

На правах рукописи



Макарычева Александра Игоревна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА
С ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
И АЗОТ-, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Слизов Юрий Геннадьевич

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», научно-исследовательская часть, старший научный сотрудник

Онучак Людмила Артемовна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», кафедра физической химии и хроматографии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится 24 декабря 2018 года в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, ауд. 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/MakarychevaAI24122018.html>

Автореферат разослан « _____ » ноября 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кузнецова
Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Метод газовой хроматографии, благодаря своим уникальным возможностям варьирования диапазона концентраций и классов определяемых компонентов, успешно и широко применяется для аналитического разделения смесей природного и техногенного происхождения. Современное разнообразие задач, стоящих перед газовой хроматографией, требует широкого набора сорбционных материалов, поэтому по-прежнему актуальной является проблема целенаправленного создания сорбентов с улучшенными структурно-сорбционными и аналитическими характеристиками для разделения сложных органических смесей различного состава. Для решения такого рода проблем популярным подходом остаются разнообразные варианты модифицирования поверхности уже известных хроматографических материалов, обеспечивающие возможность управления скоростью и порядком элюирования разделяемой смеси, что позволяет создавать сорбенты с заданным комплексом свойств для решения конкретных аналитических задач.

Несмотря на современные достижения в области создания капиллярных колонок, в практике газовой хроматографии с использованием наполненных колонок и сорбционного концентрирования важное место продолжают занимать адсорбенты. В связи с меньшим ассортиментом адсорбционных материалов по сравнению с числом неподвижных жидких фаз, актуальной задачей остается целенаправленное регулирование их сорбционных и селективных свойств. Наряду с методами химической прививки новых функциональных групп, одним из эффективных и технологически несложных способов модифицирования поверхности является адсорбционное закрепление модификатора, молекулы которого прочно удерживаются на носителе благодаря взаимодействиям с его функциональными группами. Модифицирование твердых сорбентов комплексными соединениями переходных металлов, способными к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с сорбатами и обеспечивающими оптимальные для эффективного и селективного разделения термодинамические характеристики адсорбции, является весьма перспективным направлением.

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного состояния исследований сорбционных материалов (Глава 1) показывает, что в настоящее время публикуются работы, посвященные созданию хелатных сорбционных слоев и хелатсодержащих неподвижных фаз, использованию хелатов металлов для решения задач пробоподготовки и аналитической хроматографии. При этом отечественные исследования вносят значительный вклад в понимание теории поверхностных взаимодействий в хроматографии и сорбции на поверхности, содержащей комплексные соединения металлов. Несмотря на несомненные успехи, достигнутые в этом направлении и отраженные в научной литературе, для ряда аналитических задач отсутствует обоснование методик выбора сорбционных материалов и подбор сорбентов во многом носит субъективный характер.

Последние десятилетия большое внимание уделяется модифицированию неподвижных фаз и сорбентов β -дикарбонильными соединениями (W. Wasiak, I. Rykowska, S. Harvey), краун-эфирами, циклодекстринами и их производными (Л. А. Онучак, Ю. Г. Кураева, P. Bielecki). В литературе отсутствуют работы, посвященные применению в качестве модификаторов для хроматографических материалов комплексных соединений 3d-металлов с азот- и кислородсодержащими

бидентатными органическими лигандами, такими как 8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол и др. Актуальными представляются исследования химической природы поверхности таких модифицированных сорбентов, их морфологии и связанных с этим сорбционных и хроматографических свойств, а также влияния на вышеперечисленные свойства типа и строения хелатного комплекса и природы металла-комплексообразователя.

Цель работы заключалась в установлении факторов, позволяющих регулировать хроматографические, сорбционные свойства и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений для материалов на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и бигуанидными комплексными соединениями кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II).

Для достижения поставленной решались следующие **задачи**:

1. Создать газохроматографические материалы на основе Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного синтезированными 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и N¹-замещенными бигуанидными комплексами Со(II, III), Ni(II) и Cu(II).

2. Определить влияние хелатных модификаторов на термическую устойчивость, химический состав, кислотно-основное состояние поверхности и пористую структуру хроматографических материалов.

3. Установить закономерности изменения хроматографических свойств, полярности, селективности, термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на силохромах в зависимости от строения комплексного соединения-модификатора.

4. Оценить возможности практического применения полученных материалов в аналитической газо-адсорбционной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования летучих органических соединений.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование и сравнительная характеристика кислотно-основного состояния поверхности, площади удельной поверхности и пористости, хроматографической полярности и селективности новых материалов на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) с семью различными кислород- и азотсодержащими бидентатными органическими лигандами (8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, N¹-диметилбигуанид, N¹-изобутилбигуанид, N¹-морфолинилбигуанид, N¹-н-пропилбигуанид).

Впервые определены термодинамические характеристики адсорбции 23-х органических соединений различных классов (н-алканов, галогеналканов, гептена-1, нитропропана, аренов, кетонов и спиртов) на Силохроме С-80, модифицированном комплексными соединениями Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) с кислород- и азотсодержащими бидентатными органическими лигандами.

Впервые экспериментально установлено, что на хроматографические характеристики материалов (времена удерживания, термодинамические параметры адсорбции соединений, полярность, селективность и др.) оказывает влияние природа металла-комплексообразователя в ряду С-80 + М(Охн)₂, в то время как для силохромов, модифицированных хелатами с более объемными 2-фенилазо-1-нафтольными

лигандами определяющее влияние оказывает пространственное строение модификатора, а в ряду плоских бигуанидных комплексов – объемом N¹-заместителей в структуре лигандов.

Для новых хелатсодержащих материалов впервые определены сорбционные характеристики (объем до проскока, объем удерживания, сорбционная емкость), свидетельствующие о возможности эффективного использования полученных модифицированных силохромов для сорбционного концентрирования летучих органических соединений из водных объектов.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что ее результаты дополняют научные знания о влиянии состава и структуры комплексных соединений-модификаторов на хроматографические и сорбционные свойства хелатсодержащих материалов и способствуют развитию теоретического подхода к выбору модификаторов для получения хроматографических сорбентов с прогнозируемыми значениями полярности и селективности.

Практическая значимость работы. Созданные сорбенты могут быть использованы для решения задач селективного разделения смесей легкокипящих насыщенных и ненасыщенных углеводородов состава C₁–C₄, многокомпонентных смесей ароматических и полиароматических углеводородов и карбонильных соединений методом газо-адсорбционной хроматографии, а также для сорбционного концентрирования органических соединений из водных объектов методом динамической газовой экстракции.

Методология и методы диссертационного исследования. В рамках диссертационной работы проведен систематический анализ современного состояния проблемы выявления зависимости свойств хелатсодержащих сорбционных материалов от строения модифицирующего агента. Применен теоретический подход в исследовании, в частности, при расчете термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на основе экспериментальных хроматографических данных. Реализован комплексный подход в экспериментальном исследовании физико-химических свойств новых хелатсодержащих хроматографических материалов с применением современных методов анализа: термогравиметрического анализа, энергодисперсионного микроанализа и растровой электронной микроскопии поверхности, ИК-, КР-спектроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, элементного анализа, адсорбционной порометрии, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II) и Cu(II) позволяет закрепить на его поверхности два новых типа основных центров, активных в процессах сорбции соединений из газовой фазы.

