

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА

© А. И. Макарычева¹, Ю. Г. Слизов¹, В. П. Кирин²

¹ Томский государственный университет

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: sandra_tsu@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2017 г.

Получены адсорбенты на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексными соединениями меди(II) и никеля(II) с бидентатными азотсодержащими органическими лигандами. Газохроматографическим методом изучены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений различных классов на Силохроме С-80 до и после модифицирования. Установлено, что нанесенные комплексы металлов значительно влияют на хроматографическую полярность и способствуют более селективному разделению смесей близкокипящих карбонильных соединений, а также легких углеводородов насыщенного и ненасыщенного строения.

В практике газовой хроматографии широкое применение нашли кремнеземные адсорбенты, характеризующиеся механической прочностью, термостойкостью и высокой степенью химической чистоты, обеспечивающей их низкую каталитическую активность. Однако неоднородность поверхности и ее высокая гидрофильность весьма ограничивают их аналитические возможности. В связи с этим достаточно часто в целях направленного изменения адсорбционных свойств данных хроматографических материалов используют химические и физические методы модифицирования поверхности [1–3]. Одним из перспективных направлений является модифицирование кремнеземных носителей комплексными соединениями переходных металлов [4–6], которые способны изменять природу межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами, обеспечивать оптимальные для эффективного и селективного разделения значения энергетических и энтропийных характеристик адсорбции, а также оказывать благоприятное влияние на однородность пористой структуры адсорбента.

Целью настоящей работы являлось получение новых адсорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексами никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими бидентатными органическими лигандами, изучение термодинамики адсорбции органических соединений на полученных адсорбентах и возможностей их практического применения для

газохроматографического анализа смесей соединений различной полярности.

Экспериментальная часть

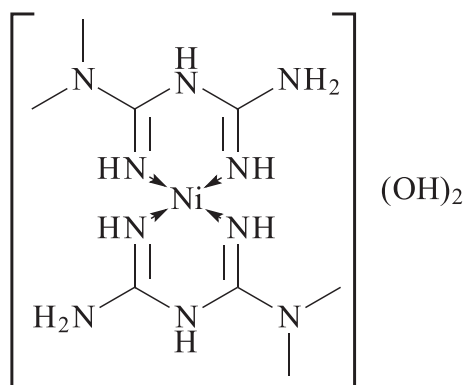
Комплексные соединения КС 1–КС 4 были синтезированы в лаборатории химии полиядерных металлоорганических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН из пентагидрата сульфата меди(II) или гексагидрата хлорида никеля(II) и соответствующего хлорида бигуанидиния аналогично опубликованной ранее методике [7] (см. схемы на с. 435).

Все комплексы охарактеризованы ИК спектрами и элементным анализом (табл. 1). Соединения КС 1–КС 4 были нанесены на поверхность Силохрома С-80 в количестве 4 мас% из диметилформамида методом постепенного испарения растворителя.

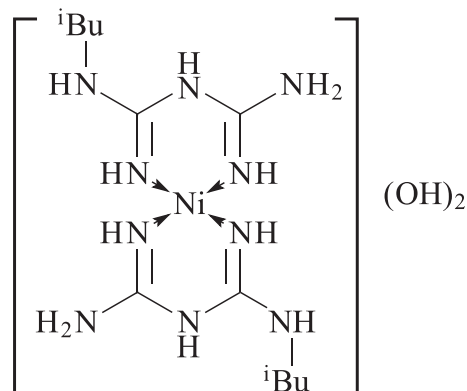
Термическая устойчивость полученных хроматографических материалов была изучена методом термического анализа на приборе Netzsch STA 449C. Кривая ДСК получена в интервале температур 25–900°C со скоростью нагрева 10 град·мин⁻¹ в воздушной атмосфере.

