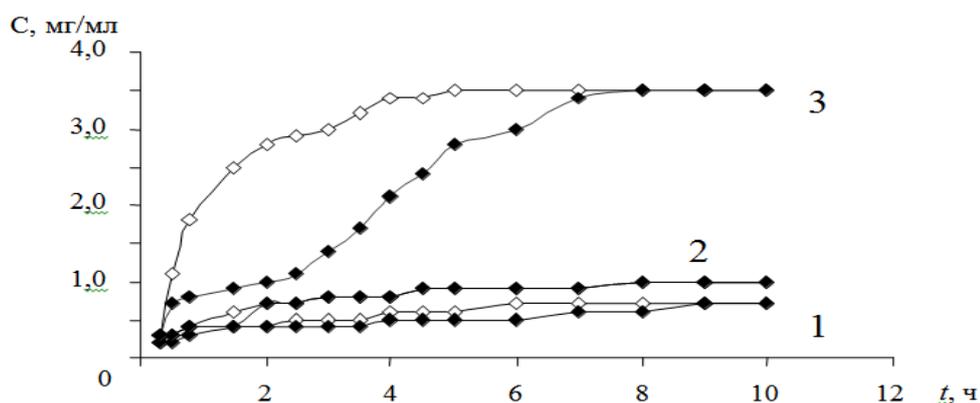
**Рисунок 5.8** – Спектр пропускания Силипор 075, химически модифицированного  $Ni(acac)_2$  после сорбции токоферола



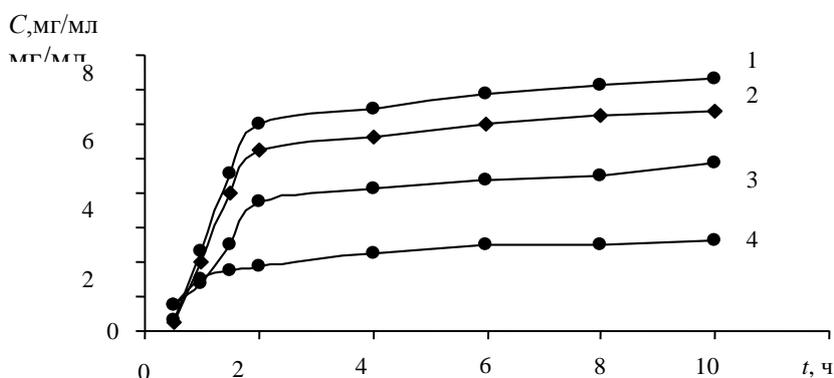
**Рисунок 5.9** – Спектр вычитания Силипор 075, химически модифицированного  $Ni(acac)_2$

Твердофазная экстракция ГА на модифицированный  $Ni(acac)_2$  Хроматон исследована как функция равновесной концентрации. Адсорбционные кривые для ХМХ соответствуют ленгмюровскому типу (рисунок 5.10). Для исходного Хроматона и АМХ десорбционная ветвь изотермы совпадает с адсорбционной ветвью в широком интервале равновесных концентраций ГА, что свидетельствует о его слабом удерживании на поверхности этих сорбентов.

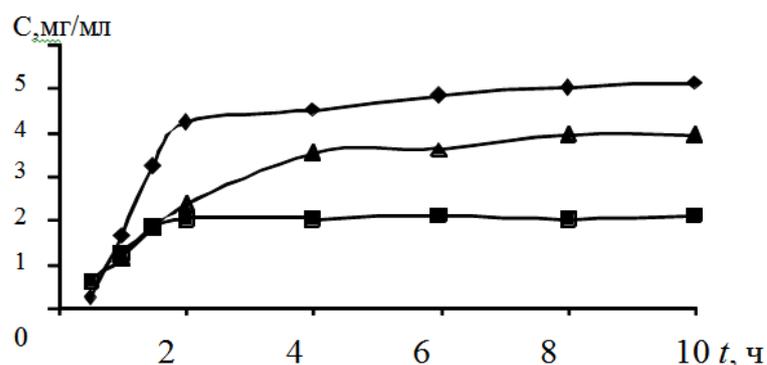
Важной экспериментально определяемой характеристикой адсорбции является время контакта сорбента с раствором (рисунок 5.11). Время достижения равновесия может варьироваться от нескольких минут до суток в зависимости от сорбента, сорбируемого вещества и условий. Установлено, что равновесие при адсорбции ГА достигается в течение 4 ч для всех исследованных сорбентов. При различных температурах время достижения равновесия меняется (рисунок 5.12).



**Рисунок 5.10 – Изотермы адсорбции-десорбции ГА на поверхности исходного Хроматона (1), АМХ(2) и ХМХ (3) при 22 °С**



**Рисунок 5.11 – Зависимость количества сорбированного ГА от массы ХМХ: 1 – 1 г; 2 – 0,75 г; 3 – 0,5 г; 4 – 0,25 г**



**Рисунок 5.12 – Зависимость адсорбции ТА ХМХ массой 0,5 г при температуре: 1 – 10 °C; 2 – 25 °C; 3 – 45 °C**

Максимум адсорбции наблюдается для ХМХ вследствие структурирования поверхностного слоя, что позволяет реализовать взаимодействия иона металла в  $Ni(acac)_2$  ТА. Для установления прочности сорбции ТА адсорбировали на поверхность модифицированного Хроматона массой 0,3 г из 25 мл 5 % этанольного раствора. Затем сорбент высушивали на воздухе при 60 °C в течение 3 ч. После такой обработки ТА вымывается с поверхности исходного Хроматона и АМХ полностью после четырех промываний дистиллированной водой при 25 °C. Контроль полноты десорбции проводили по ИК-спектрам. Для ХМХ полная десорбция ТА не наблюдается после 6 циклов смывания при 40 °C. Полученный результат показывает возможность использования привитого слоя  $Ni(acac)_2$  для экстракции ТА из жидких сред. Полная десорбция достигается после промывания сорбента 2 мл гексана.

ХМХ показал возрастание селективности экстракции по сравнению с исходным сорбентом и АМХ вследствие формирования поверхностных комплексов, в котором каждая молекула ТА взаимодействует с одним или несколькими сорбционными центрами. Для АМХ возможность к таким взаимодействиям выражена слабо вследствие формирования островковых структур на поверхности Хроматона с углеводородными гранями. Селективность извлечения ТА показана в присутствии органических кислот в растворе этанола. Данные сорбции и последующей десорбции приведены в таблице 5.7.

Изучено влияние компонентов наиболее употребительных витаминных препаратов на величину экстракции ТА. В качестве объектов исследования использованы препараты, содержащие комплекс витаминов (таблица 5.8).

**Таблица 5.7. Количественные данные сорбции и десорбции кислот на адсорбционном слое  $Ni(acac)_2$ , мг/мл**

Силипор	Сорбция			
	ТА	Пальметиновая кислота	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота
Исходный	7.0±0.2	6.3±0.1	6.8±0.1	7.1±0.2
ХМС	7.0±0.1	2.2±0.1	1.9±0.2	3.3±0.1
АМС	5.3±0.2	3.7±0.1	5.0±0.3	5.1±0.1
Десорбция				
Исходный	6.4±0.1	6.0±0.3	6.0±0.3	6.5±0.1
ХМС	7.0±0.3	1.9±0.2	2.0±0.3	3.1±0.2
АМС	5.2±0.1	3.0±0.3	4.6±0.1	3.4±0.2

**Таблица 5.7. Определение содержания ТА в витаминных препаратах (n=6, P=0,95)**

Препарат	Содержание ТА, мг/г		
	Заявленное	СК	ЖЭ
Юникап М	10.0	9.4±0.1	9.1±0.1
Мульти-Табс	10.0	9.5±0.1	9.5±0.1
Триовит	40.0	41.2±0.4	38.3±0.5
Animal Pak	300.0	310±5	308±4
Spa Pak	300.0	315±8	308±5
Vitrum	400.0	409±6	414±4
Антиоксикапс	30.0	28.9±0.5	28.5±0.5

Для определения ТА таблетку препарата растворяли в 5 мл этанола. Раствор пропускали через концентратор с 0,3 г ХМХ, затем троекратно промывали 1 мл дистиллированной воды для удаления водорастворимых веществ и осуществляли смывание 0,5 мл гексана. Независимый контроль осуществляли с пробоподготовкой жидкостной экстракцией ТА [269].

Таким образом, Хроматон с химически привитым поверхностным слоем  $Ni(acac)_2$  может быть эффективно использован для избирательного сорбционного концентрирования в пробоподготовке при определении ТА. Полная сорбция достигается после 4 ч экстракции 0,3 г ХМХ из 10 мл анализируемого раствора.

Рассчитанные значения максимума адсорбции токоферола на поверхности силикагеля и экспериментальные данные порометрии после вакуумной термодесорбции приведены в таблице 5.8. Экспериментальные данные адсорбции токоферолов существенно ниже рассчитанных максимумов адсорбции при условии плотного расположения молекул на поверхности силикагеля (посадочная площадка витамина Е равна 2,83 нм<sup>2</sup>). Предположительно молекулы сорбируются на поверхности силикагеля в виде в виде изолированных гетерогенных структур молекулярного размера.

**Таблица 5.8. Поверхностные характеристики исследованных силикагелей**

Сорбент	Удельная поверхность, (м <sup>2</sup> /г)	Содержание Si-OH групп	Кол-во ассоциатов, (ммоль/г)	Количество адсорб. токоферола (ммоль/г)
Силипор 075	85±2	12	0.0	0.077
Силипор 075 хим.	79±2	2	0.45	0.170
Силипор 075 адсорб.	78± 3	2	0.55	0.150

Устойчивость формирования адсорбционных комплексов на поверхности силикагеля представляется достаточно значительной. Токоферол вымывается с поверхности исходного силикагеля полностью после двух промываний дистиллированной водой. Эти результаты согласуются с количественными данными, полученными полярографией.

Кинетика десорбции токоферола с поверхности силикагеля после нагревания существенно отличается от наблюдаемой ранее. В результате комплексообразования химически привитого Ni(*acac*)<sub>2</sub> с токоферолом на поверхности силикагеля полная десорбция не наблюдается после 6 циклов смывания. Данные ИК анализа также подтверждают, что интенсивность полосы поглощения валентных колебаний С–Н связей в токофероле практически не изменяется в течение множества смываний дистиллированной водой. Полученный результат показывает преимущество химически привитого Ni(*acac*)<sub>2</sub> по сравнению с адсорбированным слоем.

#### 5.4. Твердофазная экстракция аминов

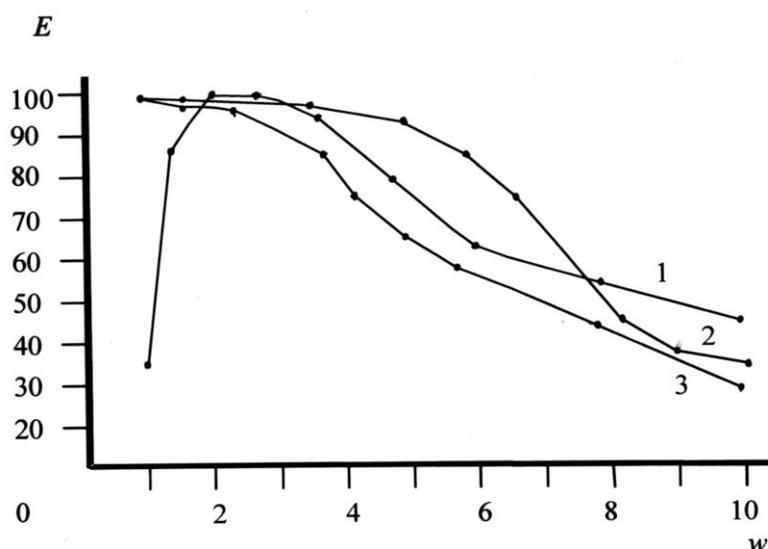
Алифатические амины являются распространенными компонентами различных природных сред. Они выступают как вторичные загрязнители, которые формируются при биодegradации азотсодержащих соединений, в том числе белков и аминокислот [279]. Необходимость контроля аминов связана не только с их непосредственным присутствием, зачастую сопровождаемым неприятным запахом, но и способностью формировать при различных условиях более опасные нитрозоамины.

Для определения аминов обычно применяется капиллярная газовая и жидкостная хроматография [280]. Несмотря на высокую чувствительность этих методов, определение аминов требует предварительного концентрирования. Для этой цели используют жидкостную [281] и твердофазную экстракцию [282]. Относительно новым подходом является твердофазная микроконцентрация аминов, связанная с применением селективного к азоту детектора. Кроме того, предложен комбинированный подход, совмещающий ТФЭ на полидиметилсилоксан или полибутилакрилат с термодесорбцией в инжектор хроматографа. Однако неполярные сорбенты плохо экстрагируют полярные амины, а применение полярного полибутилакрилата в термодесорбционном варианте пробоподготовки приводит к появлению шумов и артефактов на хроматограммах.

В ряде работ описано применение полимеров на основе стирол-дивинилбензола, XAD и циклодекстринов для твердофазной экстракции аминов [283, 284], однако приемлемого решения проблемы еще не достигнуто, что делает исследования в области сорбции полярных веществ из водных сред весьма актуальными.

Рассмотрена твердофазная экстракция диметиламина (ДМА), этиламина (ЭА), диэтиламина (ДЭА), триэтиламина (ТЭА), пропиламина (ПА), дипропиламина (ДПА) и трипропиламина (ТПА) из водных растворов на полярный гидрофобный полиметакрилатный (ПМ) полимер, модифицированный диэтилдитиокарбаматом меди  $Cu(dedtc)_2$  с последующим определением аминов капиллярной газовой хроматографией.

Эффективность твердофазной экстракции аминов на ПМ зависит от скорости пропускания исследуемого образца через сорбент (рисунок 5.13).