2. Взаимосвязь хроматографической полярности, селективности и термодинамических характеристик адсорбции органических соединений с составом и строением N- и O-содержащих хелатных модификаторов.

3. Влияние хелатных модификаторов Силохрома С-80 на процессы аналитического газохроматографического разделения органических соединений и динамической газовой экстракции ЛОС.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев – 2014» (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийской с международным участием конференции «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017).

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 4.9607.2017/8.9 «Комплексное исследование процессов получения, структурных характеристик и функциональных свойств новых сорбционных и оптически активных неорганических, органических и органонеорганических веществ и материалов», 01.01.2017–31.12.2019, руководитель – Ю. Г. Слизов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), результатов и их обсуждения (Главы 3–6), заключения, списка использованной литературы (186 наименований) и четырех приложений. Материалы диссертации изложены на 185 страницах и содержат 78 рисунков, 35 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимы на защиту.

Первая глава посвящена рассмотрению типов и свойств существующих кремнеземных хроматографических материалов, а также способов их модифицирования. Представлен обзор исследований в области получения металлсодержащих сорбентов, отмечена перспективность использования хелатов переходных металлов с азот- и кислородсодержащими лигандами для целей аналитической газовой хроматографии, приведены основные характеристики комплексных соединений-модификаторов, предложенных в работе. Обозначены проблемы выбора сорбционных материалов для газовой экстракции и сорбционного концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) в процессе пробоподготовки различных аналитических объектов.

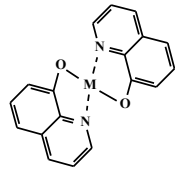
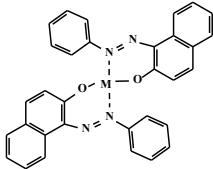
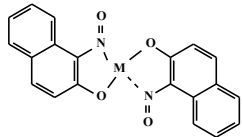
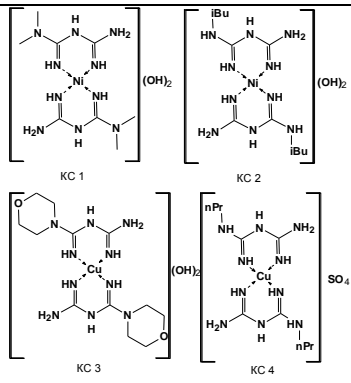
Вторая глава включает описание методической части работы: приготовления сорбентов, исследования их структуры и свойств.

Объекты исследования

Для создания хелатсодержащих хроматографических материалов в качестве носителя использовали силикагель марки Силохром С-80. На основе солей переходных металлов и соответствующих лигандов синтезированы модификаторы: 8-оксихинолинаты, 2-нирозо-1-нафтолаты, 1-фенилазо-2-нафтолаты Co(II, III), Ni(II) и

Cu(II), а также ряд комплексных соединений с бигуанидными лигандами предоставлен сотрудниками Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Комплексы металлов на поверхность Силохрома С-80 наносили из раствора методом постепенного испарения растворителя в количестве 4 % от массы твердого носителя. Перечень приготовленных сорбентов и их обозначения приведены в **табл.1**.

Таблица 1 – Модифицированные хроматографические сорбенты и их условные обозначения

Обозначение сорбента	Комплексное соединение-модификатор	
0 С-80	-	-
1 С-80 + Co(Oxh) ₂	8-оксихинолилат кобальта(II)	
2 С-80 + Ni(Oxh) ₂	8-оксихинолилат никеля(II)	
3 С-80 + Cu(Oxh) ₂	8-оксихинолилат меди(II)	
4 С-80 + Co(SudanI) ₂	1-фенилазо-2-нафтолат кобальта(II)	
5 С-80 + Ni(SudanI) ₂	1-фенилазо-2-нафтолат никеля(II)	
6 С-80 + Cu(SudanI) ₂	1-фенилазо-2-нафтолат меди(II)	
7 С-80 + Co(2-nqo) ₃	2-нитрозо-1-нафтолат кобальта(III)	
8 С-80 + Ni(2-nqo) ₂	2-нитрозо-1-нафтолат никеля(II)	
9 С-80 + Cu(2-nqo) ₂	2-нитрозо-1-нафтолат меди(II)	
10 С-80 + КС 1	N ¹ -диметилбигуанид никеля(II)	
11 С-80 + КС 2	N ¹ -изобутилбигуанид никеля(II)	
12 С-80 + КС 3	N ¹ -морфолинилбигуанид меди(II)	
13 С-80 + КС 4	N ¹ -н-пропилбигуанид меди(II)	

Методы исследования

Синтезированные комплексные соединения и модифицированные сорбенты были изучены методами ИК- и КР-спектроскопии с использованием спектрометров «Cary 600» (Agilent Technologies) и «Senterra» (Bruker) соответственно.

Термическая устойчивость комплексов металлов, определяющая диапазон рабочих температур модифицированных ими сорбентов, изучена методом термогравиметрического анализа на приборе «Netzsch STA 449C» в интервале температур 25°–600 °С (900 °С) со скоростью нагрева 10 °/мин в воздушной, а также инертной атмосферах.

Поверхность исходного и хелатсодержащих сорбентов, а также их элементный состав исследованы методами растровой электронной микроскопии на приборе «Hitaci TM 3000» с приставкой для энергодисперсионного микроанализа «QUANTAX 70», рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) «Surface Nano Analysis GmbH», рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре «XRF-1800» (Shimadzu), а также на HCNS- анализаторе «Euro EA-3000» (Eurovector).

Определение площади удельной поверхности ($S_{уд}$) сорбентов проводили на основе данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «TriStar 3020» (Micrometrics). Для расчета $S_{уд}$ использовали многоточечный метод БЭТ, оценка параметров пористой структуры проведена программным методом ВЖН.

Кислотно-основные центры поверхности модифицированных силикагелей исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов ($CDCl_3$, CO) на Фурье-спектрометре «Shimadzu 8300». Дейтерохлороформ адсорбировали при комнатной температуре и давлении 6,5 Торр, адсорбцию CO проводили при температуре жидкого азота в интервале давлений 0,1–10 Торр. Разностные ИК-спектры адсорбированных молекул-зондов разлагали на гауссовы компоненты, на основе интегральной интенсивности которых определяли концентрацию кислотных и основных центров, а также оценивали силу основных центров в единицах сродства к протону (РА).

Изучение хроматографических свойств модифицированных сорбентов проводили на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором с использованием металлических насадочных колонок 1 м × 3 мм, газ-носитель – гелий.

Возможность применения полученных хелатсодержащих материалов для сорбционного концентрирования была оценена методом динамической газовой экстракции ЛОС из водных объектов. Сорбентами заполняли стальные трубки для концентрирования 90 мм × 5 мм (Markes International). Извлечение и концентрирование ЛОС из образцов снеготалой воды на предложенных хелатсодержащих материалах проводили газоэкстракционным методом с использованием системы замкнутого цикла с последующей термической десорбцией «Unity 2» (Markes International) и ГХ/МС анализом «GC System 7890 / VL MSD 5975C» (Agilent Technologies).