Адсорбцию предельных углеводородов, галогеналканов, гептена-1, нитропропана, ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений изучали

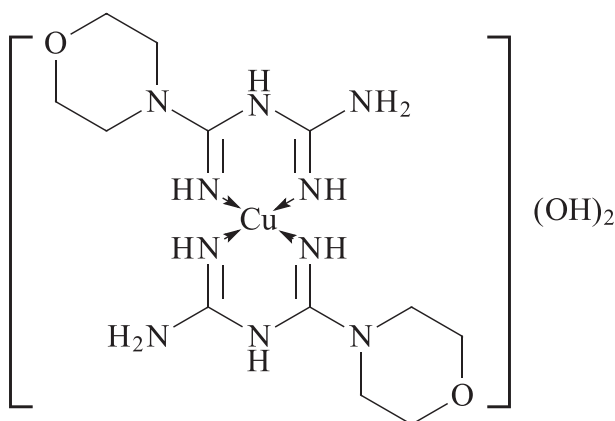
Комплексные соединения и их условные обозначения



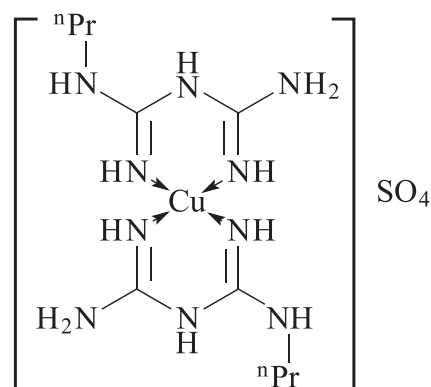
$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5)_2](\text{OH})_2$
KC 1



$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_5)_2](\text{OH})_2$
KC 2



$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})_2](\text{OH})_2$
KC 3



$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_5)_2]\text{SO}_4$
KC 4

газохроматографическим методом на приборе МА-ЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование осуществляли с использованием наполненных колонок (1 м × 3 мм) в изотермическом режиме в интервале температур 130–200°C, объемная скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл·мин⁻¹, объем пробы не превышал 0.05 мкл.

Оценку полярности сорбентов проводили согласно системе Роршнайдера (Мак-Рейнольдса), вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий адсорбатов с адсорбентом в которой характеризуются разностью индексов удерживания Ковача на исследуемом адсорбенте и неполярном Карбопаке В для пяти тестовых соединений различных классов: бензола (x), этанола (y), метилэтилкетона (z), 1-нитропропана (u) и пиридина (s) [8].

На основании данных хроматографического эксперимента рассчитывали удельные удерживаемые объемы адсорбатов V_S^T при температуре колонки, отнесенные к единице поверхности адсорбента, которые при использовании метода ввода малых объемов проб представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ [9]:

$$K_{1,C} \equiv V_S^T = \frac{V_g^T}{S_{\text{уд}}} = \frac{(t_R - t_M)F_C}{W_S S_{\text{уд}}} \frac{3}{2} \frac{(p_i / p_0)^2 - 1}{2(p_i / p_0)^3 - 1},$$

где t_R — время удерживания адсорбата и несорбирующегося газа соответственно (мин), F_C — объемная скорость газа-носителя (мл·мин⁻¹), W_S — масса сорбента (г), $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность сорбента (м²·г⁻¹), p_0 — барометрическое давление (Па), p_i — давление на входе в колонку (Па).