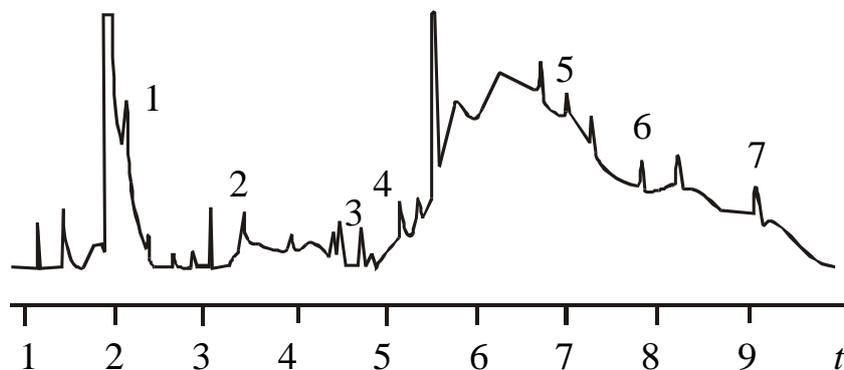


**Рисунок 5.13 – Влияние скорости потока аналита через сорбент на полноту экстракции ДЭА (1), ДПА (2) и ДМА (3) из водного раствора;  $w$  – скорость потока аналита, мл/мин,  $E$  – экстракция, %**

Лучший результат для группового концентрирования аминов получен при скорости элюирования 2 мл/мин. Индивидуальные оптимумы для большинства аминов и легколетучего ДМА составляют 2–4 мл/мин и 1–2 мл/мин соответственно. Небольшой интервал оптимальной скорости для экстракции аминов связан с особенностью двухстадийного концентрирования полярных веществ на гидрофобных полярных сорбентах. На первом этапе концентрирование проходит на гидрофобной поверхности ПМ. Затем полярные вещества могут диффундировать в объем полимерного сорбента. Это не позволяет снижать скорость элюирования при определении аминов ниже 2 мл/мин. Однако, этот эффект позволяет использовать ПМ сорбент для твердофазной экстракции летучих полярных соединений при низких скоростях элюирования и десорбции.

Предложенная методика твердофазной экстракции аминов применена для анализа образцов речной воды. Аликвота в 100 мл была отфильтрована через нейлоновый фильтр для удаления твердых частиц и доведена до pH 9 буферным раствором. Поскольку после концентрирования и хроматографического определения экстракта амины не обнаружены, в аликвоту был искусственно

добавлен раствор вышеперечисленных аминов. Хроматограмма полученного образца воды с концентрацией каждого амина 5 мкг/л приведена на рисунке 5.14.



**Рисунок 5.14 – Хроматограмма образца речной воды с концентрацией аминов 5 мкг/л: 1 – ДМА; 2 – ЭА; 3 – ПА; 4 – ДЭА; 5 – ТЭА; 6 – ДПА; 7 – ТПА**

Предел обнаружения аминов с предварительной экстракцией данным методом с использованием ПМ сорбента и последующим детектированием капиллярной газовой хроматографией рассчитан как минимальная детектируемая концентрация при соотношении сигнал/шум как 3:1. В оптимальных условиях его величина составляет 0,5–1,0 мкг/л для использованных в работе аминов. При увеличении массы сорбента до 600–800 мг и объема пробы до 400 мл предел обнаружения соответствует 0,4–0,6 мкг/л.

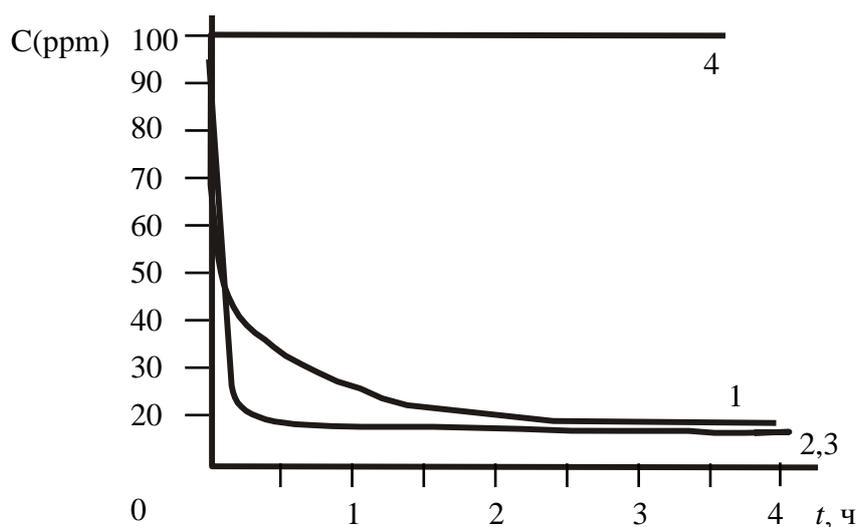
### **5.5. Твердофазная экстракция фталевых эфиров**

Эфиры фталевой кислоты, такие как диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ), широко используются в процессах полимеризации. Их появление в пищевых продуктах и напитках обусловлено вымыванием из пластиковых упаковок и служит предметом аналитического контроля [285]. Определение этих веществ прямым хроматографическим анализом невозможно без предварительного концентрирования [286]. В настоящее время концентрирование фталатов проводится жидкостной экстракцией с использованием гексана или диэтилового

эфира [287] или суперкритической флюидной экстракцией диоксидом углерода [288]. Эти методы дорогостоящие или требуют применения летучих токсичных экстрагентов. Кроме того, используют концентрирование через мембрану, в этом случае трансфер вещества обеспечен путем создания разности давлений с обеих сторон полимерной мембраны [278]. Однако мембранное концентрирование малоэффективно для веществ с низким давлением паров. Оптимальным способом предварительного концентрирования для фталатов может стать групповая и селективная сорбция на гидрофобной поверхности, например, полисилоксановых трубках малого размера [289].

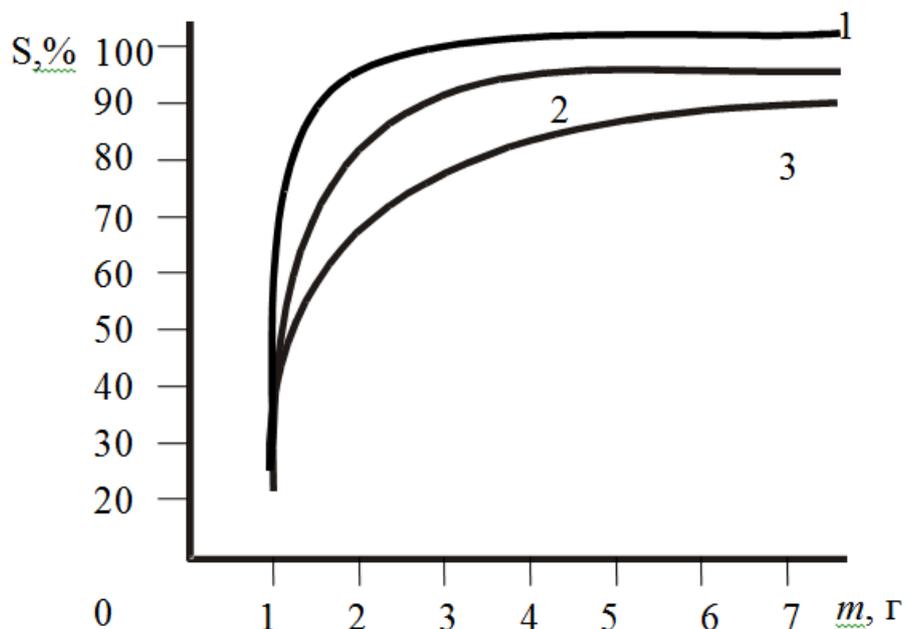
Получены результаты по концентрированию фталатов на поверхности импрегнированного на гидрофобную полиметакрилатную матрицу (ПМ) с последующей десорбцией и хроматографическим определением. Для определения оптимальных условий концентрирования фталатов из водных растворов на ПМ блоки изучены зависимости полноты сорбции от времени и массы сорбционного материала. График зависимости полноты сорбции от времени приведен на рисунке 5.15.

Концентрация раствора фталатов при твердофазной сорбции уменьшается с течением времени. Наибольшее снижение наблюдается в начальный момент. Сорбционное равновесие достигается за 20 мин для ДБФ и за 1,5 ч для ДЭФ.



**Рисунок 5.15 – Концентрация растворов ДЕФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3) с сорбцией на ПМ блоки массой 3 г и раствора сравнения (4) при 25 °С**

На рисунке 5.16 показана зависимость полноты сорбции от массы введенных в раствор ПМ-блоков. При использовании 2 г сорбента достигнуто 75 % сорбции ДЭФ и 90 % сорбции ДБФ. Результат показывает, что при введении ПМ-блоков в раствор, фталаты могут быть практически полностью сорбированы на гидрофобной поверхности.



**Рисунок 5.16 – Зависимость величины сорбции из 100 мл раствора 100 ppm ДЭФ (1), ДБФ (2) и ДОФ (3) от массы ПМ блоков. Время сорбции 3 ч, температура 25 °С**

**Таблица 5.9. Результаты определения фталатов после концентрирования на сорбент с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ( $S_r=0,13 \div 0,20$ )**

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л		
		ПМ	ПМ+ $\text{Fe}(\text{acac})_3$	Амберит XAD-4
ДЭФ	350	$470 \pm 90$	$380 \pm 60$	$437 \pm 80$
ДБФ	70	$79 \pm 7$	$72 \pm 8$	$78 \pm 7$
ДОФ	35	$29 \pm 5$	$37 \pm 5$	$20 \pm 5$

Изучена возможность очистки воды от эфиров фталевой кислоты с помощью ПМ блоков. Для этого использовали модельные растворы с концентрацией веществ 100 ppb каждого, длительное время экстракции и увеличенную массу сорбента. Пики ДБФ и ДОФ полностью удалены после 3 ч сорбции. Для ДЭФ после сорбции в этих же условиях наблюдали остаточную концентрацию порядка 5 ppb (95% извлечения).

Метод твердофазной экстракции фталатов на поверхности ПМ-блоков применен для предварительного концентрирования ДБФ и ДОФ из минеральной воды в пластиковой упаковке. Проведен анализ 4 сортов минеральной воды (таблица 5.10). Для сравнения использована жидкостная экстракция гексаном. Расхождение при определении ДОФ с использованием различных методов экстракции рассчитывали по формуле

$$\alpha = \left| \frac{C_{\text{ПМ}} - C_{\text{гексан}}}{(C_{\text{ПМ}} + C_{\text{гексан}})/2} \right| \cdot 100\% .$$

**Таблица 5.10. Содержание ДОФ и ДБФ в образцах минеральной воды**

Образец	C <sub>ДОФ</sub> , ppb		C <sub>ДБФ</sub> , ppb	
	ТФЭ	ЖЭ	ТФЭ	ЖЭ
Стандарт, 100 ppb	99.7±1.7	100.4±2.7	-	-
Altmuhltaler	3±1	3±1	-	-
Krumbach	6±2	5±2	1.5±0.5	1.5±0.5
Muhringer	3±1	4±1	-	-
Serena	5±2	5±1	-	-

Различия при определении фталатов в минеральной воде при пробоподготовке твердофазной экстракцией на ПМ блоках и жидкостной экстракцией гексаном незначительные, что позволяет рекомендовать ПМ блоки как химически безопасный материал для концентрирования.

Таким образом, новый гидрофобный материал может быть эффективно использован для твердофазной экстракции в пробоподготовке при определении фталатов в напитках и воде. Сорбция более 95 % достигается после 3 ч экстракции 4 г ПМ блоков из 100 мл анализируемого раствора.

### **5.6. Сорбционное концентрирование филлохинона на дипропилдитиокарбамате меди**

Наиболее используемыми для группового концентрирования органических веществ из растворов являются полимеры, а также модифицированные и немодифицированные кремнеземы. Проще и дешевле использовать для этой цели полимерные сорбенты, однако их недостатком является склонность к неизбирательной сорбции максимального количества

компонентов раствора. Повышение селективности связано с приданием гидрофобности поверхностному слою и модифицированием комплексами металлов, как это было показано ранее для силикагелей.

Витамин К1 (филлохинон) наиболее распространены в природных растительных экстрактах, в том числе получаемых из чайных листьев. Их определение является не простой аналитической задачей вследствие значительного количества мешающих веществ. Предварительное концентрирование проводят обычно на полидиметилсилоксане [290] и других неполярных полимерах, способных к неизбирательной сорбции на своей поверхности большинства полярных соединений [291-293].

Проведено исследование избирательной сорбции филлохинона в присутствии других кислородсодержащих соединений на поверхностном слое дипропилдитиокарбамата меди  $Cu(dpdtc)_2$  с последующим газохроматографическим определением (таблица 5.11). Патрон-концентратор представляет собой стальную трубку, содержащую 0,1–1,0 г сорбента Полисорб-2 с адсорбционным слоем  $Cu(dpdtc)_2$ .

**Таблица 5.11. Характеристика поверхности сорбентов на основе Полисорба-2, модифицированных хелатами металлов**

Характеристика	<i>Cu-diethyl-DTC</i>	<i>Cu-dipropyl-DTC</i>	<i>Cu-dibutyl-DTC</i>
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	71.6±0.8	74.2±0.7	76.2±0.8
Средний объем пор, см <sup>3</sup> /г	1.2±0.1	0.8±0.1	0.9±0.1
Средний диаметр пор, нм	16±2	9±1	11±2

Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный или водно-этанольный раствор модельной смеси альдегидов, кетонов и сложных эфиров с концентрациями 10–50 мг/л со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls-2 (США). После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора гелием в течение 5 мин для удаления избытка воды и этанола. Обработанный таким образом концентратор помещали в 10 мл виал с герметично закрытый пробкой и проводили термодесорбцию из

парофазной приставки в сорбционную петлю-ловушку при 180°C в течении 20 мин, затем в газовую линию хроматографа.

В отсутствие концентрирования аликвоту объемом 5 мл помещали в герметично закрытый виал объемом 10 мл. В парофазной приставке виал термостатировали при 90 °С в течение 12 мин, что обеспечивает полный перевод жидкости в паровую фазу и, таким образом, соответствие компонентного состава раствора и анализируемой паровой пробы.

Для предварительной экстракции к 20 г листьев зеленого чая добавляли 150 мл органического растворителя или их смесь и 50 мл бидистиллированной воды, затем перемешивали в ультразвуковой ванне 30 мин. Ультрафиолетовое облучение образцов чайных листьев проводили лампой Vilber Lourmat VL-6.M мощностью 6 Вт с длиной волны 312 нм в течение 1-8 ч и термостатировании при 40 °С в течение 3–12 ч.

Для твердофазной экстракции филлохинона апробирована серия диалкилдитиокарбаматных комплексов меди, поскольку ранее оказана возможность сорбции веществ с фрагментами хинона на комплексах металлов подобного строения. В качестве тестового вещества использован раствор 1,4-нафтохинона в этаноле. Из серии исследованных сорбентов с различной длиной углеводородной цепи в составе диалкилдитиокарбаматного комплекса меди наибольшей селективностью сорбции филлохинона обладает дипропилдитиокарбамат. Сравнение проводили с универсальным полимерным сорбентом тенакс, который часто используют для подобной пробоподготовки. Раствор смеси кислородсодержащих веществ с различными концентрациями использовали в качестве модельного для сравнения эффективности сорбционного концентрирования (таблица 5.12).