Третья глава посвящена исследованию физико-химических свойств Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов.

Хелаты металлов и модифицированные ими сорбенты изучены методами ИК- и КР-спектроскопии. В ИК-спектрах образцов присутствуют полосы, отвечающие колебаниям связей лигандов. В КР-спектрах 8-оксихинолинов, 1-фенилазо-2-нафтолатов и 2-нитрозо-1-нафтолатов Со(II, III), Ni(II) и Cu(II) наблюдаются полосы поглощения в области 500–200 $см^{-1}$, где проявляются валентные и деформационные колебания связей М–О, М→N, отсутствующие в спектрах исходных лигандов и сохраняющиеся после нанесения модификатора на поверхность силохрома.

Результаты исследования элементного состава сорбентов, модифицированных 8-оксихинолиновыми металлами, методами РФА и HCNS-элементного анализа (**табл. 2**) указывают на удовлетворительное соответствие количественного содержания

элементов модификатора расчетным значениям. Некоторый избыток азота и углерода по отношению к металлу-комплексобразователю может быть связан с дополнительной координацией протонированной молекулы 8-оксихинолина $M(Oxh)_2HOxh$ в результате синтеза комплексов при pH 3–6.

Таблица 2 – Элементный состав сорбентов до и после модифицирования 8-оксихинолинами, масс. %

Сорбент	Найдено (вычислено)				
	Металл* (Co / Ni / Cu), %	C, %	H, %	O, %	N, %
C-80	-	0,48	-	0,41	0,32
C-80 + Co(Oxh) ₂	0,63 (0,68)	3,05 (2,49)	0,002 (0,001)	0,63 (0,37)	0,67 (0,32)
C-80 + Ni(Oxh) ₂	0,74 (0,68)	3,18 (2,49)	0,002 (0,001)	0,66 (0,37)	0,54 (0,32)
C-80 + Cu(Oxh) ₂	0,72 (0,72)	3,07 (2,46)	0,001(0,001)	0,74 (0,36)	0,48 (0,32)

* по данным РФА, остальное – по данным HCNS-элементного анализа

Данные РФЭС силовых спектров, модифицированных 8-оксихинолинами металлов, приведены на **рис. 1**. Спектр C-80 + Ni(Oxh)₂ характерен для состояния Ni²⁺ в исследуемом образце. РФЭ спектр образца C-80 + Co(Oxh)₂ характеризуется наличием узкого пика Co2p_{3/2} в области 781,2 эВ со спин-орбитальным расщеплением 15,8 эВ и shake-up сателлита, отстоящего на 5 эВ, что можно отнести к Co²⁺. Второй узкий пик в области 780,5 эВ со спин-орбитальным расщеплением 15,0 эВ характерен для состояния Co³⁺. Что связано со склонностью кобальта при комплексообразовании с 8-оксихинолином находиться в октаэдрическом окружении, соответствующем Co(III), в котором соседние структуры Co(Oxh)₂ связаны в полимерные цепочки через кислород. В спектре Cu2p образца C-80 + Cu(Oxh)₂ присутствуют РФЭ пики с энергией 934,6 эВ и 954,4 эВ, а также характерные shake-up сателлиты (939,2, 943,1 и 962,6 эВ), которые соответствуют меди в состоянии Cu²⁺. Пики Cu2p (932,7, 952,6 эВ) относятся к меди в состоянии Cu¹⁺, что связано с изменением исходного состояния Cu(II) в составе комплексных соединений под действием рентгеновского излучения.

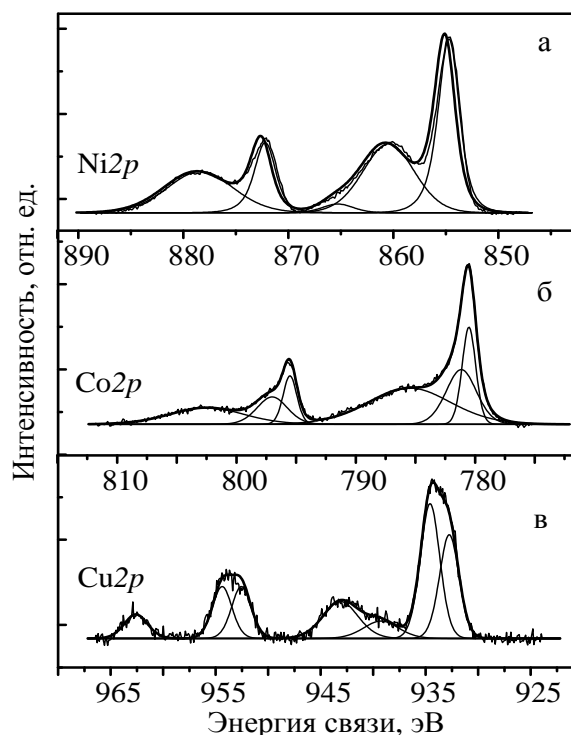


Рисунок 1 – РФЭ спектры
а – Ni2p образца C-80 + Ni(Oxh)₂,
б – Co2p образца C-80 + Co(Oxh)₂,
в – Cu2p образца C-80 + Cu(Oxh)₂

Результаты исследования пористой структуры хелатсодержащих сорбентов по данным низкотемпературной адсорбции азота показывают, что модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями металлов приводит к уменьшению $S_{уд}$ исходного сорбента, а также средних диаметров (d) и суммарных объемов пор (V_{Σ}), что, вероятно, связано с удерживанием комплексов краями крупных пор (рис. 2, табл. 3). Предложенные хелатные модификаторы позволяют получить термостабильные в условиях газо-адсорбционной хроматографии материалы (табл. 3).

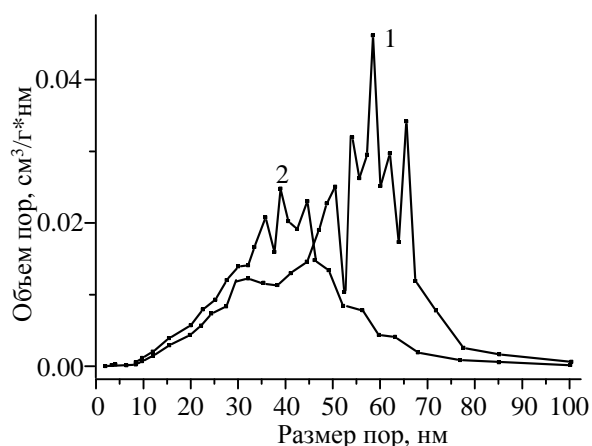


Рисунок 2 – Кривые распределения пор по размерам для исходного Силохрома С-80 (1) и С-80 + Co(Oxh)₂ (2)

Таблица 3 – Характеристики поверхности и пористой структуры Силохрома С-80 и сорбентов на его основе и их максимальные рабочие температуры

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г*	V_{Σ} , см ³ /г**	d , нм**	T_{max} , °С***
С-80	84	0,8	42,2	-
С-80 + Co(Oxh) ₂	77	0,7	33,8	350
С-80 + Ni(Oxh) ₂	62	0,5	36,5	350
С-80 + Cu(Oxh) ₂	73	0,5	35,9	370
С-80 + Co(SudanI) ₂	67	0,6	37,8	200
С-80 + Ni(SudanI) ₂	52	0,5	36,5	240
С-80 + Cu(SudanI) ₂	55	0,5	35,1	230
С-80 + Co(2- <i>nqo</i>) ₃	72	0,8	38,9	250
С-80 + Ni(2- <i>nqo</i>) ₂	72	0,7	36,4	170
С-80 + Cu(2- <i>nqo</i>) ₂	65	0,7	34,1	170
С-80 + КС 1	74	0,6	32,3	250
С-80 + КС 2	67	0,5	35,5	260
С-80 + КС 3	63	0,5	35,6	190
С-80 + КС 4	62	0,6	33,9	230

* По методу БЭТ.
 ** По методу ВЖН.
 *** По данным термического анализа.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния 8-оксихинолинов Co(II), Ni(II) и Cu(II) на кислотно-основное состояние поверхности модифицированного ими Силохрома С-80.

Данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО указывают на то, что концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) на поверхности материалов возрастает в ряду: С-80 + Cu(Oxh)₂ < С-80 + Co(Oxh)₂ < С-80 + Ni(Oxh)₂ (табл. 4). После модифицирования 8-оксихинолинов металлов число свободных силанольных

групп на поверхности силохрома существенно снижается (**табл. 4**), что свидетельствует об их взаимодействии с модификаторами.

Таблица 4 – Кислотные центры исходного и модифицированных силохромов

Образец	Число свободных SiOH групп, мкмоль/г	Характеристика ЛКЦ	
		ν , см ⁻¹	C, мкмоль/г
C-80	93	-	-
C-80+Co(Oxh) ₂	32	2162	52
C-80+Ni(Oxh) ₂	50	2172	65
C-80+Cu(Oxh) ₂	65	2110	45

Для ИК-спектроскопического исследования основных центров поверхности модифицированных материалов в качестве молекулы-зонда использовали дейтерированный хлороформ (**рис. 3**).

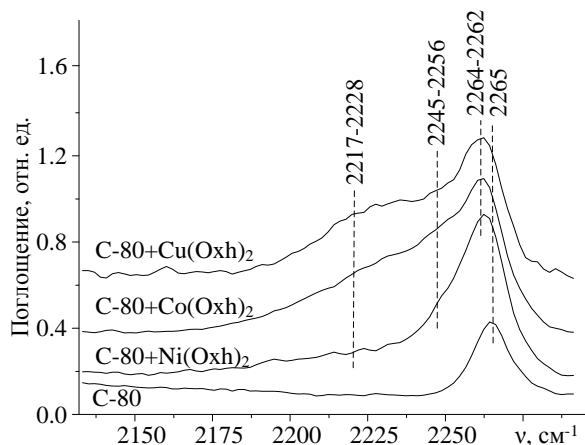


Рисунок 3 – Разностные ИК-спектры CDCl₃, адсорбированного на исходном и модифицированных силохромах

Осн. ц. 2 (РА 805–858 кДж/моль) связано с атомами кислорода 8-оксихинолинов металлов. Сила Осн. ц. 3 (РА 898–915 кДж/моль) близка к основности азотсодержащих оснований, что указывает на взаимодействие дейтерохлороформа с N-атомами модификаторов; суммарное количество протонакцепторных центров в результате модифицирования возрастает в 5–8 раз (**табл. 5**). Кроме того, количество центров существенно превосходит расчетное количество атомов азота и кислорода (230 мкмоль/г) и фактическое их содержание по данным элементного анализа (**табл. 2**) на модифицированных

8-оксихинолинатами силохромах. Это, вероятно, может означать, что заметная часть электронной плотности лигандов передается на поверхность силохрома и тем самым модифицируется не только центр закрепления комплекса, но и область поверхности носителя в окружении этого центра.

В пятой главе рассмотрено влияние комплексных соединений-модификаторов различного состава и строения на хроматографическую полярность, селективные свойства и термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на хелатсодержащем Силохроме С-80.

Значения индексов Ковача и факторов полярности Роршнайдера (Мак-Рейнольдса) (**табл. 6**) для силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и бигуанидными комплексами кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II), указывают на снижение полярности

хелатсодержащих сорбентов по сравнению с исходным Силохромом С-80 в отношении всех тестовых соединений.

Таблица 5 – Концентрация и сила основных центров Силохрома С-80 и хелатсодержащих сорбентов на его основе

Образец	Осн. ц. 1 2265 – 2262 см ⁻¹		Осн. ц. 2 2245 – 2256 см ⁻¹		Осн. ц. 3 2217 – 2228 см ⁻¹		Σ С _{Осн.ц.} , МКМОЛЬ/Г
	С, МКМОЛЬ/Г	РА, кДж/МОЛЬ	С, МКМОЛЬ/Г	РА, кДж/МОЛЬ	С, МКМОЛЬ/Г	РА, кДж/МОЛЬ	
С-80	450	< 660	-	-	-	-	450
С-80 + Со(Охн) ₂	870	777	1870	829	857	906	3597
С-80 + Ni(Охн) ₂	1230	661	1451	805	915	898	3596
С-80 + Cu(Охн) ₂	823	733	1247	858	383	915	2453

Таблица 6 – Индексы Ковача (I) и константы Роршнайдера (x, y, z, u, s) на исходном и модифицированных силохромах, 150 °С *

Сорбент	Бензол		Этанол		Бутанон-2		1-Нитро-пропан**		Пиридин	
	I	x	I	y	I	z	I	u	I	s
С-80	706	1,4	1005	7,1	1207	7,3	1111	7,5	1544	10,0
С-80 + Со(Охн) ₂	697	1,4	805	5,1	858	3,8	980	6,8	1223	6,8
С-80 + Ni(Охн) ₂	635	0,7	745	4,5	791	3,1	895	6,3	1181	6,3
С-80 + Cu(Охн) ₂	677	1,1	651	3,5	1196	7,2	1031	6,7	1386	8,4
С-80 + Со(SudanI) ₂	625	0,6	701	4,0	841	3,6	870	5,1	-	-
С-80 + Ni(SudanI) ₂	683	1,2	875	5,8	1084	6,1	1010	6,5	1380	8,3
С-80 + Cu(SudanI) ₂	639	0,8	745	4,5	946	4,7	910	5,5	1237	6,9
С-80 + Со(2-нqо) ₃	675	1,1	874	5,8	1051	5,7	996	6,4	1400	8,5
С-80 + Ni(2-нqо) ₂	685	1,2	-	-	996	5,2	948	5,9	1272	7,2
С-80 + Cu(2-нqо) ₂	655	0,9	882	5,9	1036	5,6	891	6,2	-	-
С-80 + КС 1	668	1,1	809	5,1	1015	5,4	993	6,3	1354	8,1
С-80 + КС 2	661	1,0	848	5,5	931	4,6	1083	7,2	1280	7,3
С-80 + КС 3	674	1,1	954	6,6	1153	6,8	1058	7,0	1313	7,6
С-80 + КС 4	679	1,2	751	5,5	1024	5,5	1003	6,4	1219	6,7

* Отсутствие данных для некоторых сорбентов связано с невозможностью элюирования тестового соединения при данных условиях.
** Вещество системы Мак-Рейнольдса.