Таблица 1

Данные ИК спектров и элементного анализа комплексов КС 1–КС 4

Комплекс	ИК спектр, KBr, см ⁻¹	Элементный анализ	
		найдено	вычислено*
КС 1	3458 ср, 3390 сл, 3344 ср, 3213 ср $\nu_{(\text{OH})} + \nu_{(\text{NH})}$; 2861 сл, 2807 сл $\nu_{(\text{CH})}$; 1607 ср, 1565 ср $\nu_{(\text{N}=\text{C})}$ $\delta_{(\text{OH})}$; 1507 ср, 1457 ср, 1422 ср $\delta_{(\text{NCN})}$; 1294 $\delta_{(\text{CNH})}$	N 42.0, C 28.7 H 5.9	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{NiO}_2$ N 39.90, C 27.37, H 6.89; $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{NiO}$ N 42.06, C 28.85, H 6.66
КС 2	3434 ср, 3330 пл, 3313 ср, 3207 ср $\nu_{(\text{OH})} + \nu_{(\text{NH})}$; 2957 сл, 2935 пл, 2871 сл $\nu_{(\text{CH})}$; 1635 ср, 1585 ср, 1550 ср $\nu_{(\text{N}=\text{C})}$ $\delta_{(\text{OH})}$; 1476 ср, 1467 ср, 1424 ср $\delta_{(\text{NCN})}$; 1302 ср, 1290 ср $\delta_{(\text{CNH})}$	N 36.0, C 36.9, H 7.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{NiO}_2$ N 34.40, C 35.40, H 7.92; $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{NiO}$ N 36.00, C 37.04, H 7.77
КС 3	3417 ср, 3386 ср, 3333 ср, 3197 уш. ср $\nu_{(\text{OH})} + \nu_{(\text{NH})}$; 2978 сл, 2926 сл, 2861 сл $\nu_{(\text{CH})}$; 1677 ср, 1631 ср, 1567 ср $\nu_{(\text{N}=\text{C})}$ $\delta_{(\text{OH})}$; 1484 ср, 1467 ср, 1445 ср $\delta_{(\text{NCN})}$; 1278 ср, 1260 ср 1242 ср $\delta_{(\text{CNH})}$	N 33.3, C 34.1, H 6.3	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{CuN}_{10}\text{O}_4$ N 31.84, C 32.76, H 6.42; $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{CuN}_{10}\text{O}_3$ N 33.20, C 34.16, H 6.21
КС 4	3375 ср, 3342 ср, 3311 уш. ср, 3192 уш. ср $\nu_{(\text{OH})} + \nu_{(\text{NH})}$; 2960 сл, 2933 сл, 2870 сл $\nu_{(\text{CH})}$; 1653 ср, 1635 ср, 1582 ср $\nu_{(\text{N}=\text{C})}$ $\delta_{(\text{OH})}$; 1500 ср, 1465 ср, 1366 ср $\delta_{(\text{NCN})}$; 1266 ср, 1260 ср 1216 ср $\delta_{(\text{CNH})}$; 1150 сл, 620 сл $\nu_{(\text{SO})}$	N 31.2, C 26.8, H 5.9, S 6.8	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{CuN}_{10}\text{O}_4\text{S}$ N 31.41, C 26.93, H 5.88, S 7.19

* Отклонение найденных значений от расчетных для комплексов с противоионом OH^- вызвано депротонированием лиганда и потерей воды (для вычисленных значений второй вариант соответствует комплексу с одним депротонированным лигандом).

Термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на исследуемых адсор-

бентах определяли на основе линейных зависимостей [9]

$$\ln K_{1,C} = -\frac{\Delta \bar{U}_{1,C}^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1 = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1 = A \frac{10^3}{T} + B,$$

где $\Delta \bar{U}_{1,C}^0$ и $\Delta \bar{S}_{1,C}^0$ — стандартные изменения внутренней энергии и энтропии при переходе адсорбата из предельно разбавленной газовой фазы в адсорбированное состояние при предельно малом заполнении поверхности ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно), $\bar{q}_{\text{dif},1}$ — дифференциальная молярная теплота адсорбции ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), R — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), T — температура (К).

Оценку вклада хелатсодержащего модификатора в удерживание адсорбатов проводили по формуле [10]

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \cdot 100\%,$$

где $V_{g,2}^T$ и $V_{g,1}^T$ — удельные объемы удерживания адсорбатов на колонке с модифицированным и исходным Силохромом С-80 соответственно.

Обсуждение результатов

Согласно данным термического анализа температуры начала деструктивных процессов, протекающих с изменением массы комплексных соединений-модификаторов, превышают 200°C , что позволяет использовать их в условиях газохроматографического анализа для разделения низкокипящих и высококипящих органических соединений.