**Таблица 5.12. Газохроматографическое определение кислородсодержащих органических веществ после концентрирования динамическим способом из 50 мл модельного 0,1 % раствора этанола индивидуальных веществ и нафтохинона из полной смеси перечисленных веществ.**

Вещество	Введено, мг/г	Найдено, мг/г			
		Tenax GC	CuDpDTC	CuDbDTC	CuDEtDTC
Ацетальдегид	0.16	0.12±0.05	0.15±0.05	0.13±0.06	0.11±0.05
Метилацетат	0.48	0.50±0.05	0.47±0.04	0.44±0.06	0.42±0.06

Этилацетат		0.49±0.05	0.44±0.05	0.44±0.07	0.45±0.05
Пропилацетат		0.48±0.07	0.50±0.05	0.45±0.07	0.40±0.06
Этилизовалериат		0.44±0.07	0.52±0.06	0.42±0.07	0.40±0.06
Изоамилацетат		0.44±0.07	0.47±0.07	0.42±0.08	0.40±0.05
Этаналь	0.16	0.11±0.05	0.17±0.05	0.14±0.05	0.12±0.07
Пропаналь		0.12±0.05	0.17±0.04	0.18±0.05	0.12±0.08
Бензальдегид		0.16±0.06	0.15±0.04	0.13±0.05	0.11±0.08
Пропанон-2	0.64	0.60±0.05	0.65±0.05	0.65±0.05	0.60±0.06
Бутанон-2		0.65±0.06	0.65±0.05	0.66±0.06	0.59±0.08
1,4-нафтохинон	1.02	0.87±0.22	0.99±0.12	0.85±0.15	0.52±0.22

Хелатсодержащие сорбенты позволяют сорбировать многие кислородсодержащие вещества из индивидуальных растворов более эффективно, чем тенакс, вероятно, вследствие специфичных межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах.

Комплекс меди с этиловым фрагментом менее эффективно сорбирует кислородсодержащие вещества, что можно объяснить частичной растворимостью указанного комплекса в этиловом спирте. При элюировании смеси через такой сорбент, последний разрушается, и чем длительнее этот процесс, тем менее воспроизводим результат анализа.

При концентрировании из групповой смеси распределение сорбированных веществ для тенакса меняется в сторону преобладания небольших молекул вне зависимости от их нуклеофильности, что соответствует однородной поверхности полимера. Для диалкилкарбаматных комплексов меди наблюдается четко выраженное стремление к сорбции нуклеофильных веществ, причем модельному 1,1-нафтохинону соответствует комплекс меди с пропильным фрагментом. Вероятно, это обусловлено полученной геометрией поверхностного ансамбля меди. Общей закономерностью является факт, что вещества, обладающие склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию, к которым относятся большинство кислородсодержащих соединений, более прочно удерживаются на хелатных комплексах вследствие образования ассоциата с электронодефицитной частью комплекса металла.

В литературе предложены ряд методик жидкостной экстракции филлохинона с помощью изопропанола, этанола, гексана и некоторых других распространенных органических растворителей [294, 295], однако отмечена

проблема большого количества экстрагируемых веществ, в число которых входят гликозилированные и этерифицированные стероиды, терпеноиды, хиноны и убихиноны. Поскольку в качестве растворителей для предварительного извлечения органических веществ нами использованы гексан, пропанол-2, бутанол, диэтиловый эфир, воду и их смеси, методика была дополнена стадией предварительной экстракции горячей водой. Образец чая неоднократно экстрагировали горячей дистиллированной водой до отсутствия окраски. После этого листья высушивали и проводили экстракцию различными растворителями (таблица 5.13).

**Таблица 5.13. Извлечение филлохинона различными растворителями и их смесями 1:1 (%).  $S_r=0.01\div 0.04$**

Растворитель	Этанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Бутанол-1	Гексан
Этанол	14.3	14.5	52.9	14.2	66.3
Пропанол-1	14.5	14.0	57.8	14.7	71.4
Пропанол-2	52.9	57.8	61.2	68.7	95.2
Бутанол-1	14.2	14.7	68.7	16.6	86.5
Гексан	66.3	71.4	95.2	86.5	88.1

Филлохинон растворим в алифатических спиртах линейного строения, однако наилучший результат получен при экстракции смесями спиртов с гексаном. Дальнейшая оптимизация экстракции позволила выбрать в качестве экстрагента смесь пропанола-2 с гексаном в соотношении 2:1.

Указанными растворителями обрабатывали образцы чая по методике, описанной в экспериментальной части. Общую массу экстрактивных веществ определяли взвешиванием сухого остатка после высушивания в роторном испарителе при пониженном давлении (таблица 5.14). Предложенная методика газохроматографического определения филлохинона с последовательными жидкостной и твердофазной экстракцией апробирована на примере анализа товарных сортов зеленого чая (таблица 5.15). Достоверность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» с 1,4-нафтохиноном в качестве эталона.

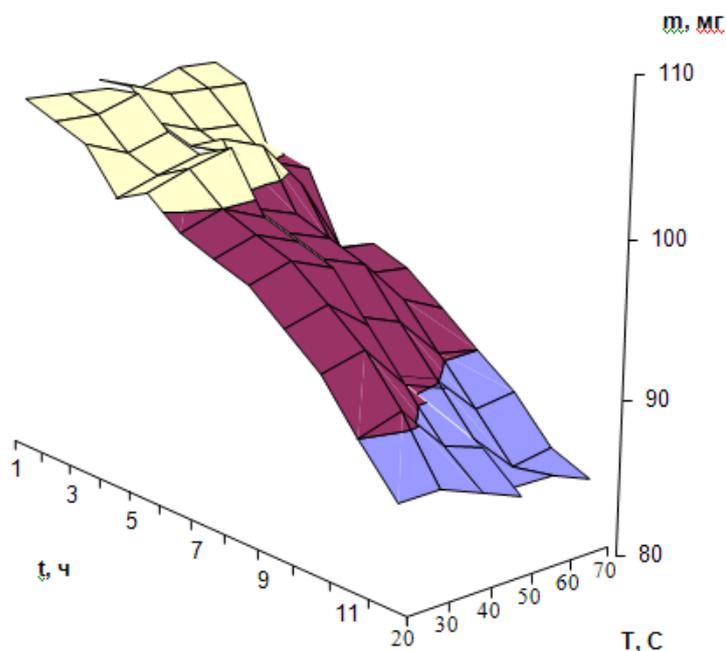
**Таблица 5.14. Содержание филлохинона в сухом экстракте зеленого чая**

Наименование	Масса сухого остатка, г	Масса филлохинона, мг
Чай «Кертис»	0.61±0.02	5.6±0.1
Чай «Ява Премиум»	0.58±0.03	5.1±0.1
Чай «Ява Медиум»	0.40±0.02	7.9±0.1
Чай «Ахмад»	0.64±0.02	5.9±0.1
Чай «Сенча»	0.35±0.01	1.1±0.1

**Таблица 5.15. Определение филлохинона в чаях методом «введено-найдено»**

Чай	Введено, мг/г	Найдено, мг/г	
		ТФЭ	ЖЭ
«Кертис»	0.0	6.0±0.2	7.0±0.1
	15.0	20±1	24±1
	30.0	36±2	42±6
«Ява Премиум»	0.0	5.0±0.1	6.0±0.1
	15.0	20±1	29±1
	30.0	36±3	35±4
«Ява Медиум»	0.0	1.0±0.1	1.0±0.1
	15.0	16±1	14±1
	30.0	31±2	38±4

Повышенная температура до 80 °С не влияет на содержание филлохинона в чайных листьях, а УФ облучение снижает его концентрацию (рисунок 5.17).



**Рисунок 5.17 – Влияние температуры и УФ-облучения на количество витамина К в модельном растворе**

Установлено, что существенное влияние оказывает снижение рН путем добавления соляной кислоты. При повышении концентрации водородных ионов до рН =3 витамин К практически полностью можно перевести в недиссоциированное состояние. При повышении концентрации водородных ионов увеличивается число молекул недиссоциированного филохинона, следовательно, возрастает степень экстракции органическими растворителями.

### 5.7. Сорбционное концентрирование фторбензойных кислот на фталоциановых комплексах переходных металлов

В экологическом мониторинге необходим контроль за содержанием фторбензойных кислот на уровне менее 0.5 ПДК, т.е.  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л [296]. Определение низких содержаний аналита практически в любом методе анализа требует предварительного концентрирования, чаще всего способами твердофазной или жидкофазной экстракции [297, 298]. Среди методов разделения и концентрирования, применяемых при определении органических веществ, широкое применение находит твердофазная экстракция (ТФЭ) вследствие относительной простоты выполнения, использования минимальных количеств органических растворителей (только для элюирования сорбата и регенерации сорбента) и достижения высоких коэффициентов концентрирования [299]. Хелатсодержащие сорбенты на основе фталоцианинов металлов апробированы для твердофазной экстракции фторбензойных кислот из водных растворов и оптимизация пробоподготовки ФБК при анализе водных образцов (таблица 5.16).

**Таблица 5.16. Характеристика поверхности силикагеля Силипор 075 модифицированного хелатами металлов**

Характеристика	ZnPhC	CuPhC	NiPhC	CoPhC
Средний объем пор, см <sup>3</sup> /г	1,2±0,1	0,8±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1
Средний диаметр пор, нм	16±2	9±1	11±2	10±2
Количество ионов металла, % масс.	1,6±0,1	2,0±0,2	1,8±0,1	1,7±0,1

Концентрирование осуществляли на патрон-концентратор в виде стальной трубке 70 мм, диаметр 4 мм, содержащей 0,7 г сорбента Силипор 075 с адсорбционным слоем хелатного комплекс, либо аналогичное количество 0,8 г сорбента Oasis HLB. Расчет количества привитых атомов металла из данных полярографического анализа промывных растворов показал, что в результате химической прививки нанесено  $(2,6 \div 3,0) \cdot 10^{21}$  атомов металлов, что согласуется с литературными данными о 4 гидроксильных группах на  $\text{nm}^2$  для поверхности Силипора. Количество образовавшегося при химической прививке фталоцианина металла дополнительно определено методом дериватографии. Отмечена высокая термическая стабильность прививаемого комплекса: деструкция начинается при температурах выше 330 °С.

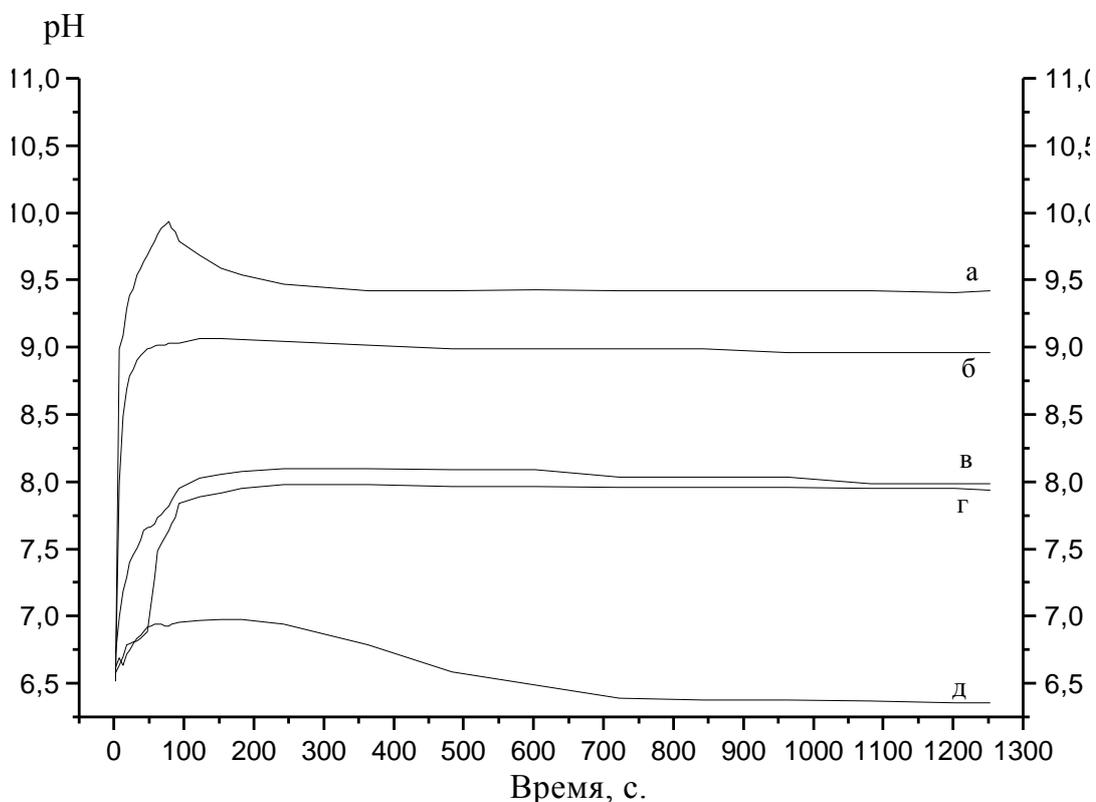
Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный раствор с концентрациями ФБК  $10^{-3}$  мг/л со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls-2 (США). После концентрирования осуществляли обратную продувку концентратора воздухом в течение 5 мин для удаления избытка воды. Десорбцию проводили 3 мл метилового спирта, полученный раствор упаривали досуха и растворяли в 50 мкл тетрагидрофурана.

Полимерный сорбент «Oasis HLB» (Waters) является сополимером N-винилпирролидона и дивинилбензола и обладает одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами, смешанной обращенно-фазовой и анион-обменной функциями для твердофазной экстракции ФБК из водной среды. Жидкостную экстракцию фторбензойной кислоты осуществляли 10 мл этилацетата трехкратно в делительной воронке. Экстракт этилацетата упаривали досуха и растворение сухого остатка в 50 мкл тетрагидрофурана.

Определение проводили на ВЭЖХ хроматографе YL9100 HPLC с колонкой Tracer Excel 120 ODSA 5  $\mu\text{m}$  25x0.46 при длине волны 230 нм. Объем пробы 10 мкл, температура колонки 40 °С, элюент 70/30 (вода+муравьиная кислота 0,1%) /ацетонитрил.

Использование в качестве модифицирующих компонентов фталоцианинов различных металлов изменяет кислотно-основные свойства исходного носителя. Для выяснения влияния модифицирующей добавки на кислотно-основные

свойства сорбентов предварительно получены кинетические кривые фталоцианинов металлов (рисунок 5.17). Так, например, NiPhC имеет основной характер, ZnPhC слабокислый.