При этом наименее значительно после модифицирования изменяется способность сорбентов к π-комплексообразованию с молекулами аналитов (на что указывают незначительное снижение I для бензола и x); наиболее резко снижается удерживание пиридина, элюирование которого на исходном Силохроме С-80 крайне затруднительно. Присутствие хелатных модификаторов на поверхности силохрома приводит к снижению способности сорбентов к образованию водородных связей и к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами сорбатов (y, z снижаются на 42–

99 %). Максимальное снижение I для полярных соединений (спирты, кетоны, нитросоединения) наблюдается для силохромов, содержащих на поверхности 8-оксихинолинаты и 1-фенилазо-2-нафтолаты металлов.

Химия поверхности сорбентов оказывает влияние на термодинамические характеристики адсорбции аналитов в условиях газовой хроматографии. В диссертационной работе проведено сравнение величин констант Генри адсорбции для ряда тестовых соединений различной природы на модифицированных сорбентах (пример в табл. 7). Для кислородсодержащих 8-оксихинолинатов и 1-фенилазо-2-нафтолатов наблюдается незначительное снижение $K_{1,C}$ спиртов по сравнению с адсорбцией на немодифицированном Силохроме С-80, что связано с участием кислорода в составе лигандов в процессах образования Н-связей с молекулами гидроксильных соединений. 2-Нитрозо-1-нафтолаты характеризуются значительно отличающимся по свойствам кислородом нитрозо-групп с наиболее доступными неподеленными электронными парами, что приводит к сильному удерживанию полярных молекул спиртов, элюирование которых затруднено при температурах ниже 200 °С. Отсутствие кислородных центров в составе бигуанидных комплексов (КС 1) в сочетании с их плоским строением, обеспечивающем более полное экранирование поверхности носителя, отражается в значительном снижении $K_{1,C}$ спиртов. Наибольшее сродство к представителям гомологического ряда аренов среди модифицированных силохромов проявляют материалы, содержащие 8-оксихинолинаты металлов (максимальные значения $K_{1,C}$ наблюдаются на С-80 + Ni(Oxh)₂, характеризующимся наибольшим содержанием льюисовских кислотных центров, доступных для межмолекулярных взаимодействий с ароматическими соединениями).

Таблица 7 – Константы Генри ($K_{1,C}$) адсорбционного равновесия тестовых соединений на хелатсодержащих сорбентах, 150 °С

Тестовое соединение	$K_{1,C}, \text{см}^3/\text{м}^2$				
	С-80	С-80 + Ni(Oxh) ₂	С-80 + Ni(SudanI) ₂	С-80 + Ni(2-nqo) ₂	С-80 + КС 1
Этанол	0,17	0,16	0,16	*	0,10
Бензол	0,04	0,08	0,05	0,05	0,04
Бутанон-2	0,53	0,22	0,69	0,34	0,33
1-Нитропропан	0,32	0,45	0,34	0,28	0,29

* Элюирование затруднено при данных условиях.

Полученные на основе графических зависимостей логарифмов констант Генри от обратной температуры термодинамические характеристики адсорбции (табл. 8) указывают на повышение сорбционного потенциала модифицированных сорбентов, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов (на 3–25 кДж/моль). Максимальное увеличение $\bar{q}_{aif,1}$ наблюдается для С-80 + Ni(Oxh)₂, характеризующегося доступными основными центрами. Сорбционный потенциал Силохрома С-80, модифицированного объемным N¹-изобутилбигуанидным комплексом никеля(II), напротив, снижается в результате модифицирования благодаря более полному экранированию поверхности носителя. Изменения абсолютных величин энтропии адсорбции на силохромах, модифицированных хелатами металлов выше, чем на исходном Силохроме С-80, что

указывает на снижение подвижности молекул адсорбатов на модифицированной поверхности. Наиболее выраженная локализация адсорбции наблюдается для 1-нитропропана, гептена-1 и ароматических углеводородов на C-80 + Ni(Oxh)₂. Для силохрома с нанесенным КС 2 характерно снижение абсолютных величин $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ спиртов и нитросоединений в связи с меньшей активностью сорбента в процессах образования водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействиях. В нитрозосоединениях в связи с перераспределением электронной плотности на кислород, азот характеризуется частично положительным зарядом, что ослабляет его взаимодействие с металлом в составе таких комплексов и, вероятно, делает металлический центр более доступным для межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами. Согласно данным **табл. 8**, наблюдается особенно значительное возрастание значений $|\Delta\bar{S}_{1,C}^0|$ пиридина, способного к донорно-акцепторным взаимодействиям с металлическими центрами, на C-80 + Ni(nqo)₂. Также наблюдается и локализация адсорбции кетонов, максимально – на силохроме, модифицированном нитрозо-комплексами.

Таблица 8 – Дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и изменения энтропии адсорбции $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ тестовых соединений на исходном Силохроме C-80 и силохромах, модифицированных комплексными соединениями никеля(II)

Адсорбат	$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль					$-\Delta\bar{S}_{1,C}^0$, Дж/(моль К)				
	C-80	C80 + Ni(Oxh) ₂	C 80 + Ni(SudanD) ₂	C80 + Ni(nqo) ₂	C80 + КС 2	C-80	C80 + Ni(Oxh) ₂	C 80 + Ni(SudanD) ₂	C80 + Ni(nqo) ₂	C80 + КС 2
1 н-Гексан	33	49	43	42	40	118	149	133	132	129
2 н-Гептан	37	55	44	45	39	121	156	135	134	122
3 н-Октан	40	57	47	45	44	124	162	137	139	130
4 1-Нитропропан	54	71	51	56	50	146	183	138	152	132
5 Гептен-1	41	56	40	40	40	129	158	126	125	124
6 Бензол	40	45	48	39	39	128	136	144	127	124
7 Толуол	43	53	46	44	43	131	148	133	132	128
8 о-Ксилол	47	64	48	41	48	135	167	134	118	133
9 Мезитилен	53	68	52	49	57	145	172	138	133	151
10 Пиридин	73	79	59	88	52	173	186	142	207	125
11 Ацетон	61	68	55	91	59	161	183	147	238	163
12 Бутанон-2	62	61	64	75	88	159	164	162	193	225
13 Этанол	53	59	56	-	43	149	162	156	-	124
14 Пропанол-1	56	61	60	-	39	150	163	160	-	112

Значения коэффициентов селективности (рассчитаны как отношение приведенных времен удерживания соседних гомологов) для силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, указывают на увеличение интервалов элюирования соединений в пределах гомологических рядов алканов, ароматических углеводородов и спиртов (элюируются с наибольшим интервалом на

Таблица 9 – Коэффициенты селективности (σ_r) исходного и модифицированных 8-оксихинолинатами силихромов, 150 °С

Соединение	σ_r			
	С-80	С-80 + Co(Oxh) ₂	С-80 + Ni(Oxh) ₂	С-80 + Cu(Oxh) ₂
н-Гептан	1,71	1,78	2,05	2,51
н-Октан	2,48	2,00	1,97	1,98
н-Нонан	1,08	1,92	1,96	1,84
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	1,86	1,84	2,22	2,09
о-Ксилол	2,14	2,78	2,27	2,13
Псевдокумол	2,01	1,89	2,19	2,3
Мезитилен	1,68	1,60	1,99	1,70
Ацетон	1,00	1,00	1,00	1,00
Бутанон-2	1,58	1,65	1,44	1,80
Метанол	1,00	1,00	1,00	1,00
Этанол	2,23	1,80	1,69	1,87
Пропанол-1	1,78	1,94	1,89	2,66

модифицированных сорбентов имеют высокие значения по отношению к н-алканам и ароматическим углеводородам. Для спиртов k_i в результате модифицирования Силохрома С-80 8-оксихинолинатами металлов удается снизить, что способствует повышению экспрессности анализа сильно удерживаемых полярных соединений.