Приведенные значения констант Роршайндера (Мак-Рейнольдса) (табл. 2) свидетельствуют о снижении

Таблица 2

Коэффициенты Роршайдера относительно Карбопака В и суммарная хроматографическая полярность, 150°C

Адсорбент	Бензол x	Этанол y	Бутанон-2 z	1-Нитропропан u	Пиридин s	$\Sigma \Delta I$
C80	1.41	7.36	7.22	7.46	10.39	33.84
C80 + KC 1	1.08	5.13	5.39	6.35	8.07	26.02
C80 + KC 2	1.00	5.52	4.56	7.25	7.33	25.66
C80 + KC 3	1.14	6.58	6.77	7.00	7.66	29.15
C80 + KC 4	1.18	4.55	5.48	6.45	6.72	24.37
C80 + KC 5	1.17	5.40	5.36	7.16	—	—

полярности Силохрома С-80 по отношению ко всем тестовым соединениям в результате проводимого модифицирования. При этом изменение констант полярности для аренов и нитроалканов минимально, в то время как значения y , z и u снижаются на 2–4 единицы, свидетельствуя о более низкой активности модифицированных адсорбентов в процессах образования водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействиях с молекулами адсорбатов. Согласно полученным значениям суммарной хроматографической полярности наименьшей полярностью обладает Силохром С-80 с нанесенным КС 3.

В табл. 3 представлены термодинамические характеристики адсорбции тестовых соединений на исходном и модифицированных силохромах, рассчитанные на основе температурных зависимостей констант Генри, а также δ -вклады модификаторов в удерживание адсорбатов, значения которых определяются строением молекул адсорбатов и связанными с ним величинами энергетических ($\Delta \bar{U}_{1,C}^0$) и энтропийных ($\Delta \bar{S}_{1,C}^0$) характеристик адсорбции в процессе хроматографического разделения.

Для н.-алканов увеличение силы дисперсионных взаимодействий с появлением на поверхности Силохрома С-80 модифицирующих хелатов приводит к положительным значениям δ . При этом чем более объемными являются алкильные заместители в структуре лиганда, тем сильнее оказываемый эффект (для Силохрома С-80 с нанесенным КС 1 значение δ близко к нулю, в то время как КС 2 повышает вклад до 50% за счет изобутильных заместителей лигандов). Ароматические соединения, кетоны и спирты удерживаются на модифицированных силохромах

меньше, чем на исходном, о чем свидетельствуют отрицательные значения δ . Для аренов величины $|\Delta \bar{S}_{1,C}^0|$ на колонках с нанесенными модификаторами на 1–66 кДж·моль⁻¹·К⁻¹ ниже, чем на Силохроме С-80, что свидетельствует об увеличении подвижности ароматических соединений на модифицированной поверхности и позволяет более экспрессно элюировать в том числе и азотсодержащие гетероароматические соединения (δ для пиридина снижается на 60%). На Силохроме С-80 с нанесенным КС 2 наблюдается значительное снижение абсолютных величин как теплоты адсорбции (на 5–40 кДж·моль⁻¹), так и энтропии адсорбции (на 17–78 кДж·моль⁻¹·К⁻¹) спиртов в связи с меньшей активностью адсорбента в процессах образования водородных связей с гидроксильными соединениями за счет существенного экранирования силанольных и силоксановых групп на поверхности силикагеля объемным хелатным модификатором. Для сорбентов с нанесенными КС 1 и КС 3 значения $|\Delta \bar{S}_{1,C}^0|$ обусловлены уменьшением подвижности небольших молекул спиртов (C_1 и C_2) и некоторым ее возрастанием для спиртов с числом атомов углерода в молекуле три и более, что свидетельствует о большой локализации адсорбции метанола и этанола на свободных от модификаторов участках Силохрома С-80.

На рис. 1 представлены графические зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ соединений различных классов от поляризуемости α их молекул на исходном и модифицированном КС 2 адсорбентах (величины α рассчитаны с использованием программы HyperChem полуэмпирическим методом AM1). Значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ на Силохроме С-80 для предельных углеводородов ниже, чем для аро-

Таблица 3

Вклады модификаторов δ в удерживание адсорбатов, 150°C; изменение внутренней энергии $\Delta\bar{U}_{1,C}$ и энтропии $\Delta\bar{S}_{1,C}$ адсорбции на исходном Силохроме С-80 и силохромах, модифицированных комплексными соединениями металлов