**Рисунок 5.17 – Кинетические кривые изменения  $pH$  суспензий. а – NiPhC; б – CoPhC; в – Силипор 075; г – CuPhC; д – ZnPhC.**

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что при сорбции ФБК наибольшее влияние оказывает кислотно-основная природа модифицированной поверхности. Анализ значений  $\Delta pH_{10} = pH_{10} - pH_0$  показывает, что на поверхности сорбентов имеются кислотные центры Льюиса. Значения  $pH$  для CuPhC образцов колеблются в пределах значений 7,8 – 8,2, существенно не отличающихся от  $pH$  исходного носителя. В то же время нанесение фталоцианинов Ni(II), Co(II) изменяет  $pH$  более чем на 1,5 единицы. Для поверхности, модифицированной ZnPhC наблюдается преобладание кислотных свойств поверхности.

Для сорбционного концентрирования применили хелатсодержащие сорбенты в сравнении со стандартным полимерным сорбентом «Oasis HLB» и

жидкостный экстракцией, которую часто используют для подобной пробоподготовки (таблица 5.17, 5.18).

**Таблица 5.17. Результаты ВЭЖХ определения ФБК с различной концентрацией**

Кислоты	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л			
		ЖФЭ	Oazis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Фторбензойная	1.5	1,2±0,2	1,5±0,1	1,3±0,2	1,5±0,1
4-Фторбензойная		1,3±0,2	1,5±0,1	1,4±0,2	1,5±0,1
3-Фторбензойная	20.0	18±2	20±1	18±3	20±1
4-Фторбензойная		20±2	20±1	18±2	20±1
3-Фторбензойная	60.0	61±5	60±3	56±5	60±2
4-Фторбензойная		63±5	60±3	55±6	60±2

**Таблица 5.18. Степень извлечения ФБК, %**

Кислоты	ЖФЭ	Oazis HLB	ZnPhC	NiPhC
3-Фторбензойная	74±2	81±3	79±3	84±4
4-Фторбензойная	69±2	77±2	76±3	81±4

Хелатсодержащие сорбенты позволяют сорбировать ФБК более эффективно, чем Oazis HLB, вследствие специфичных межмолекулярных взаимодействий электронодонорных атомов кислорода в функциональных группах сорбатов и акцепторными ионами металла в хелатах. Фторбензойные кислоты, обладающие склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию в качестве донора электронных пар, более прочно удерживаются на хелатных комплексах, чем на электронодонорной поверхности Oazis HLB вследствие образования ассоциата с электронодефицитной частью комплекса металла.

Фталоцианин цинка менее эффективно сорбирует ФБК, по сравнению с фталоцианином никеля, что объясняется частичной деструкцией связи с поверхностью указанного комплекса при десорбции метиловым спиртом. При элюировании смеси через сорбент, содержащий фталоцианин цинка, последний разрушается, и чем длительнее этот процесс, тем менее воспроизводим результат анализа.

Проведенные исследования указывают на возможность использования фталоцианинов металлов в качестве сорбентов для извлечения фторбензойных кислот из водных растворов. Минимальная концентрация ФБК, которую возможно определить в модельном солевом растворе при стандартной процедуре концентрирования составляет 0,3 мкг/л.

Сорбент с фталоцианином меди проявляет селективность к кислородсодержащим соединениям, что связано с сорбцией за счет селективного комплексообразования электронодефицитных частей хелата в адсорбционном слое с нуклеофильными веществами. Наиболее эффективным представляется использование такого сорбента для предварительного концентрирования фторбензойных кислот из водных растворов с последующим ВЭЖХ определением, поскольку он проявляет стабильность при воздействии паров спирта и воды.

## **Заключение к главе 5.**

Показана возможность сорбционного концентрирования суммы антиоксидантных веществ, преимущественно группы витаминов В, на слое фталоцианина меди на полимерном сорбенте Полисорб-2. Предел обнаружения методики составляет 5 мг/л при использовании фталоцианина меди в концентрационном устройстве. Селективность разделения, полярность по отношению к различным классам органических соединений определяются в значительной мере вкладом хемосорбции в удерживание сорбатов. Для прогнозирования свойств хроматографических сорбентов и целенаправленного изменения их характеристик значимым является исследование вклада комплексообразования в зависимости от иона металла и лигандов.

Исследована избирательная сорбция филлохинона в присутствии других кислородсодержащих соединений на поверхностном слое диалкилдитиокарбаматных комплексах металлов с последующим газохроматографическим определением. Показана возможность сорбционного концентрирования филлохинона на слое дипропилдитиокарбамата меди нанесенном на полимерный сорбент Полисорб-2. Комплекс меди с этиловым фрагментом менее эффективно сорбирует кислородсодержащие вещества, что

можно объяснить его частичной растворимостью. Предложенный метод включает предварительную экстракцию горячей водой, затем базовую экстракцию смесью изопропанола с гексаном в соотношении 2:1. Предел обнаружения методики составляет 5 мг/л при использовании дипропилдитиокарбамата меди в концентрационном устройстве.

Показано, что применение силикагеля с поверхностным слоем ацетилацетоната металла позволяет эффективно извлекать  $\alpha$ -токоферол. Установлено, что удерживание сорбатов на сорбенте, модифицированном хелатным соединением, зависит в основном от специфических взаимодействий, обусловленных дефицитом электронной плотности на атоме металла и ее локализации в хелатном кольце. Сорбционная активность комплексов проявляется как внешнесферное комплексообразование и электростатическое взаимодействие, при этом немаловажную роль играет геометрическое строение комплекса.

Предложена методика ВЭЖХ определения фторбензойных кислот с предварительным концентрированием твердофазной экстракцией на хелатсодержащий сорбент. Исследованы сорбционные свойства фталоцианинов Zn, Cu, Co, Ni по отношению к фторбензойным кислотам в варианте твердофазной экстракции. Показана возможность концентрирования с эффективностью экстракции до 78 % и определения фторбензойных кислот до 0,3 мкг/л.

Таким образом, материал, рассмотренный в данной главе, позволяет заключить, что селективность комбинированных фаз на основе хелатов металлов позволяет улучшить характеристики аналитического концентрирования индивидуальных и групповых компонентов сложных смесей, включающих органические соединения различных классов. Определяющим фактором в этом вопросе является возможность практического использования описанных методик.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Синтезированы комплексы переходных металлов для различных вариантов количественного концентрирования и хроматографического разделения в зависимости от состава смеси органических веществ.
2. Установлены закономерности хроматографического разделения и сорбционного концентрирования кислород-, азотсодержащих соединений, ароматических и непредельных углеводородов, а также витаминов и энантиомеров аминокислот, на сорбентах с комплексами ацетилацетонатов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , диметилглиоксиматов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ , ализариновых комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , фталоцианинов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в виде поверхностных слоев и компонентов комбинированных фаз с полимерами различной полярности.
3. Выявлено различие в хроматографических и сорбционных взаимодействиях в зависимости от иона металла, способа нанесения комплекса металла на сорбент, основанное на электронных, геометрических и термодинамических соответствиях сорбата активному центру поверхности сорбента.
4. Изучен процесс модифицирования полимерных фаз различной природы комплексами металлов. Установлено, что модифицирование полимеров хелатами металлов приводит к образованию стабильных структур в диапазоне 30-40 % масс. хелата металла. Отдельные фрагменты этой структуры представляют собой макрохелаты, координированные между собой через атом металла.
5. Предложены способы сочетания сорбционного концентрирования и методик хроматографического определения с использованием хелатсодержащих сорбентов. Обобщение полученных результатов по сорбционным свойствам хелатсодержащих сорбентов и возможности их использования в аналитической химии для разделения и концентрирования нуклеофильных органических веществ и определения их в природных и техногенных объектах представлено в виде таблиц 5.19, 5.20.

**Таблица 5.19. Возможности использования хелатсодержащих сорбентов в хроматографическом анализе.**

Хелатсодержащий материал	Аналитическое применение	Преимущества
Ацетилацетонаты $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , диметилглиоксиматы $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , ализариновые комплексы $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , фталоцианины $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	Разделение смесей нуклеофильных соединений	Повышение селективности ГХ разделения между классами соединений
Ацетилацетонат $\text{Cu}^{2+}$ 8-оксихинолинаты $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	Парофазная хроматография	Повышение селективности при ГХ разделении
Фенантролинат $\text{Ni}^{2+}$ , диметилглиоксимат $\text{Ni}^{2+}$	Определение фенола в природных и сточных водах	Идентификация при ГХ разделении
Ацетилацетонат $\text{Eu}^{3+}$	Определение анилина в водных объектах	Идентификация при ГХ разделении
Фталоцианин $\text{Cu}^{2+}$	Определение фторбензойных кислот в нефти	ГХ разделение
Диметилглиоксимат $\text{Cu}^{2+}$ , ацетилацетонат $\text{Ni}^{2+}$	Разделение таутомеров кетамина	ГХ разделение таутомеров
Диэтилдитиокарбамат $\text{Ni}^{2+}$	Сорбент для газовой хроматографии	Повышение селективности ГХ за счет фазового перехода
$\gamma$ -замещенные ацетилацетонаты $\text{Zr}^{4+}$	Разделение энантиомеров аминокислот	Новые сорбенты, разделение энантиомеров

**Таблица 5.20. Возможности использования хелатсодержащих сорбентов для пробоподготовки.**

Хелатсодержащий материал	Аналитическое применение	Преимущества
Ацетилацетонат $\text{Ni}^{2+}$	Сорбционное концентрирование токоферола	Избирательное концентрирование
Диэтилдитиокарбамат $\text{Cu}^{2+}$	Твердофазная экстракция аминов	Избирательное концентрирование
Ацетилацетонат $\text{Fe}^{3+}$	Твердофазная экстракция фталевых эфиров	Избирательное концентрирование
Диалкилдитиокарбаматы $\text{Cu}^{2+}$	Сорбционное концентрирование филлохинона	Избирательное концентрирование
Фталоцианины $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	Сорбционное концентрирование фторбензойных кислот, суммы антиоксидантов	Избирательное концентрирование

Применение хелатсодержащих сорбентов и НЖФ на их основе для сорбционного концентрирования и хроматографического разделения дает возможность получить достоверное представление о составе смесей нуклеофильных органических веществ, что не может быть достигнуто на универсальных сорбентах. Варьирование селективности предложенных сорбционных материалов на основе хелатов металлов под конкретные аналитические задачи позволяет улучшить характеристики аналитического определения и концентрирования индивидуальных компонентов сложных смесей, включающих органические соединения различных классов.

б. Разработаны методики:

- хроматографического разделения кислородсодержащих соединений на хелатных комплексах металлов, в том числе с непосредственной групповой идентификацией нуклеофильных веществ;
- сорбционного концентрирования витамина Е из природного сырья, витамина К1 из растительного сырья;
- разделения D,L-энантиомеров аминокислот на ацетилацетонатных комплексах металлов с привитыми фрагментами аминокислот;
- экспрессного хроматографического определения алкилбензолов за счет использования фазового перехода диэтилдитиокарбаматного комплекса металла;
- групповой твердофазной экстракции фенолов, аминов на полимерном сорбенте, модифицированном комплексами переходных металлов;
- групповой твердофазной экстракции фторбензойных кислот в водных растворах и водно-углеводородных эмульсиях для последующего ВЭЖХ определения.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cagniant D.* Complexation Chromatography. M.Dekker. New York, 1992. 294 p.
2. *Uden P. C., Jenkins C. R.* Adsorption and displacement effects in the gas-chromatography of metal  $\beta$ -diketonates // *Talanta*. 1969. Vol. 16, № 7. P. 893–901.
3. *Рудаков О.Б., Селезнев В.Ф.* Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж, 2003. 240 с.
4. *Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M.* Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P.1103-1169.
5. *Wasiak W., Voelkel A., Rykowska I.* Physico-chemical characterization of chemically bonded stationary phases including metal complexes by inverse gas chromatography // *J. of chromatography A*, 1995. Vol. 690. P. 83-91.
6. *Fadeev A.Y., Lisichkin G.V.* Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995. Vol. 99. P. 191–213.
7. *Pourrieux G., Fagalde F., Katz N.E., Benet-Buchholz J., Llobet A.* Synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization and molecular structure of polypyridyl ruthenium complexes containing 4,4'-azobis(pyridine) // *Polyhedron*. 2008. Vol. 27, №13. P. 2990-2996.
8. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* Прогресс в области химии макромолекулярных металлхелатов // *Журнал Всесоюз. общ. им. Д.И. Менделеева*. 1995. Т. XL (4–5). С. 55–64.
9. *König K.-H., Schuster M., Schneeweis G., Steinbrech B.* On the chromatography of metal chelates - XIV. Thin-layer-chromatography of N,N-dialkyl-N'-benzoylthiourea-chelates // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1984. Vol. 319. №1, P. 66-69.
10. *Wawrzyniak R., Wasiak W.* Transition metal complex stationary phases for the CGC analysis of ethers, thioethers, and ketones // *Chromatographia*. 1999. Vol. 49, №5/6. P. 273–280.
11. *Jahns G., Schunck W., Schwedt G.* Quantitative dünnschicht-chromatographie des bleis von kontaminierten umweltmaterialien nach abtrennung als

- tetramethyldithiocarbamat und in-situ-messung als PbS // J. of Chromatography A, 1983. Vol.259. P. 195-200.
12. *Зибарев П.В., Слижов Ю.Г.* Применение радиационно-модифицированных полимерных сорбентов в хроматографическом анализе объектов окружающей среды. В кн.: Химический анализ объектов окружающей среды. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1991. С.209-223.
  13. *Соколов Д.Н.* Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М.: Наука, 1981. 123с.
  14. *Мошьер Р., Сиверс Р.* Газовая хроматография хелатов металлов. М.: Мир, 1967, 175с.
  15. *Кононенко Л.И., Мелентьева Е.В., Виткун Р.А., Полуэктов Р.С.* Комплексы редкоземельных элементов с ацетилацетоном и 1,10-фенантралином или 2,2-дипиридиллом // Укр. хим. журнал, 1965. Т. 31. с.1031-1035.
  16. *Bradford W.B., Harvey D., Chalkey D.E.* Determination of alkenes on stationary phase of polyethylene glycol with silver nitrate by gas chromatography // J. Inst. Petroleum. 1955. Vol. 41. P. 80-91.
  17. *Przystal Y.K., Bos W.G., Liss Y.B.* The preparation and characterisation of some anhydrous rare earth trisacetylacetonate // J. Inorg. Chem., 1971, V.33 p. 679-682.
  18. *Генкин А.Н., Богуславская Б.И.* Об определении констант устойчивости комплексов углеводородов состава C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> с нитратом серебра методом газожидкостной хроматографии // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 6. С. 897–901.
  19. *Gil-Av E., Schurig V.* Gas chromatography of monoolefins with stationary phases containing rhodium coordination compounds // Anal. Chem. 1971. Vol. 43. №14. P. 2030–2033.
  20. *Chaudhuri S.* Crystal Structures of N-Benzenesulphonyl-DL-alanine and Aqua N-benzenesulphonyl-DL-alaninato(2-)-Copper(II) Monohydrate: A Model for Metal Ion-Sulphonamide Binding // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 779–784.
  21. *Schurig V., Wistuba D.* Enantiomerentrennung durch Komplexierungs-Gaschromatographie / Ed.W. Günther. GIT-Verlag, 1990. 346 p.
  22. *Schurig V., Gil-Av E.* Complexation of Olefins with Planar Rhodium(I) Coordination Compounds // Chem. Soc. D. Chem. Commun. 1971. P. 650.