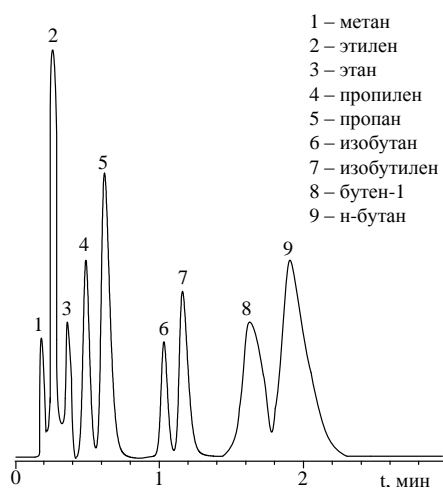


Рисунок 4 – Хроматограмма смеси легких предельных и непредельных углеводородов на С-80 + Co(SudanI)₂, изотермический режим 40°С

хроматографического разделения (рис. 4).

Силохроме С-80, модифицированном Ni(Oxh)₂ в сравнении с исходным Силохромом С-80 (табл. 9). Следует отметить достаточно высокую разделительную способность полученных сорбентов по отношению к алканам и ароматическим углеводородам, что подтверждается близостью к константе величины коэффициента селективности, максимальное постоянство которого достигается на Силохроме С-80, модифицированном 8-оксихинолином никеля(II).

Модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями переходных металлов с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами позволяет расширить возможности его газохроматографического применения за счет изменения коэффициентов емкости, которые для

В шестой главе представлены возможные области практического применения Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями Co(II), Ni(II) и Cu(II) с азот- и кислородсодержащими бидентатными органическими лигандами.

При разделении смеси легких предельных и непредельных углеводородов состава C₁–C₄ наилучшего качества разделения удается достичь на С-80 + Co(SudanI)₂ и С-80 + Ni(Oxh)₂, что согласуется с величинами коэффициентов емкости и селективности модифицированных сорбентов и связано с увеличением полярности хелатсодержащих материалов по отношению непредельным соединениям, а также с возросшей силой дисперсионных взаимодействий с молекулами сорбатов в процессе

Модифицирование поверхности Силохрома С-80 8-оксихинолинатами Со(II) и Ni(II) позволяет повысить селективность разделения представителей гомологического ряда аренов, в результате чего в режиме программирования температуры удается осуществить разделение смеси алкилзамещенных бензолов и полиароматических углеводородов. Силохром С-80, модифицированный Ni(Oxh)₂, обладает повышенной по сравнению с исходным носителем разделительной способностью по отношению к изомерным ксилолам и этилбензолу, мезитилену и псевдокумолу, а также благодаря своей термической стабильности позволяет селективно разделить и компоненты смеси, состоящие из полиароматических углеводородов, включая такие высококипящие соединения, как антрацен и флуорантен (**рис. 5**).

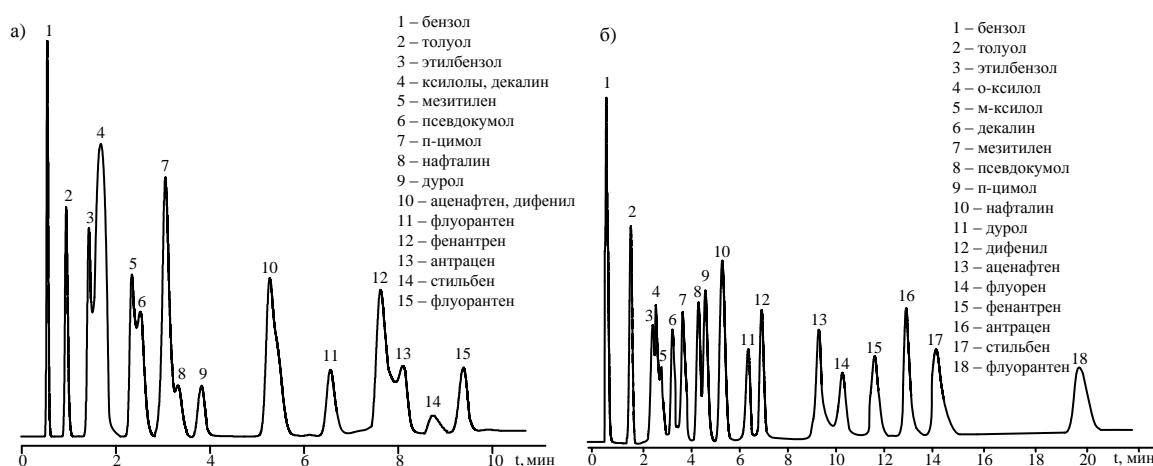


Рисунок 5 – Хроматограммы смеси ароматических углеводородов на Силохроме С-80 (а), на Силохроме С-80, модифицированном Ni(Oxh)₂ (б); режим программирования температуры 130 – 250 °С, скорость нагрева 10 °/мин

Повышение селективности разделения карбонильных соединений достигается преимущественно за счет донорно-акцепторного комплексообразования и образования водородных связей с хелатсодержащими сорбентами. Так, Силохром С-80, модифицированный Co(SudanI)₂, позволяет осуществить экспрессное и селективное разделение смесей альдегидов и кетонов: в режиме программирования температуры удается разделить 3,3-диметилбутанон-2 и гексаналь, 2,4-диметилпентанон-3 и бензальдегид (**рис. 6**).

Второй раздел шестой главы посвящен исследованию возможности применения силохромов, модифицированных 1-фенилазо-2-нафтолатами металлов (С-80 + М(SudanI)₂), для сорбционного концентрирования ЛОС из водных объектов методом динамической газовой экстракции. На основе выходных кривых удерживания тестовых соединений, отражающих закономерности динамической сорбции, определены объем до проскока (V_B) и объем удерживания (V_R) тестовых аналитов (**табл. 10**). Силохромы С-80 + Ni(SudanI)₂ и С-80 + Co(SudanI)₂ характеризуются наиболее высокими значениями объемов до проскока и объемов удерживания для всех тестовых ЛОС по сравнению с исходным. Данные сорбенты были протестированы при пробоподготовке образцов снеготалых вод, отобранных в различных районах города Томска, с дальнейшим ГХ/МС анализом.