№ адсор- бата	Адсорбат	δ, %				-ΔU ⁰ _{1,C} , кДж·моль ⁻¹				-ΔS ⁰ _{1,C} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹					
		C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4	C 80	C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4	C 80	C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4
1	н.-Гексан	-6.9	26.5	6.9	66.2	33.4	40.1	39.8	29.2	46.7	117.7	132.2	129.4	105.1	144.9
2	н.-Гептан	-0.9	19.1	5.4	32.6	36.7	41.9	38.6	31.0	43.8	121.4	131.5	122.1	105.4	135.4
3	н.-Октан	9.4	36.3	5.7	22.1	39.5	43.2	44.2	36.4	44.0	123.5	129.4	130.1	113.5	131.7
4	н.-Нонан	14.3	49.8	7.0	5.7	42.3	46.7	47.9	40.5	44.2	126.5	133.4	134.4	119.6	129.6
5	н.-Декан	39.7	58.9	9.0	9.3	46.6	46.7	54.7	47.2	47.4	132.3	128.6	146.1	131.3	133.2
6	Дихлорметан	-19.6	11.8	-8.5	87.6	73.6	42.2	40.1	32.8	69.5	61.3	140.5	132.6	116.8	200.3
7	Трихлорметан	-6.3	35.4	-5.8	58.3	41.4	38.0	37.4	30.2	54.0	136.3	126.3	121.8	107.5	161.5
8	Тетрахлорметан	-15.6	11.5	-6.6	49.8	34.8	34.6	34.7	31.4	49.6	120.3	118.4	116.2	110.3	151.0
9	1,2-Дихлорэтан	-12.2	30.2	2.5	27.1	41.8	35.9	40.6	39.3	49.4	132.8	118.0	125.9	124.8	148.1
10	1-Нитропропан	-30.8	54.0	-16.0	-41.6	54.3	49.0	49.9	52.1	52.2	146.3	134.1	132.1	139.9	143.3
11	Гептен-1	-15.5	7.0	-5.7	7.8	41.1	32.1	40.1	33.3	41.8	129.4	106.8	124.0	108.9	129.1
12	Бензол	-18.7	-2.0	-8.5	22.9	40.0	34.4	38.8	36.9	48.8	128.2	115.1	123.9	119.7	147.6
13	Толуол	-16.1	2.7	3.0	-27.7	43.3	38.8	42.8	43.8	40.3	131.0	120.4	128.0	130.8	124.9
14	Этилбензол	-24.9	1.6	-5.0	-19.8	46.9	38.7	44.8	40.3	46.2	134.8	115.5	127.8	117.8	133.7
15	o-Ксилол	-18.7	13.0	1.6	-18.8	47.2	40.3	47.8	46.5	45.0	134.7	118.0	133.4	131.0	129.8
16	m-Ксилол	-21.3	-6.3	-2.2	-19.9	48.5	40.7	47.6	46.7	47.7	138.0	119.4	134.2	131.7	136.5

Таблица 3 (продолжение)

№ адсор- бата	Адсорбат	δ, %				-ΔU ⁰ _{1,C} , кДж·моль ⁻¹				-ΔS ⁰ _{1,C} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹					
		C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4	C 80	C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4	C 80	C 80 + + КС 1	C 80 + + КС 2	C 80 + + КС 3	C 80 + + КС 4
17	Мезитилен	-23.4	2.2	-3.1	-26.5	53.12	45.1	56.8	52.5	50.1	144.5	125.4	151.3	141.0	138.2
18	Псевдокумол	-19.8	7.4	0.3	-25.6	51.9	44.7	51.6	51.1	50.1	140.7	123.4	137.7	136.7	137.5
19	n-Цимол	-29.2	-0.6	13.6	-42.3	52.1	53.6	57.3	45.8	50.8	139.3	143.2	72.5	121.5	137.3
20	Пиридин	-37.7	-47.6	-16.6	-58.9	73.0	—	52.1	—	—	172.8	—	124.8	—	—
21	Ацетон	-52.5	-64.0	-22.7	-52.9	60.6	54.3	59.2	65.8	57.5	160.5	149.9	162.8	172.0	157.2
22	Бутанон-2	-51.7	-97.4	-16.3	-53.9	61.6	67.2	88.1	65.7	60.7	158.8	174.8	224.7	167.5	160.4
23	Метанол	-10.9	32.9	-1.1	-44.8	46.5	63.4	41.1	63.4	45.8	139.4	178.0	122.6	176.3	140.3
24	Этанол	-54.0	-26.1	-9.3	-56.0	53.4	70.2	42.9	66.8	45.6	148.8	192.3	124.4	178.4	134.8
25	Пропанол-1	-37.5	-33.7	-12.1	-57.9	55.8	41.6	39.1	58.9	51.5	149.9	118.0	111.6	155.4	144.0
26	Бутанол-1	-51.0	-51.5	-25.7	—	61.6	30.1	24.1	39.3	—	158.4	87.3	72.5	105.1	—