23. *Wasiak W.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. 2. Ketones, ethers and nitroalkanes // *J. Chromatogr.* 1993. Vol. 653. P. 63–69.
24. *Rykowska I., Wasiak W.* The synthesis and characterisation of chemically bonded stationary phases for complexation gas chromatography properties of silica modified with Cu(II) and Cr(III) complexes // *Z. Chemia Analityczna.* 2003. Vol. 48. №3. P. 495–507.
25. *Зибарев П.В., Рыжова Г.Л., Слижов Ю.Г.* Исследование полярности модифицированных полимерных сорбентов на основе сополимера стирола-дивинилбензола // *Журнал аналитической химии*, 1986. Т.41., №9. С.1673-1677
26. *Schunck W., Schwedt G.* Reversed-phase chromatography of metal chelates - I. Relations between liquid-liquid partition, chromatographically behaviour and structure of the chelating reagents by the expression of copper dithiocarbamates // *Chromatographia*, 1983. Vol. 17. №1. P. 423-428.
27. *Kowalski W.J.* Application of the solvation parameter model to the characterisation of gas chromatographic stationary phases containing tris[3(trifluoromethylhydroxymethylene)camphorato] derivatives of lanthanides // *J. Chromatogr.* 1998. Vol. 793. P. 390–396.
28. *Bazylak G., Maslowska J.* Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // *Technologia i Chemia Spozywcza.* 1994. Vol. 657, №51. P. 139–48.
29. *Kowalski W.J.* Free-radical cross-linking of the gas-chromatographic stationary phase containing europium chelates // *Chromatographia.* 1992. Vol. 34. P. 266–268.
30. *Mikeš F., Schurig V., Gil-Av E.* Complex-forming Stationary Phases in High-Speed Liquid Chromatography // *J. Chromatogr.*, 1973. Vol. 83. P. 91.
31. *Berezkin V.G., Viktorova E.N., Gavrichev V.S.* Gas-Chromatography Of Organic-Compounds Using Inorganic Salts As Components Of The Stationary Liquid-Phase And Steam As A Carrier Gas // *J. Chromatogr.* 1988. Vol. 456. P. 351–356.
32. *Helferich F., Klein G.* Multicomponent chromatography. Theory of interference. M.Dekker. New York, 1970. 360 p.
33. *Kowalska T., Hobo T., Watabe K., Gil-Av E.* Gas chromatography on a self-associating component of a binary phase. Retention model by formal analogy with

- conductance of electrolytes in dilute solution // *Chromatographia*. 1995. Vol. 41, №3/4. P. 221–226.
34. *Mitchell J.W., Banks C.V.* Synergic solvent extraction of lanthanides with mixtures of aliphatic fluorinated beta-diketones and organophosphorus donors // *Talanta*. 1972. Vol. 19, № 10. P. 1157–1169.
35. *Flierl C., Sigel H., Erlenmeyer H.* Strukturspezifischer Abbau von Polypeptid-Metall-Komplexen. V. Abbau des Cu<sup>2+</sup>-Polymyxin-B-Komplexes durch NH<sub>2</sub>OH // *Experientia*, 1966. Vol. 22. №12. P. 784-785.
36. *Tural B., Tural S., Ertas E., Yalinkilic I., Demir A.S.* Purification and covalent immobilization of benzaldehyde lyase with heterofunctional chelate-epoxy modified magnetic nanoparticles and its carboligation reactivity // *J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2013. Vol. 95, P. 41-47.
40. *Kilgore W.W., White E.R.* Gas chromatographic separations of mixed chlorinated fungicides // *J. Chromatographic Science*. 1970. Vol. 8. P. 166–168.
41. *Березкин В.Г., Викторова Е.Н.* Неподвижная жидкая фаза для газовой хроматографии. Ас. 840733 от 23.06.1981.
42. *Wawrzyniak R., Wasiak W.* Capillary Complexation Gas Chromatography in Analysis of Halohydrocarbons // *Chromatographia*. 1999. Vol. 49, № 3. P. 147–152.
43. *Нисихара Ю., Хонда К., Мукаи К., Хасимото Н., Хатанака Х., Ямасита М.* Способ разделения подобных органических соединений. Патент РФ 2234509 от 20.08.2004
44. *Hirschmann R.P., Simon H.L., Anderson L.R, Fox W.B.* Alkali metal fluorides as column packing for gas-solid chromatography // *J. of Chromatography A*, 1970. Vol. 50. P. 118-120.
45. *Gavrilova T.B., Kiselev A.V., Roshchina T.M.* Chromatography of hydrocarbons on molybdenum sulphide // *J. Chromatogr. A*, 1980, V.192, №2, P.323-330.
46. *Baidarovtseva M.A., Rudenko B.A., Kucherov V.F. et al.* Chromatography of sterols, alkaloids and other drugs using steam as mobile phase // *J. Chromatogr.* 1975. Vol. 104. P. 277–281.
47. *Pyke A., Sliwiok J.* Chromatographic separation of tocopherols // *J. Chromatogr.* 2001. Vol. 935. P. 71–73.

48. *Wawrzyniak R., Wasiak W.* Capillary complexation gas chromatography in analysis of cyclic and aromatic hydrocarbons // *Chromatographia*. 2000. Vol. 51. P. 267–273.
49. *Родинков О.В., Москвин Л.Н.* Жидкостно-газовая хроматография и её аналитические возможности // *Журн. аналит. химии*, 1996. Т.51. N 1. С.102 – 109.
50. *Schurig V., Bear J.L., Zlatkis A.* Rhodium(II) Carboxylates as New Selective Stationary Phases in Gas-Liquid Chromatography // *Chromatographia*. 1972. Vol. 5. P. 301.
51. *Kim K.-R., Lee J., Ha D.* et al. Configurational analysis of chiral acids as *O*-trifluoroacetylated menthyl esters by achiral dual-capillary column gas chromatography // *J. Chromatogr.* 2000. Vol. 891. P. 257–266.
52. *Tsukagoshi K., Shimadzu Y., Yamane T., Nakajima R.* Preparation of an iminodiacetic acid-modified capillary and its performance in capillary liquid chromatography and immobilized metal chelate affinity capillary electrophoresis // *J. of Chromatography A*, 2004. Vol. 1040. № 1. P. 151-154.
53. *Schurig V.* Relative stability constants of olefin-rhodium (II) vs. olefin-rhodium (I) coordination as determined by complexation gas chromatography // *Inorg. Chem.* 1986. №25. P. 945–949.
54. *Yang K.-L., Cadwell K., Abbott N.L.* Use of self-assembled monolayers, metal ions and smectic liquid crystals to detect organophosphonates // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. Vol.104. P. 50-56.
55. *Гарновский А. Д., Уфлянд И. Е., Васильченко И. С.* Металлокомплексы β-дикетонных производных // *Рос. Хим. журн.* 2004. Т.63, №1. С. 5–12.
56. *Baiulescu G.E. Ilie V.A.* Stationary Phases in Gas Chromatography. International Series of Monographs in Analytical Chemistry. 1975. P. 117–332.
57. *Исаева Е.В., Немухина А.В., Монастырский О.И.* Сопоставление структурных и динамических свойств молекул метилфенилсилоксанов для соединений алюминия, хрома и железа // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2000. Т. 41, №2. С. 94–97.
58. *Hille J., Procházka M., Feltl L., Smolková-Keulemansová E., Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Zagorevskaya E.V.* Silica gel and carbochrom B modified with

- phthalocyanines as stationary phases in gas-solid chromatography // *J. of Chromatography A*, 1984. Vol. 283. P. 77-88.
59. *Ikorskii V. N., Romanenko G. V., Sygurova M. K. et al.* Magneto-structural correlations in layered polymeric molecular ferromagnets based on Ni(II) and Co(II) complexes with 3-iminazoline nitroxide radicals and methanol with different substituents in the metal cycle // *J. Struct. Chem.* 1994. Vol. 35, №4. P. 492–504.
60. *Saitoh K., Suzuki N.* Gel chromatography of acetylacetonate and its metal(II, III) complexes in the merckogel or 2000-tetrahydrofuran system // *J. of Chromatography A*, 1975. Vol. 109. №2. P. 333-339.
61. *Пахнутова Е. А., Слижов Ю. Г.* Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей // *Журн. прикладной химии*, 2013. Т. 86. № 4. С. 567-572.
62. *Cadogan D.F., Sawyer D.T.* Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and Graphon // *Analyt. Chem.* 1971. Vol. 43, № 7. P. 941–943.
63. *Костромина Н.А., Сало Н.И.* Исследование комплексообразования ионов редкоземельных элементов с ацетилацетоном в водно-метанольных растворах. // В кн. *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов*. М.: Наука, 1982. С.31-38.
64. *Мазуренко Е.А., Бублик Ж.И., Волков С.В.* Влияние координационно-активных растворителей на газохроматографическое поведение β-дикетонатов d-металлов. // *β-дикетонаты металлов*. М.: Наука, 1978. с.90-94.
65. *Betts T. J.* Selection of a trio of different selective gas chromatographic stationary phases, and use of retention ratios between phase pairs to indicate some solute structures: "MPMS" liquid crystal polysiloxane re-assessed // *Chromatographia*. 2003. Vol. 58, № 7/8. P. 459–463.
66. *Карцова Л. А., Макаров А.А.* Новые неподвижные фазы на основе фуллерена для газовой хроматографии // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 58. №8. С. 812–818.
67. *Onjia A.E., Milonji S.K., Todorovi M. et al.* An Inverse Gas Chromatography Study of the Adsorption of Organics on Nickel- and Copper-Hexacyanoferrates at Zero

- Surface Coverage // *J. Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 251, № 1. P. 10–17.
68. *Boldog I., Rusanov E. B., Chernega A. N.* One- and two- dimensional coordination polymers of 3,31, 5,51-tetramethyl-4,41-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module // *Angew. Chem*. 2001. Vol. 40. P. 3435.
69. *Schurig V., Bürkle W.* Extending the Scope of Enantiomer Resolution by Complexation Gas Chromatography // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104. P. 7573
70. *Grushka E.* Bonded stationary phases in chromatography. – Ann Arbor: Science, 1974. 237 p.
71. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. –М.: Химия, 1993. 463 с.
72. *Хобза П., Заградник Р.* Межмолекулярные комплексы. М.:Мир, 1989. 256 с.
73. *Berezkin V.G.* Steam chromatography using water solutions of electrolytes as stationary liquid phases // *Amer. Lab.*, 1996. Vol. 28, №17. P. C28.
74. *Nonaka A.* A gas-solid chromatography of organic-acids and amines using steam containing formic-acid or hydrazine hydrate as carrier gas // *Anal. Chem.* 1973. Vol. 45, № 3. P. 483–487.
75. *Bruzzoniti, M.C., Cardellicchio, N., Cavalli, S., Sarzanini, C.* A study of the mechanisms involved in the separation of metal ions with a mixed-bed stationary phase // *Chromatographia*, 2002. Vol. 55. №3-4, pp. 231-234.
76. *Wasiak W., Rykowska I.* Iminokenate complexes of Cu(II) chemically bonded to silica in gas chromatography. // *Analytica Chimica Acta*, 1999. Vol. 378. P. 101–109.
77. *Khuhawar M.Y., Memon A.A., Bhangar M.I.* Nickel (II) chelates of some tetradentate Schiff bases as stationary phases for gas chromatography // *J. of chromatography A*, 1995. Vol. 715. №2. P. 201-204.
78. *Khuhawar M.Y., Memon A.A., Bhangar M.I.* Copper (II) chelates of tetradentate  $\beta$ -ketoamines as mixed stationary phases for gas chromatography // *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 1996. Vol.18. №4. P. 276-281.
79. *Rotzsche H.* Stationary Phases in Gas Chromatography. – Hardbound: Elsevier, 1991. 408 p.

80. *Wasiak W., Wawrzyniak R.* Synthesis and properties of mercaptosilicone modified by Ni(II) and Co(II) as stationary phases for capillary complexation gas chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 1998. Vol. 377. № 1. P. 61–70.
81. *Schurig V., Chang R. C., Zlatkis A.* et al. Application of Dicarboxyl-Rhodium-Trifluoroacetyl-d-Camphorate to Special Problems of Olefin Analysis by Gas-Liquid Chromatography // *Chromatographia*, 1973. Vol. 6. P. 223.
82. *Mirza M.R., Rainer M., Messner C.B., Rode B.M., Bonn G.K.* A new type of metal chelate affinity chromatography using trivalent lanthanide ions for phosphopeptide enrichment // *Analyst*, 2013. Vol.138. №10. P. 2995-3004.
83. *Нечипоренко А.П., Шевченко Г.К., Кравцова Л.В., Кольцов С.И.* Донорно-акцепторные и адсорбционные свойства поверхности силикагеля, модифицированного элементоокислородными слоями. // *Журнал общей химии*, 1987. Т.57. № 3. С. 481–488.
84. *Rykowska I., Wasiak W.* A stir-bar sorptive extraction coating based on chemically bonded silica for the analysis of polar organic compounds and heavy metal ions // *Mendeleev Communications*, 2003. Vol.23. №2, P. 88-89.
85. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. –М.: Мир, 1989. 122 с.
86. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. докт. хим. наук Г.В. Лисичкина. –М.: Химия. 1986. 248с.
87. *Parton R.F., Vankelecom I.F.J., Tas D., Janssen K.B.M.* A Membrane occluded catalysts: a higher order mimic with improved performance // *J. Molecular Catalysis*, 1996. Vol. 113. № 1-2. P. 283-292.
88. *Baciacchi R., Zenoni G., Mazzotti M.* et al. Separation of binaphthol enantiomers through achiral chromatography // *J. Chromatogr.*, 2002. Vol. 944. P. 225–240.
89. *Igarza L., Soraci A., Auza N.* et al. Chiral Inversion of (R)-Ketoprofen: Influence of Age and Differing Physiological Status in Dairy Cattle // *Veterinary Research Communications*, 2002. Vol. 26, № 1. P. 29–37.
90. *Darriet P., Lamy S., La Guerche S.* et al. Stereodifferentiation of geosmin in wine // *European Food Research and Technology*, 2001. Vol. 213. P. 122–125.
91. *Алесковский В.Б.* Направленный синтез твердых веществ. –Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 184 с.