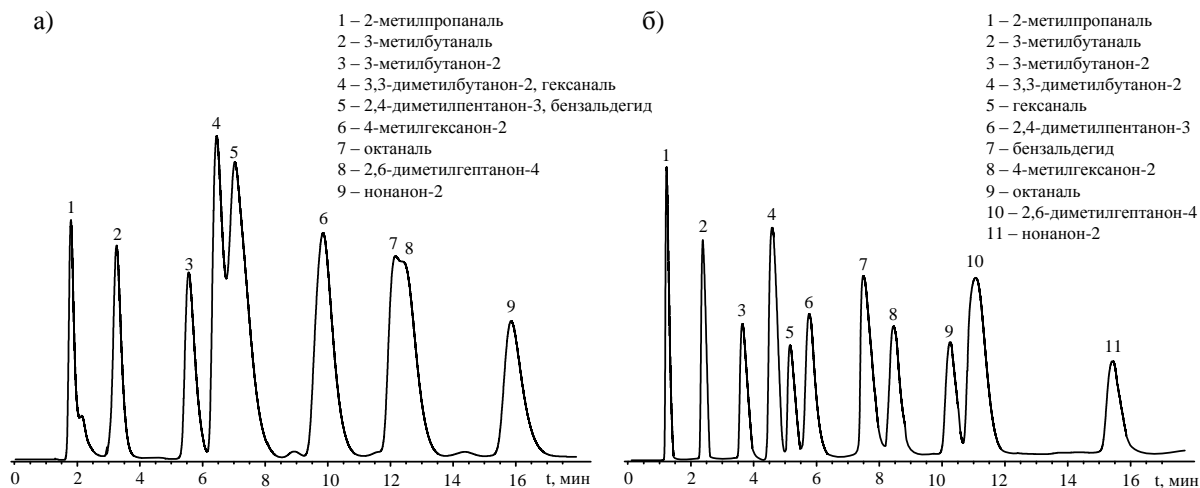


Рисунок 6 – Хроматограммы смеси альдегидов и кетонов на Силохроме С-80 (а) и на Силохроме С-80, модифицированном $\text{Co}(\text{SudanI})_2$ (б); режим программирования температуры: 150° (2 мин) – 200°C , скорость нагрева $4^\circ/\text{мин}$

Таблица 10 – Объемы до проскока (V_B , мл) и объемы удерживания (V_R , мл) при концентрировании тестовых ЛОС на Силохроме С-80 и хелатсодержащих материалах на его основе

Сорбент	Концентрируемое соединение							
	Гексан		Бензол		Ацетон		Этилацетат	
	V_B	V_R	V_B	V_R	V_B	V_R	V_B	V_R
С-80	4,7	36,5	2,1	18,5	153,6	377,3	43,3	670
С-80+ $\text{Co}(\text{Sudan I})_2$	9,4	49,5	11,1	52,3	203,6	320,9	386,7	787,8
С-80+ $\text{Ni}(\text{Sudan I})_2$	18,8	62,5	17,5	122,2	272,7	479,1	448,9	673,3
С-80+ $\text{Cu}(\text{Sudan I})_2$	6,3	35,1	11,1	44,4	200,0	448,2	466,7	766,7

Согласно результатам ГХ/МС анализа образцов снеготалой воды, основными загрязняющими компонентами являются алифатические, ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, эфиры). В табл. 11 приведены суммарные концентрации по классам органических соединений-загрязнителей снежного покрова, полученные с применением на стадии пробоподготовки трубок-концентраторов, заполненных С-80 и С-80 + $\text{Ni}(\text{SudanI})_2$.

Результаты ГХ-МС анализа свидетельствуют о преобладании во всех образцах снеготалой воды алифатических углеводородов. Максимальное содержание предельных, ароматических углеводородов и кислородсодержащих органических соединений отмечено при сорбционном концентрировании на модифицированном сорбенте С-80 + $\text{Ni}(\text{SudanI})_2$ в точках отбора 1 и 4 с наиболее интенсивным движением автотранспорта. Как правило, степень загрязнения снежного покрова оценивают путем сравнения со значениями ПДК загрязнителей поверхностных вод и почв. Суммарная

Таблица 11– Суммарные концентрации по классам веществ, определенных в образцах снежного покрова г. Томска методом ГХ/МС с предварительным сорбционным концентрированием на С-80 и С-80 + Ni(SudanI)₂

Классы загрязняющих веществ	Образец снега, сорбент для концентрирования				
	1		2	3	4
	С-80	С-80 + Ni(SudanI) ₂	С-80 + Ni(SudanI) ₂	С-80 + Ni(SudanI) ₂	С-80 + Ni(SudanI) ₂
	Содержание, мг/л				
Алканы (С ₁₁ -С ₁₇)	14,47±0,05	20,48±0,05	5,11± 0,05	9,59± 0,05	20,04±0,05
Ароматические УВ	0,26 ± 0,02	1,68 ± 0,02	0,95 ± 0,02	0,94 ± 0,02	0,25 ± 0,02
Карбонильные соединения, эфиры	0,28 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,51 ± 0,04	0,15 ± 0,04	0,56 ± 0,04
Σ концентрация загрязняющих веществ	15,01	22,63	6,57	10,68	20,85

концентрация алифатических углеводородов в исследованных образцах снежного покрова составляет $(5,11–20,04) \pm 0,05$ мг/л, что значительно превышает ПДК по ГН 2.1.5.1315-03 (0,3 мг/л). Вместе с тем, концентрации органических загрязнителей ароматической природы, сложных эфиров во всех образцах снежного покрова не превышают установленные нормы ПДК.

Таким образом, Силохром С-80, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатами переходных металлов, может быть успешно применен в качестве наполнителя сорбционных трубок для газоэкстракционного концентрирования ЛОС из снеготалых вод в режиме замкнутого цикла в процессе пробоподготовки образцов снежного покрова.

Выводы

1. На основании физико-химического исследования впервые полученных сорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинами, 1-фенилазо-2-нафтолатами, 2-нитрозо-1-нафтолатами и N¹-замещенными бигуанидными комплексами Со(II, III), Ni(II) и Cu(II), обосновано влияние состава и строения хелатных модификаторов на кислотно-основные, хроматографические и сорбционные свойства силохрома.

2. Установлено, что значения хроматографической полярности силохромов, модифицированных M(Oxh)₂, зависят от природы комплексообразователя. С увеличением акцепторной способности металлов, хроматографическая полярность возрастает в ряду сорбентов: C-80 + Ni(Oxh)₂ < C-80 + Co(Oxh)₂ < C-80 + Cu(Oxh)₂. При модифицировании Силохрома С-80 комплексами M(Sudan I)₂ с более объемными лигандами, снижающими стерическую доступность металлических центров, полярность сорбентов определяется не акцепторной способностью металла, а снижается при переходе от плоских комплексов Ni(II) и Cu(II) к тетраэдрическому для Со(II): C-80 + Ni(SudanI)₂ > C-80 + Cu(SudanI)₂ > C-80 + Co(SudanI)₂.

3. Показано, что в случае присутствия в составе лигандов высокополярных нитрозо-групп (для $M(2-nqo)_n$) хроматографическая полярность хелатсодержащих сорбентов главным образом определяется лигандом и не зависит от природы металл-комплексообразователя. В ряду плоских бигуанидных комплексов Ni(II) и Cu(II) максимальное изменение полярности обеспечивают модификаторы с более объемными N^1 -заместителями: C-80 > C-80 + КС 3 > C-80 + КС 1 > C-80 + КС 4 \approx C-80 + КС 2.