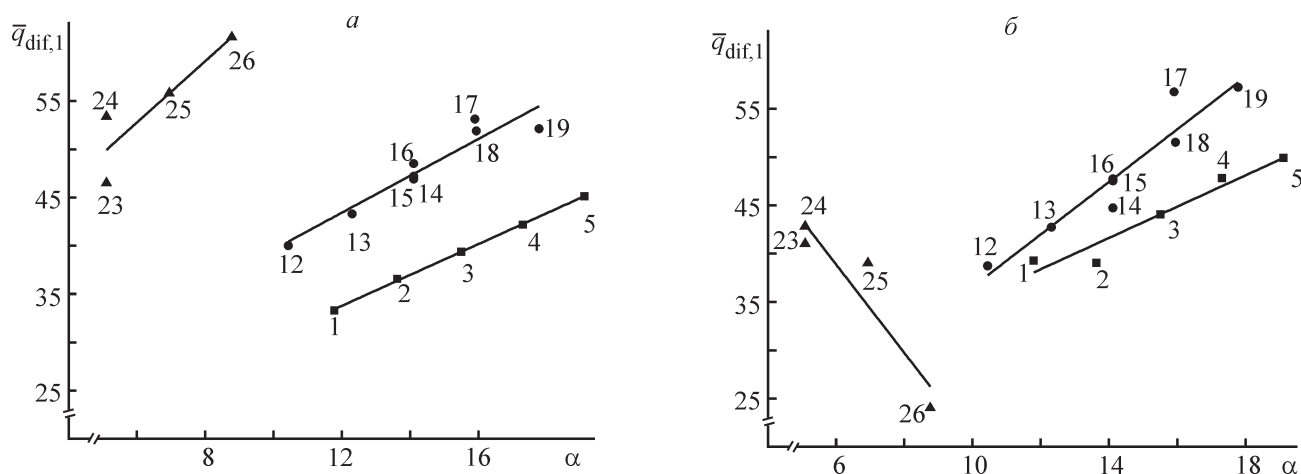


Рис. 1. Зависимость дифференциальных молярных теплот адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (кДж·моль⁻¹) от поляризуемости молекул α (Å³) на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном КС 2 (б).

Нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в табл. 2.

матических соединений и особенно спиртов за счет способности последних к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с поверхностью адсорбента. Общей тенденцией для всех модифицированных силохромов является сближение линейных зависимостей $\bar{q}_{\text{dif},1}$ от α для гомологических рядов алканов и аренов, что свидетельствует о возрастании силы дисперсионных взаимодействий предельных углеводородов с адсорбентом и незначительном ослаблении π -взаимодействий адсорбатов с поверхностью силохрома. Для спиртов наряду с уменьшением значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$, обусловленным экранированием поверхности Силохрома С-80 модификаторами, наблюдается обратно пропорциональная зависимость теплот адсорбции от поляризуемости их молекул, что, по-видимому, связано с большим влиянием на энергетику процесса адсорбции гидроксильных соединений относительных размеров их молекул и пор адсорбента за счет уменьшения специфических межмолекулярных взаимодействий, ослабленных в результате модифицирования.