92. *Малыгин А.А.* Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Соросовский образовательный журнал. 1998. №7. С. 58–64.
93. *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. 256 с.
94. *Даванков А. В.* Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. 235 с.
96. *Castella M., Millie P., Piuzzi F.* et al. Molecular complexes with interacting van der Waals and ionic excited states. 1. Calculations of potential energy surfaces // J. Phys. Chem., 1989. Vol. 93. №10. P. 3941–3948.
97. *Дункен Х., Лыгин В.И.* Квантовохимические расчеты адсорбционных процессов. – М.: Химия, 1981. 15 с.
98. *Berezkin V.G., Rudenko B.A., Kyazimov E.A.* et al. Capillary Chromatographic-Separation Of Mixtures Of Organic-Compounds Using Steam As Mobile Phase // Acad. Sci. Ussr Ch+, 1975. Vol. 24. №10. P. 2239–2240.
99. *Nonaka A.* A gas-solid chromatography of organic-acids and amines using steam containing formic-acid or hydrazine hydrate as carrier gas // Anal. Chem., 1973. Vol. 45, № 3. P. 483–487.
100. *Селютин Е.Л., Винников Ю.Я.* Парофазное концентрирование и хроматографическое определение летучих аминов в воде // Журн. аналит. химии, 1988. Т.43. №11. С. 2060–2066.
101. *Nawrocki J., Dunlap C., Li J.* Part II. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC // J. of Chromatography A, 2004. Vol. 1028. № 1. P. 31-62.
102. *Ding X., Mou S.* Retention behavior of transition metals on a bifunctional ion-exchange column with oxalic acid as eluent // J. of Chromatography, 2001. Vol. 920. № 1-2. P. 101-107.
103. *Pallavicini P. , Dacarro G., Diaz-Fernandez Y.A., Taglietti A.* Coordination chemistry of surface-grafted ligands for antibacterial materials // Coordination Chemistry Reviews, 2014. Vol. 275. P. 37-53.

104. *Rykowska I., Wasiak W.* Application of transition metals as active compounds in separation techniques // *Transition Metals: Characteristics, Properties and Uses*, 2011. P. 299-326.
105. *Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И.* Газовая хроматография с неидеальными элюентами. – М.: Наука, 1980. 145 с.
106. *Thurman E.V., Mills M.S.* Solid-Phase extraction. Principles and Practice. NY: Wiley, 1998. 123 p.
107. *Ball G.F.M.* Handbook of food analysis. NY: Marcel Dekker, 1996. 318 p.
108. *Bazylak G., Maslowska J.* Helically Distorted Nickel(II) Complexes As Eluent Components In Enantiomeric Resolution Of Alkylamines By Reversed Phase High-Performance Liquid-Chromatography // *Analisis*. 1992. Vol. 20, №10. P. 611–617.
109. *Prasanna R.R., Sidhik S., Kamalanathan A.S., Bhagavatula K., Vijayalakshmi M.A.* Affinity selection of histidine-containing peptides using metal chelate methacrylate monolithic disk for targeted LC-MS/MS approach in high-throughput proteomics // *2014 Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 955-956 (1), pp. 42-49
110. *Berezkin V.G., Drugov Yu.S.* Gas Chromatography in Air Pollution Analysis. – Amsterdam: Elsevier, 1991. – 210 p.
111. *Braun T., Farag A.B.* Polyurethane foam of the polyether type as a solid polymeric extractant for cobalt and iron from thiocyanate media // *Anal. Chim. Act.*, 1978. Vol.98. P.133-136.
112. *Özcan A.A., Demirli S.* Molecular Imprinted Solid-Phase Extraction System for the Selective Separation of Oleuropein from Olive Leaf // *Separation Science and Technology*, 2014. V. 49. №1. P. 74-80.
113. *Sakodynski K.I., Panina L.I., Reznikova Z.A.* et al. Polycomplexonates of metals based on vinyl pyridine derivatives as selective sorbents for gas chromatography // *J. Chromatogr.*, 1986. V. 364. P. 455-459.
114. *Schaller H., Neeb R.* Gas chromatographic elemental analysis of river water. X. Capillary column gas chromatography. // *Fresen Z. Anal. Chem.* 1987, V.327. №2. P. 170-174.

115. *Gil-Av E., Feibush B., Charles-Sigler R.* Separation of enantiomers by gas chromatography with an optically active stationary phase // *Tetrahedron Letters*, 1966. P.1009-1015.
116. *Gil-Av E., Schurig V.* Gas chromatography of monoolefins with stationary phases containing rhodium coordination compounds // *Anal. Chem.* 1971. Vol. 43. №14. P. 2030–2033.
117. *Schurig V.* Resolution of a Chiral Olefin by Complexation Chromatography on an Optically Active Rhodium(I) Complex†// *Angewandte Chemie*, 1977. Vol. 16. № 2. P.110-114.
118. *Lochmüller C.H., Souter R.W.* Chromatographic resolution of enantiomers selective review // *J. Chromatogr.* 1975. V. 113. №3. P. 283-302.
119. *Schurig V.* Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // *J. Chromatogr.* 2002. Vol. 965. P. 315–356.
120. *Tamegai T., Ohmae M., Kawabe K., Tomoeda M.* Separation of optical isomers as diastereomeric derivatives by high performance liquid chromatography // *J. Liq. Chromatogr.* 1979. V.2. P. 1229–1250.
121. *Kowalski W.J.* Complexation gas chromatography of aliphatic nucleophilies on capillary columns coated with a stationary phase containing the chiral organic chelates of europium // *Chem. Anal.* 1995. Vol. 40, №5. P. 715–721.
122. *Rykowska I., Wasiak W.* Chemically modified silica gel for selective solid-phase extraction and preconcentration of heavy metal ions // *J. of Environmental Analytical Chemistry*, 2011. Vol. 91. №15. P. 1466-1476.
123. *Cho-Chun H., Chuen-Ying L.* Metallomesogens as stationary phases for ligand exchange gas chromatography - Part I. The use of nickel and zinc complexes of 4-decanoxydithiobenzoic acid for the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and dialkyl sulfides // *Analytica Chimica Acta*. 1996. Vol. 332. № 1. P. 23–30.
124. *Metcalfe C., Adams H., Haq I.* et al. A ruthenium dipyridophenazine complex that binds preferentially to GC sequences // *Chemical Communications*. 2003. №10. C. 1152–1155.
125. *Алленмарк С.* Хроматографическое разделение энантиомеров. М.: Мир, 1991. 268 с.
126. *Merk Catalog.* Analytical reagents. 2013. 1076 p.

127. *Beesley T.E., Scott R .P.W.* Chiral Chromatography. – John Wiley & Sons: Chichester, 1998. 506 p.
128. *Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парниев Н.А.* Термолиз координационных соединений. – Ташкент: Фан.1986. 197 с.
129. *Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н.* Химически модифицированные кремнеземы их применение в неорганическом анализе // Журнал аналитической химии, 1983. Т.38. №9. С.1684–1705
130. *Никитин Ю.С., Петрова Р.С.* Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
131. *Wenzel T.J., Yarmoloff L.W., Cyr L.Y.St., O`Meara L.J., Donatelli M., Bauer R.W.* Metal chelate polymers as selective sorbents fo GC // J. of chromatography, 1987. Vol. 396. P. 51–64.
132. *Meirong H., Xingui L., Yanhui W.* Properties and potential applications of functional liquid crystalline polyacrylates with side chain mesogens // Gongneng Cailiao, 2002. Vol.33. №5. P. 468–470.
133. *Mester Z., Sturgeon R.E.* Sample Preparation for Trace Element Analysis. - Amsterdam: Elsievir, 2003. 420 p.
134. *Вигдергауз М.С.* Физико-химические основы и современные аспекты газовой хроматографии. Самара: Изд-во Самар.ун-т, 1993. 153 с.
135. *Гарновский А.Д., Васильченко И. С.* Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. – Ростов-на-Дону: Изд-во Лаб. персп. планирования. 2000. 355 с.
136. *Kabir H., Grevillot G., Tondeur D.* Equilibria and activity coefficients for non-ideal adsorbed mixtures from perturbation chromatography // Chemical Engineering Science, 1998. Vol. 53. №9. P. 1639-1654
137. *Robards K., Patsalide E.* Comparison of the liquid and gas chromatography of five classes of metal complexes // J. Chromatography, 1999. Vol. 844. P. 181-190.
138. *Кудрявцев Г.В., Вировец Ю.П., Лисичкин Г.В.* Направленный синтез твердых веществ. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1992. 52 с.
139. *Vansant E.F., Van Der Voort P., Vraancken K.C.* Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. 184 p.

140. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка. 1991. 261 с.
141. *Лыгин В.И.* Молекулярные модели поверхностных структур кремнеземов. // Журн. Физической химии, 1997. Т.71. №10. С.1735-1743.
142. *Малыгин А.А.* Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наслаивания // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 617-632.
143. *Кольцов С.И.* Химическое конструирование твердых веществ. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1990. 48 с.
144. *Dias Filho N.L.* Adsorption and structure of copper(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole // Polyhedron, 1999. Vol.18. № 17. P. 2241–2247.
145. *Yoon B.O., Koyanagi S., Asano T. et al* Removal of endocrine disruptors by selective sorption method using polymethylsiloxane membranes // J. Membr. Sci., 2003. Vol. 213. P. 137.
146. *Schunck W., Schwedt G.* Reversed-phase-chromatography of metal chelates - II. Stabilization of metal dithiocarbamates on RP layers // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 1984. Vol. 318. P. 47-48.
147. *Wasiak W, Urbaniak W.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography .5. Silica chemically modified by Cu(II) complexes via amino groups // J. Chromatogr. 1997. Vol. 757. P. 137–143.
148. *Szczepaniak W., Nawrocki J.* Coordination polymers as adsorbents and stationary phases in gas chromatography // J of Chromatography, 1977, V. 138. P. 337-345.
149. *Gilles J.N., Sievers R.E., Pollock G.E.* Selective retention of oxygen using chromatographic columns containing metal chelate polymers. // Anal. Chem., 1985. Vol. 57. №8. p. 1572-1577.
150. *Nawrocki J., Szczepaniak W.* Coordination polymers as adsorbents and stationary phases in gas chromatography // J. Chromatography, 1981. Vol. 212. P. 29–36.
151. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β– Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1986. 200 с.

152. *Гарновский А.Д., Гарновский Д. А., Бурлов А. С., Васильченко И. С.* Стандартные и нестандартные координации типичных хелатирующих лигандов // Рос. хим. журн., 1996. Т. 40, № 4-5. С. 19.
153. *Белов Г.П., Джабиева З.М., Фастовиц В.А.* Комплексообразование ацетата и ацетилацетоната палладия с моно- и бидентантными фосфиносодержащими лигандами // Коорд.химия. 2003. Т. 29. №2. С. 109–115.
154. *Гарновский А.Д., Гарновский Д. А., Васильченко И. С.* Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 434.
155. *Мартыненко Л.И., Муравьева М. А., Халмурзаев Н.К.* В кн.: Структура, свойства и применение β-дикетонатов металлов. Сборник статей. М.: Наука, 1978, с 35-37.
156. *Rykowska I., Wasiak W.* Iminoketonate complexes of Cu(II) chemically bonded to silica in gas chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 378. № 1-3. P. 101-109.
157. *Fay R.C., Piper T.S.* Coordination of Trivalent Metals with Unsymmetrical Bidentate Ligands. II. Trifluoroacetylacetonates. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 5. P. 500-504.
158. *Mehrotra R. C., Bohra R., Gaur D. P.* Metal Beta-diketonates and Their Derivatives. – Brussel: Academic Press. 1978. p. 42-45
159. *Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И.* Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 2. С. 159–179.
160. *Кузнецов В.В.* Внешнесферные комплексы в аналитической химии // Успехи химии. 1986. Т.55, № 9. С. 1409–1427.
161. *Luth H.* Surface and Interfaces of Solids. Springer Series in Surface Science 15. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 356 p.
161. *Родинков О.В., Москвин Л.Н.* Жидкостно-газоадсорбционная хроматография в процессах концентрирования летучих органических веществ из водных растворов // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. N 11. С.1133 –1136.
162. *Fadeev A.Y., Lisichkin G.V.* Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1995. Vol. 99. P. 191–213.

163. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. – М.: «ТрансЛит», 2009, 528 с.
164. *Rotzsche H.* Stationary phases in gas chromatography. – Amsterdam: Elsevier, 1991, 409 p.
165. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. Москва: Химия, 1986, 272 с.
166. *Ross S., Olivier J.P.* On Physical Adsorption. New York: Interscience, 1964, 401 p.
167. Оккерс К. Пористый кремнезем. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. – М.: Мир, 1973. С.233-282.
168. Березкин В. Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 111 с.
169. *Wawrzyniak R., Wasiak W.* Interpretation of interactions of halogenated hydrocarbons with modified silica adsorbent coated with 3-benzylketoimine group silane // *Chemical Papers*, 2011. Vol. 65. №5. P. 626-635.
170. *Wasiak W.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography. III. Silica chemically modified by N-benzoylthiourea groups. // *J. Chromatography*, 1995. Vol. 690. P. 93-102.
171. *Yeh C.F., Chyueh S.D., Chen W.S.* et al. Application of dithiocarbamate resin metal-complexes as stationary phases in gas-chromatography // *J. Chromatogr.*, 1993. Vol. 630. P. 275-285.
172. *Kowalski W.J.* Free-radical cross-linking of the gas-chromatographic stationary phase containing europium chelates // *Chromatographia*. 1992. Vol. 34. P. 266-268.
173. *Kowalski W.J.* Separation of chiral alcohols and ketones on gas chromatographic stationary phases containing tris[3-(trifluormethylhydroxymethylene)-(+)-camphorate] derivatives of lanthanides // *Chem Anal. Warsaw*. 1998. Vol. 42. P. 69–78.
174. *Figge K., Yoss H.P.* Cu(II) Chelatkomplexe einiger Acetessigsäureester zweiwertiger Alkohole. // *Leib. Ann. Chem.*, 1973. Vol. 1. P. 91-102.
175. *Wasiak W., Rykowska I.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography .4. Silica surfaces modified with Co(II) and Ni(II) complexes // *J. Chromatogr.*, 1996. Vol.723. P. 313–324.