4. Определены термодинамические характеристики адсорбции 23-х органических соединений различных классов на хелатсодержащих силохромах. Установлено, что предложенные комплексные соединения на поверхности Силохрома C-80 способствуют снижению значений констант Генри адсорбции полярных адсорбатов (на 7–60 % относительно исходного силохрома), сродство к которым можно варьировать в широком диапазоне. Значения констант Генри адсорбции ароматических соединений, несмотря на снижение числа свободных силанольных групп в результате модифицирования, изменяются незначительно благодаря участию металлических центров комплексных соединений в межмолекулярных взаимодействиях с аренами.

5. Модифицирование Силохрома C-80 8-оксихинолилатными комплексами позволяет «привить» к поверхности сорбента два новых типа сильных основных центров (O- и N-содержащих). Суммарная концентрация основных центров C-80 + Co(Oxh)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ на 47% выше, чем для C-80 + Cu(Oxh)₂, что определяет их более выгодные для применения в практике газовой хроматографии свойства.

6. Установленные закономерности позволяют прогнозировать сорбционные и селективные свойства силохромов, модифицированных хелатами заданного состава и строения, по отношению к органическим сорбатам различных классов. Предложенные модификаторы позволяют значительно улучшить характеристики аналитического разделения и сорбционного концентрирования органических соединений: C-80 + Co(SudanI)₂ и C-80 + Ni(Oxh)₂ эффективны для разделения смесей легких предельных и непредельных углеводородов; Co(Oxh)₂ и Ni(Oxh)₂ обеспечивают максимальную селективность разделения внутри гомологического ряда аренов; Ni(Oxh)₂, Co(SudanI)₂, Ni(SudanI)₂ и КС 3 – карбонильных соединений.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Макарычева А. И.** Адсорбционные свойства новых хелатсодержащих газохроматографических материалов на основе силохрома / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов, В. П. Киринов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 4. – С. 434–442. – 0,98 / 0,33 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Makarycheva A. I. Adsorption Properties of New Silochrome-based Chelate-containing Gas Chromatographic Materials / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov, V. P. Kirin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, № 4. – P. 533–540. – DOI: 10.1134/S1070427217040073.

2. **Макарычева А. И.** Физико-химические свойства сорбентов на основе

силикагеля, модифицированного 1-фенилазо-2-нафтольными комплексами переходных металлов / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 9. – С. 1565–1570. – 0,63 / 0,32 а.л.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Makarycheva A. I. Physicochemical Properties of Sorbents Based on Silica Gel Modified by 1-Phenylazo-2-naphtholic Complexes of Transition Metals / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2017. – Vol. 91, № 9. – P. 1791–1796. – DOI: 10.1134/S0036024417090175.

3. **Макарычева А. И.** Получение и исследование физико-химических свойств модифицированного силикагеля для газовой хроматографии / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов, Г. Л. Рыжова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7/2. – С. 79–83. – 0,52 / 0,17 а.л.

Статьи в сборниках материалов конференций, входящих в Web of Science и / или Scopus:

4. **Makarycheva A. I.** Automation of data processing and calculation of retention parameters and thermodynamic data for gas chromatography / A. I. Makarycheva, V. A. Faerman // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 177 : 10th International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS). Tomsk, Russia, October 27–29, 2016. – Article Number 012029. – P. 1–6. – DOI: 10.1088/1757-899X/177/1/012029. – 0,69 / 0,35 а.л. (*Web of Science*).

5. **Makarycheva A. I.** Quantitative Evaluation of Polarity of Silica Gel Modified with Transition Metals Chelates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670 : International Scientific Conference on Multifunctional Chemical Materials and Technologies, MСMT 2015. Tomsk, Russia, May 21–22, 2015. – P. 246–251. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.246. – 0,69 / 0,35 а.л. (*Scopus*).

6. **Makarycheva A. I.** Synthesis of Silica Gel with Surface Layer of Transition Metals 8-Oxyquinolates for Gas Chromatography / A. I. Makarycheva, Yu. G. Slizhov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040 : International Conference for Young Scientists on High Technology – Research and Applications. Tomsk, Russia, March 26–28, 2014. – P. 405–409. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.405. – 0,52 / 0,26 а.л. (*Web of Science*).

Публикации в других научных изданиях:

7. **Макарычева А. И.** Сорбционное концентрирование органических загрязнителей снежного покрова на хелатсодержащих силикагелях / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов, В. В. Хасанов // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы III Всероссийской конференции. Краснодар, 21–27 мая 2017 г. – С. 150. – 0,06 / 0,02 а.л.

8. **Макарычева А. И.** Синтез и исследование свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагеля, модифицированного комплексами переходных металлов / А. И. Макарычева, Ю. Г. Слизов, В. В. Хасанов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов. Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г. – Екатеринбург, 2016. – Т. 2b : Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – С. 327. – 0,06 / 0,02 а.л.

9. **Макарычева А. И.** Газохроматографические сорбенты на основе силикагеля,

модифицированного комплексами переходных металлов с 2-нитрозо-1-нафтолом [Электронный ресурс] / А. И. Макарычева, А. К. Пономаренко // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 26–29 апреля 2016 г. – Томск, 2016. – Т. 2 : Химия. – URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/25930> (дата обращения: 16.05.2018). – С. 277–279. – 0,18 / 0,09 а.л.

10. **Макарычева А. И.** Обработка хроматографических данных с использованием ППП Mathcad и электронных таблиц MS Excell / А. И. Макарычева / Молодёжь и современные информационные технологии : сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Томск, 09–13 ноября 2015 г. – Томск, 2016. – Т. 2. – С. 278–279. – 0,06 а.л.

11. **Макарычева А. И.** Синтез хелатсодержащих сорбентов для газовой хроматографии и исследование их физико-химических характеристик / А. И. Макарычева, А. К. Пономаренко, Ю. Г. Слизов // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы международной научной конференции. Томск, 21–22 ноября 2015 г. – Томск, 2015. – С. 178–190. – 0,18 / 0,06 а.л.

12. **Макарычева А. И.** Физико-химические и хроматографические свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного комплексными соединениями переходных металлов с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами / А. И. Макарычева, Е. Е. Воробьева, А. К. Пономаренко, Ю. Г. Слизов // Теория и практика хроматографии : тезисы докладов всероссийской с международным участием конференции, посвященной памяти профессора М. С. Вигдергауза. Самара, 24–30 мая 2015 г. – 2015. – С. 176. – 0,06 / 0,02 а.л.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) доктору химических наук С. Н. Конченко, кандидату химических наук В. П. Кирину за предоставленные образцы бигуанидных комплексных соединений Ni(II) и Cu(II), а также сотрудникам Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) доктору химических наук Е. А. Паукитису, кандидату физико-математических наук В. В. Каичеву за ценную помощь при получении и интерпретации данных ИК-спектроскопии адсорбированных молекул и РФЭС.

Подписано в печать 22.10.2018 г. Тираж 120 экз.
Кол-во стр. 21. Заказ 192
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графикс»
634034, г. Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.
тел. 89039547362