176. *Rykowska I., Wasiaak W.* Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III) // *Pol. Analytica Chimica Acta*, 2002. Vol. 451, №2. P. 271–278.
177. *Akapo S.O.* Evaluation of transition metal complexes of aminopropylsilyl-dithiooxamide bonded phases for gas chromatography // *Analytica Chimica Acta*, 1997. Vol. 341, №1. P. 35–42.
178. *Cho-Chun H., Chuen-Ying L.* Metallomesogens as stationary phases for ligand exchange gas chromatography - Part I. The use of nickel and zinc complexes of 4-decanoxydithiobenzoic acid for the separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and di-alkyl sulfides // *Analytica Chimica Acta*, 1996. Vol. 332, №1. P. 23–30.
179. *Bazylak G., Maslowska J.* Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // *Technologia i Chemia Spozywcza*. 1994. Vol. 657, №51. P. 139–48.
180. *Brooks K.C., Turnipseed S.B., Barkley R.M.* et al. Synthesis And Characterization Of Volatile Bismuth Beta-Diketonate Compounds For Metal Organic-Chemical // *Chem. Mater.*, 1992. Vol. 4. №4. P. 912–916.
181. *Pakhnutova E.A., Slizhov Y.G.* Using adsorbents with immobilized metal chelate layers for the gas-chromatographic separation of aromatic hydrocarbons // *Journal of Analytical Chemistry*, 2015. Vol. 70. № 6. P. 747-751.
182. *Li R., Wang Y., Chen G.L., Shi M., Wang X.G., Chen B., Zheng J.B.* A novel silica-based metal chelate stationary phase-L-glutamic acid-copper(II) // *Separation Science and Technology*, 2011. Vol.46. №2. P. 309-314/
183. *Liu C.-Y., Hu C.-C., Chen J.-L.* et al. Metallomesogens as stationary phases for the separation of phenols by gas chromatography // *Anal. Chim. Acta.*, 1999. Vol. 384. № 1. P. 51–56.
184. *Алесковский В. Б., Корсаков В.Г.* Физико-химические основы рационального выбора активных материалов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 76с.
185. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Способ получения композитного сорбента. Патент РФ 2314153 от 10.01.2008
186. *Бонд А.М.* Полярографические методы в аналитической химии. –М.: Химия. 1983. 328 с.

187. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. –М.: Химия, 1984. 448 с.
188. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991. С. 287-297.
189. *Школьникова Л.М., Шугам Е.А.* Кристаллическая и молекулярная структура ацетилацетоната хрома. // Кристаллография, 1960. Т. 5. №1. С.32-36.
190. *Мартыненко Л.И.* Летучие ацетилацетонаты РЗЭ и возможности их практического использования. // Высокочистые вещества, 1987. №1. С. 28-30.
191. *Малетина Ю.А.* Природа химической связи в  $\beta$ -дикетонатах 3d- металлов. // В кн. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. С.5-11.
192. *Yin Y.P., Dong C.Z., Ding X.B.* Theoretical study on structures and bond properties of  $\text{NpO}_2(\text{m}^+)$  ions and  $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{m}^+)$  ( $m = 1-2$ ,  $n = 1-6$ ) complexes in the gas phase and aqueous solution // J. Phys. Chem., 2015. Vol. 119. № 13. P. 3253-3260.
193. *Мартыненко Л.И.* Изучение процесса нагревания гидратов ацетилацетонатов РЗЭ. В кн.: Строение, свойства и применение  $\beta$  – Дикетонатов металлов. Сборник статей. –М.: Наука, 1983, с 75-83.
194. *Циганова Е.А., Дягилева Л.М.* Реакционная способность  $\beta$ -дикетонатов металлов в реакции термораспада //Успехи химии, 1996. Т.65. №4. С.334-349.
195. *Короченцев В.В., Вовна В.И., Устинов А.Ю., Иванов Ю.В.* Электронное строение ацетилацетоната Ni(II) и его  $\gamma$  – замещенных аналогов // Координационная химия, 2002. Т.28. № 12. С. 906–908.
196. *Bazylak G., Maslowska J.* Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // Technologia i Chemia Spozywcza, 1994. Vol. 657, №51. P. 139–48.
197. *Вигдергауз М.С., Кириш С.И., Карабанов Н.Т.* Хроматография в системе газ-коллоид. –Нижний Новгород: Изд-во ун-та, 1991. 152 с.
198. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1987. 120 с.

199. *Сакодынский К.И., Панина Л.И.* Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. –М.: Наука, 1977. 168с.
200. *Сакодынский К.И.* Современные сорбенты для газовой хроматографии. // Российск. Хим. журн., 1993. №1. С. 34 – 43.
201. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. –М.: Мир, 1987, 260с.
202. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. –М.: Химия, 1978, 248с.
203. *Хайвер К.* Высокоэффективная газовая хроматография. –М: Мир, 1993. –288 с.
204. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. –М: Химия, 1990. 352 с.
205. *Вигдергауз М.С., Измайлов Р.И.* Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. – М.: Наука, 1970. 159с.
206. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. –М.:Мир, 1984.310 с.
207. *Гурфейн Н.С., Добычин Д.П., Коплиенко Л.С.* Вычисление повышения энергии адсорбции в порах молекулярных размеров для модельного случая неспецифической нелокализованной адсорбции // Журн. физ. Химии, 1970. Т.44. №3.С.741-746.
208. *Wasiak W.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. 2. Ketones, ethers and nitroalkanes // J. Chromatogr., 1993. Vol. 653. P. 63–69.
209. *Wasiak W., Rykowska I.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas chromatography.6. Modification of silica with NiCl<sub>2</sub> and CoCl<sub>2</sub> via beta-diketonate groups // J. Chromatogr. 1997. Vol. 773. P. 209–217.
210. *Wasiak W.* Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gas-chromatography. 1. Alkenes // J. Chromatogr., 1991. Vol. 547. P. 259–268.
211. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* Прогресс в области химии макромолекулярных металлхелатов // Журнал Всесоюз. общ. им. Д.И. Менделеева, 1995. Т. XL (4–5). С. 55–64.

212. Wawrzyniak R., Wasiak W. Transition metal complex stationary phases for the CGC analysis of ethers, thioethers, and ketones // *Chromatographia*. 1999. Vol. 49, №5/6. P. 273–280.
213. Помогайло А.Д., Уфланд И.Е., Вайнштейн Э.Ф. Пространственная организация макромолекулярных металлохелатов // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, №9. С. 913–934.
214. *Yeh C. F., Chyueh S.D., Chen W.S.* Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1992. Vol. 630. P. 275–285.
215. *Nawrocki J., Szczepaniak W.* Coordination polymers as adsorbents and stationary phases in gas chromatography// *J. Chromatography A*, 1981. Vol. 212. P. 29–36.
216. *Bukowskastrzyzewska M., Maniukiewicz W., Bazylak G.* et al. Synthesis And Molecular-Structure Of Propylene-Bis(Benzoylacetoneiminato)Copper(II) // *J. Cryst. Spectrosc.*, 1991. Vol. 21, №2. P. 157-166.
217. *Riber J., Fuente C., Vazquez M.D.* et al. Electrochemical study of antioxidants at a polypyrrole electrode modified by a nickel phthalocyanine complex // *Talanta?* 2000. Vol. 52, № 2. P. 241–252
218. *Волков С.А.* Влияние термического модифицирования и свойств твердого носителя на характеристики хроматографических сорбентов на основе ПЭГ. // *Журнал аналитической химии*, 1992. Т.47. №8. С. 2103–2109.
219. *Wenzel T.J., Yarmoloff L.W., Cyr L.Y.St., O`Meara L.J., Donatelli M., Bauer R.W.* Metal chelate polymers as selective sorbents fo GC // *J. Chromatography A*, 1987. Vol. 396. P. 51–64.
220. *Sakurai Y., Natsukawa K., Nakazumi H.* Thermal analyses of organic pigments used in sol-gel colored coatings // *Shikizai Kyokaishi*, 2000. Vol. 73/ № 8. P. 380–384.
221. *Хефман Э.* Хроматография. Практическое приложение метода. –М.:Мир, 1986. 422с.
222. *Нечипоренко А.П., Шевченко Г.К., Кравцова Л.В.* Донорно-акцепторные и влагопоглощительные свойства композиционных материалов на основе ЭНБС

- и модифицированных силикагелей. // Журн. прикладной химии, 1988. № 7. С. 1545–1549.
223. *Buchler J. W., Cian A. D., Fischer J. et al.* Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, LIV. - Synthesis, Spectra, Structure, and Redox Properties of Cerium(IV) Bisporphyrinates with Identical and Different Porphyrin Rings in the Sandwich System // *J. Chem. Ber.*, 1989. Vol. 122. P. 2219-2228.
224. *Wakeshima I., Ohai H., Kijima I.* A New Method for the Synthesis of P-Diketonato-Silver Complexes. // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1993. Vol. 23, № 9. P. 1507-1513.
225. *Волков С.А.* Влияние термического модифицирования и свойств твердого носителя на характеристики хроматографических сорбентов на основе ПЭГ. // *Журн. аналитической химии*, 1992. Т. 47. №8. С.2103–2109.
226. *Кольцов С.И., Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И.* Влияние термоактивации на кислотно-основные свойства поверхности кремнезема. // *Журнал прикладной химии*, 1991. №6. С. 1185–1189.
227. *Нечипоренко А.П., Шевченко Г.К.* Исследование влияния термообработки и дисперсности образца на кислотно-основные свойства поверхности кремнезема. // *Журнал общей химии*, 1985. Т.55. № 2. С. 244–253.
228. *Король А. Н.* Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии: Справочник. – М.: Химия, 1985. 240 с.
229. *Смольникова Г.А.* Хроматографические сорбенты на основе термически модифицированного ПЭГ нанесенного на диатомитовый носитель. // *Журнал аналитической химии*, 1987. Т.42. №7. С. 1988-1992.
230. *Clegg J. K., Lindoy L.F., McMurtrie J.C., Schilter D.* Extended three-dimensional supramolecular architectures derived from trinuclear (bis-b-diketonato)copper(II) metallocycles // *Dalton Trans.*, 2006. Vol. 25.P. 3114-3121.
231. *Das R., Prabhananda B. S.* Magnetic anisotropy of copper(II) complexes from ESR studies in solution. Use of mixed ligand complexes // *J. Magn. Reson.*, 1983. Vol. 54. № 1. P. 89-98.
232. *Платонов Н.П.* Хроматографические свойства метакрилатных полимеров, модифицированных катионами Со и Ni. // Тез. докл. X Всесоюз. конф. по газ. хроматографии. Казань, 1991. С. 42-43.

233. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред //Успехи химии, 1983. Т.43. №1.С.166-170.
234. Мишарина Т.А., Журавлева И.Л., Головня Р.В. Методы концентрирования следовых количеств летучих органических веществ //Журн. аналит. химии, 1987.Т.42. №4. С.-586-605.
234. Figge K., Rabel W., Wieck A. Adsorptionmittel zur anreicherung von organischen Luftinhalstoffen //Fres.Z.anal.Chem., 1987. Bd.327. S.261-278.
235. Supelco international chromatography products catalog 29.2011 .P. 118-120
236. Зибарев П.В., Рыжова Г.Л., Слизов Ю.Г. Исследование полярности модифицированных полимерных сорбентов на основе сополимера стирола-дивинилбензола // Журнал аналитической химии, 1986. Т.41., №9. С.1673-1677
237. Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M. The indicator sensitive material for determination of microquantities of substances. Patent 2272284 (RU), 2004.
238. Huang J.-H., Huang K.-L., Liu S.-Q., Wang A.T., Yan C. Adsorption of rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008. Vol.330. P. 55-61.
239. Kialengila D.M., Wolfs K., Bugalama J., Van Schepdael A., Adams E. Full evaporation headspace gas chromatography for sensitive determination of high boiling point volatile organic compounds in low boiling matrices // J. Chromatography A, 2013. Vol. 1315. P. 167-175.
240. Uygun M. Ni(II) chelated IDA functionalized poly(HEMA-GMA) cryogels for urease adsorption // Methods in Molecular Biology, 2015. Vol. 1286. P. 213-220.
241. Lee H.B., Peart T.E., Kaiser K.L.E. Determination of nitrilotriacetic, ethylenediaminetetraacetic and diethylenetriaminepentaacetic acids in sewage treatment plant and paper mill effluents // J. Chromatogr. 1996. Vol. 738. P. 91-99.
242. Özcan A.A., Demirli S. Molecular Imprinted Solid-Phase Extraction System for the Selective Separation of Oleuropein from Olive Leaf // Separation Science and Technology, 2014. V. 49. №1. P. 74-80.

243. Ramsey J.D., Lee T.D., Osselton M.D., Moffat A.C. Gas-liquid chromatographic retention indices of 296 non-drug substances on SE-30 or OV-1 likely to be encountered in toxicological analyses // J Chromatogr., 1980. Vol. 184. P. 185-206.
244. Leung L.Y., Bailhe T.A. Comparative pharmacology ketamine and its two principal metabolites, norketamine and (Z)-6-hydroxynorketamine // J. Med. Chem., 1986. Vol. 29. №11. P. 2396-2399.
245. Савчук С.А., Бродский Е.С., Формановский А.А., Ерофеев В.В., Бабанова Е.В., Чистяков В.В., Рабинович М.Л., Долина О.А., Руденко Б.А. Применение газовой хроматографии с селективным детектированием и хромато-масс-спектрометрии для идентификации метаболитов Кетамина и исследования процессов конъюгации кетамина и его метаболитов в организмах человека и крыс // Журнал Аналитической Химии, 1998. Т.53. №6. С 663-670.
246. Руденко Б.А., Савчук С.А., Бродский Е.С. Хроматографическое определение обезболивающих наркотических средств // Журнал Аналитической Химии, 1996. Т51. №2. С. 182-201.
247. Bolze S., Boulieu R. HPLC determination of ketamine, norketamine, and dehydronorketamine in plasma with a high-purity reversed-phase sorbent // Clin Chem., 1998. Vol.44. № 3. P. 560-564.
248. Yang Z., Weiya Z., Chengyun W. Application of novel sol-gel fullerene coating to determine the phthalic diesters in the dipping solution of plastics in water by solid-phase // Fenxi Huaxue. 2004, V. 32. №5, P.637-640.
249. Betts T. J. Selection of a trio of different selective gas chromatographic stationary phases, and use of retention ratios between phase pairs to indicate some solute structures: "MPMS" liquid crystal polysiloxane reassessed // Chromatographia. 2003. Vol.58. № 7/8. P. 459-463.
250. Карцова Л. А., Макаров А.А. Новые неподвижные фазы на основе фуллерена для газовой хроматографии // Журн. аналит. Химии, 2004. Т.58. №8. С. 812-818.
251. Tibirna C.M., Diouf P.N. Mixtures of tertiary amine functionalized azo-containing mesogens with acid-functionalized polymers // Polymer, 2008. Vol. 49. № 1. P. 241-253.

252. *Huang K.-P., Misra T.K., Wang J.R., Huang B.Y., Liu C.Y.* Novel stationary phase for complexation gas chromatography originating from ionic liquid and metallomesogen // *J.Chromatography A*, 2008. Vol. 1215. P. 177-184
253. *Chen J.L., Liu C.Y.* Separation of dialkyl sulfides by metallomesogenic stationary phases for complexation gas chromatography // *J. Chromatography A*, 2007. Vol. 1161. P. 269-274
254. *Yilmaz F., Atilla D., Ahsen V.* Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers // *Polyhedron*, 2004. Vol. 23. №11. P. 1931-1937.
255. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Журнал координационной химии*, 2002. Т.28, №.10. С. 783-800.
256. *Schmidt M., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, 1993. Vol. 14. P. 1347–1355.
257. *Rocha Santos T. A.P., Duarte A.C., Pereira J.A.* A gas chromatography quartz crystal microbalance for speciation of nitroaromatic compounds in landfill gas // *Talanta*, 2001. Vol. 54. P. 383-388.
258. *Mele G., Annese C., De Riccardis A., Fusco C., Palmisano L., Vasapollo G., D'Accolti L.* Turning lipophilic phthalocyanines/TiO<sub>2</sub> composites into efficient photocatalysts for the conversion of CO<sub>2</sub> into formic acid under UV–vis light irradiation // *Applied Catalysis A: General*, 2014. Vol.481. P. 169-172.
259. *Ezcurra M., Góngora J.M.G., Maguregui I., Alonso R.* Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper // *Forensic Science International*, 2010. Vol. 197. P. 1-20.
260. *Castaño-Álvarez M., Fernández-Abedul M.T., Costa-García A.* Miniaturised devices: electrochemical capillary electrophoresis microchips for clinical application // *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2007. Vol. 49. P. 827-872.
261. *Barrett G.C.* Chemistry and Biochemistry of the amino acids. – London.: Chapman and Hall, 1985. pp 684.
262. *Царев И.Н., Царев В.И., Катраков И.Б.* Практическая газовая хроматография - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 156 с.

263. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмановский В. И., Каламбет Ю. А. Практическая газовая и жидкостная хроматография. —СПб.: Изд-во С.-Петербург ун-та, 1998. 612 с.
264. Thurman E.V., Mills M.S. Solid-Phase extraction. Principles and Practice. NY: Wiley, 1998. 123 p.
265. Хроматографический анализ окружающей среды: Пер. с англ. / Под ред. В.Г. Березкина. —М.:Химия. 1979. 608 с.
266. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. — Л.: Химия, 1987. 307 с.
267. Amagase H. Antioxidants in Goji Berry Juice (*Lycium barbarum*) and Effects of Processing Steps // Processing and Impact on Antioxidants in Beverages, 2014. P.155-163
268. Yang X., Zhang H., Liu Y., Wang J., Zhang Y.C., Dong A.J., Zhao H.T., Sun C.H., Cui J. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS // Food Chemistry, 2011. Vol. 127. P. 855-865.
269. Cerdán-Calero M., Izquierdo L., Sentandreu E. Valencia Late orange juice preserved by pulp reduction and high pressure homogenization: Sensory quality and gas chromatography–mass spectrometry analysis of volatiles // Food Science and Technology, 2013. Vol. 51. P. 476-483.
270. Meret M., Brat P., Mertz C., Lebrun M., Gunata Z. Contribution to aroma potential of Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) // Food Research Int., 2011. Vol. 44 . P. 54-60.
271. Cicco N., Lanorte M. T., Paraggio M., Viggiano M., Lattanzio V. A reproducible, rapid and inexpensive Folin–Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts // Microchemical J., 2009. Vol. 91. P. 107-110.
272. Pyke A., Sliwiok J. Chromatographic separation of tocopherols // J. Chromatogr., 2001. Vol. 935. P. 71–73.

273. *Мухеева Е.В., Анисимова Л.С.* Физико-химические методы определения витамина Е в различных объектах // Заводская лаборатория, 2005. Т. 71. № 2. С. 3–7.
274. *Cook L.W., Zach F.W., Fleeker J.R.* Steam distillation and gas-liquid-chromatographic determination of triallate and diallate in milk and plant-tissue // J. Assoc. Anal. Chem., 1982. Vol.65. P. 215-217.
275. *Ball G.F.M.* Handbook of food analysis. NY: Marcel Dekker, 1996. 318 p.
276. *Chu B.S., Baharin B.S., Che Y.B. Man E. A.* Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: Equilibrium of batch adsorption // J. Food Engineering, 2004. Vol. 62. P. 97–101.
277. *Bruni R., Medici A., Guerrini A. et al* Tocopherol, fatty acids and sterol distributions in wild Ecuadorian *Theobroma subincanum* (Sterculiaceae) seeds // J. Food Chemistry, 2002. Vol. 77. P. 337–340.
278. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ, 2012. 54 с.
279. *Bazylak G., Maslowska J.* Helically Distorted Nickel(II) Complexes As Eluent Components In Enantiomeric Resolution Of Alkylamines By Reversed Phase High-Performance Liquid-Chromatography // *Analisis*. 1992. Vol. 20, №10. P. 611–617.
280. *Greene J.C., Donaldson R.M.* The role played by ion chromatography in the assessment of amines for 2-phase erosion-corrosion control // J. Chromatogr., 1993. Vol. 640. P. 303–308.
281. *Jurado-Sánchez B., Ballesteros E., Gallego M.* Comparison of several solid-phase extraction sorbents for continuous determination of amines in water by gas chromatography–mass spectrometry // *Talanta*, 2009. Vol. 79. №3. P. 613-620
282. *Wu Q., Shi H., Ma Y., Adams C., Eichholz T., Timmons T., Jiang H.* Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamine precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry // *Talanta*, 2015. Vol. 131. P. 736-741.
283. *Llop A., Borrull F., Pocurull E.* Pressurised hot water extraction followed by simultaneous derivatization and headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of aliphatic

- primary amines in sewage sludge // *Analytica Chimica Acta*, 2010. Vol. 665. № 2. P. 231-236.
284. *Feng W., Zhu Y., Ouyang G.-F.* Application of an Ultrasound-assisted Polymer Surfactant-enhanced Emulsification Microextraction for Determination of Aromatic Amines in Water Sample // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015. Vol. 43. №7. P. 957-963.
285. *Jensen A.A.* Phtalates in the environment, Nordfosk, Copenhagen. Den., 1976.
286. *Colborn T., Vom Saal V.S., Soto A.M.* Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans // *Environ. Health Perspect.*, 1994. Vol. 10. P. 257.
287. *Kawaguchi M., Okamoto Y., Fukushima T.* et al. Factor affecting the leaching of phtalate esters of the experimental tissue conditions // *Shika Zairyo.*, 2004. Vol. 23. №4. P. 273–278.
288. *Hiduchi A., Yoon B.O., Asano T.* et al. Separation of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation // *J. Membr. Sci.*, 2002. Vol. 198. P. 311-315.
289. *Yoon B.O., Koyanagi S., Asano T.* et al Removal of endocrine disruptors by selective sorption method using polymethylsiloxane membranes // *J. Membr. Sci.*, 2003. Vol. 213. P. 137-142.
290. *Бетхер В.Н., Кабина Е.А, Георгиади-Авдиенко К.А.* Парофазная экстракция органических веществ из водных сред// *Журнал аналитической химии*, 2007. Т. 62. №4. С. 342-349
291. *Eurachem/citac Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* // Editors S.L.R. Ellison (LGC, UK), M. Rosslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK). 2011. 120 p.
292. *Majchrzak D., Elmadfa I.* Phylloquinone (vitamin K1) content of commercially-available baby food products // *Food Chemistry*, 2001. Vol. 74. P. 275–280.
293. *Ostermeyer U., Schmidt T.* Determination of vitamin K in the edible part of fish by high-performance liquid chromatography // *European Food Research and Technology*, 2001. Vol. 212. P. 518–528.
294. *Pawliszyn J.* Theory of solid phase microextraction. New York: Wiley-VCH. 1997. pp. 43–96

295. *Reto M., Figueira M.E., Filipe H.M., Almeida C.M.* Analysis of vitamin K in green tea leaves and infusions by SPME–GC-FID // *Food Chemistry*, 2007. Vol. 100. P. 405–411.
296. *Purkait M.K., DasGupta S., De S.* Determination of design parameters for the cloud point extraction of congo red and eosin dyes using TX-100 // *Separation and Purification Tech.*, 2006. Vol.51. P. 137–142.
297. *Müller K., Seubert A.* Ultra trace determination of fluorobenzoic acids in tap and reservoir water using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*, 2012. V.1260. P. 9– 15.
298. *Kresinová Z., Muziká M., Olsovská J., Cajthamla T.* Biodegradation of chlorobenzoic acids by ligninolytic fungi.// *Talanta*, 2011. Vol.84. P. 1141–1147.
299. *Creaser C., Santos L.F., Lamarca D.G., New A., Wolff J.-C.* Biodegradation studies of 4-fluorobenzoic acid and 4-fluorocinnamic acid: an evaluation of membrane inlet mass spectrometry as an alternative to high performance liquid chromatography and ion chromatography // *Anal. Chim. Acta*, 2002. Vol.454. P. 137–145.

# ПРИЛОЖЕНИЕ



**ТОМСКНИПИНЕФТЬ**  
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

Открытое акционерное общество  
"Томский научно-исследовательский и  
проектный институт нефти и газа"  
634027, РФ, г. Томск, пр. Мира, 72  
ОГРН 1027000858170 ИНН 7021049088  
Факс: +7 (3822) 76 03 16, 70 11 92  
Email: [nipineft@nipineft.tomsk.ru](mailto:nipineft@nipineft.tomsk.ru)

УТВЕРЖДАЮ

Начальник департамента  
лабораторных исследований  
ОАО «ТомскНИПИНефть»,  
канд. геол.-мин. наук  
Парначёв С.В.

Дата "12" сентября 2015 г.

АКТ

использования результатов докторской диссертации  
Гавриленко Михаила Алексеевича

Комиссия в составе:

председатель зав. лаб., д-р геол.-мин. наук Гончаров И.В.  
члены комиссии: ученый секретарь, канд. техн. наук Чернов А.Г.  
вед. науч. сотр., канд. хим. наук Новикова Н.В.  
ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук Самойленко В.В.  
ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук Обласов Н.В.  
науч. сотр., канд. хим. наук Веклич М.А.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Концентрирование и разделение нуклеофильных веществ на сорбентах, модифицированных хелатными комплексами переходных металлов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, по специальностям 02.00.02 – аналитическая химия, 02.00.04 – физическая химия, использованы в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «Томского научно-исследовательского и проектного института нефти и газа» (ОАО «ТомскНИПИНефть») при разработке методик анализа микроколичеств органических веществ.

Использование указанных результатов позволяет сократить затраты на проведение аналитического процесса.

Председатель комиссии: Гончаров И.В. Гончаров И.В.

Члены комиссии: Чернов А.Г. Чернов А.Г.  
Новикова Н.В. Новикова Н.В.  
Самойленко В.В. Самойленко В.В.  
Обласов Н.В. Обласов Н.В.  
Веклич М.А. Веклич М.А.





**ТОМСКНИПИНЕФТЬ**  
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

Открытое акционерное общество  
"Томский научно-исследовательский и  
проектный институт нефти и газа"  
634027, РФ, г. Томск, пр. Мира, 72  
ОГРН 1027000858170 ИНН 7021049088  
Факс: +7 (3822) 76 03 16, 70 11 92  
Email: [nipineft@nipineft.tomsk.ru](mailto:nipineft@nipineft.tomsk.ru)

УТВЕРЖДАЮ

Начальник департамента  
лабораторных исследований  
ОАО «ТомскНИПИНефть»,  
канд. геол.-мин. наук  
Парначёв С.В.

Дата "12" апреля 2015 г.



Справка о внедрении

Комиссия в составе:

председатель зав. лаб., д-р геол.-мин. наук Гончаров И.В.  
члены комиссии: ученый секретарь, канд. техн. наук Чернов А.Г.  
вед. науч. сотр., канд. хим. наук Новикова Н.В.  
ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук Самойленко В.В.  
ст. науч. сотр., канд. геол.-мин. наук Обласов Н.В.  
науч. сотр., канд. хим. наук Веклич М.А.

Настоящим подтверждаем, что сорбенты на основе диэтилдитиокарбаматных комплексов никеля были использованы при анализе алкилбензолов. Полученные результаты обладают актуальностью, представляют практический интерес и были внедрены при газохроматографическом анализе ароматических углеводородов, в частности алкилбензолов.

Председатель комиссии: Гончаров И.В.

Члены комиссии: Чернов А.Г.

Новикова Н.В.

Самойленко В.В.

Обласов Н.В.

Веклич М.А.



**ООО «Компания СИАМ»**

634003, РФ, г. Томск, ул. Октябрьская, 10 а  
тел. (3822) 90 00 08, факс (3822) 65 21 54  
e-mail: siamoil@siamoil.ru  
ИНН 701 732 3122 КПП 701 701 001 ОГРН 113 701700 1846



УТВЕРЖДАЮ

Директор по НТР

*Кривогуз* Кривогуз А.Н.

Дата " 06 " 08 2013г.

АКТ

использования результатов  
диссертационной работы  
Гавриленко Михаила Алексеевича

Комиссия в составе:

Председатель Пугачев Е.В., начальник НТЦ

члены комиссии: Кох И.И., Перовский К.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Концентрирование и разделение нуклеофильных веществ на сорбентах, модифицированных хелатными комплексами переходных металлов» представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, использованы в деятельности аналитической лаборатории ООО «Компании СИАМ» при разработке технических предложений по анализу трассеров нефтяных месторождений.

Использование указанных результатов позволяет сократить затраты на проведение работ и улучшить эффективность аналитического процесса.

Председатель *[Signature]* Пугачев Е.В., начальник НТЦ

члены комиссии:

*[Signature]* Кох И.И.

*[Signature]* Перовский К.В.





**ООО «Компания СИАМ»**

634003, РФ, г. Томск, ул. Октябрьская, 10 а  
тел. (3822) 90 00 08, факс (3822) 65 21 54  
e-mail: siamoil@siamoil.ru  
ИНН 701 732 3122 КПП 701 701 001 ОГРН 113 701700 1846



УТВЕРЖДАЮ

Директор по НТР

Кривогуз А.Н.

Дата "06" "08" 2013г.

Справка о внедрении

Комиссия в составе:

Председатель Пугачев Е.В., начальник НТЦ

члены комиссии: Кох И.И., Перовский К.В.

Настоящим подтверждаем, что сорбенты на основе силикагеля, модифицированного фталоцианинами металлов были использованы при анализе трассеров нефтяных месторождений. Полученные результаты обладают актуальностью, представляют практический интерес и были внедрены в аналитической лаборатории при сорбционном концентрировании фторбензойных кислот.

Председатель \_\_\_\_\_ Пугачев Е.В., начальник НТЦ

члены комиссии:

\_\_\_\_\_ Кох И.И.

\_\_\_\_\_ Перовский К.В.