С целью оценки суммарного вклада индукционных, ориентационных и специфических взаимодействий в величины дифференциальных молярных теплот адсорбции соединений различных классов на основе графических зависимостей (рис. 1) вычислены разности экспериментально определенных $\bar{q}_{\text{dif},1}$ тестовых соединений и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ гипотетических н.-алканов с теми же значениями поляризуемости. Полученные результаты свидетельствуют о меньшей полярности модифицированных адсорбентов по сравнению с

исходным Силохромом С-80 по отношению ко всем тестовым соединениям. При этом наиболее значительно ослабляются специфические взаимодействия с электронодонорными молекулами спиртов, кетонов и пиридина, что согласуется с результатами, рассчитанными методом Роршайдера (Мак-Рейнольдса).

Рассмотрение адсорбционных свойств модифицированных адсорбентов показало, что максимально снижает полярность Силохрома С-80 нанесение КС 3, в структуре азотсодержащего бидентатного лиганда которого находятся объемные N-пиперидильные заместители. На полученном адсорбенте удается достичь более экспрессного и селективного разделения смеси кетонов нормального и изомерного строения (рис. 2).

Использование адсорбентов с комплексными соединениями никеля(II) и меди(II) для разделения смеси легких предельных и непредельных углеводородов состава C₁–C₄ (рис. 3) позволяет добиться большей селективности, что связано с возросшей силой дисперсионных взаимодействий в системе адсорбат–адсорбент, при этом специфические силы взаимодействия π -электронов кратной связи алкенов и активных центров нанесенных модификаторов наряду с дисперсионными взаимодействиями вносят свой вклад в энергетику процесса хроматографического разделения. Например, на Силохроме С-80 с нанесенным КС 4 в отличие от исходного адсорбента удается разделить этан и этилен, изобутан и изобутилен.

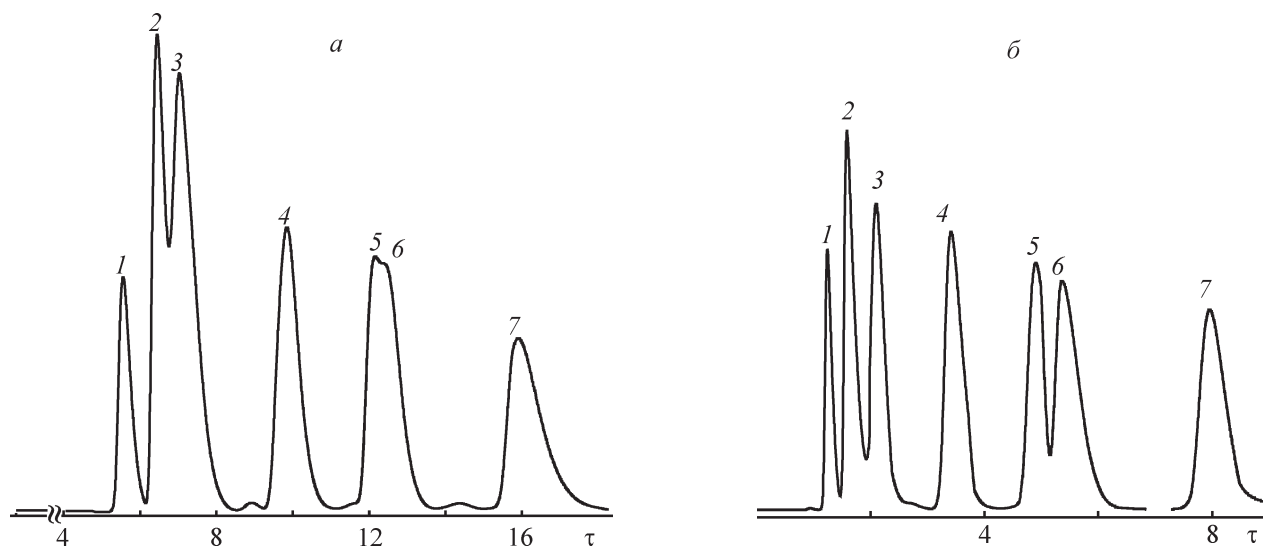


Рис. 2. Хроматограмма смеси кетонов на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном КС 3 (б).

Режим программирования температуры: 150 (выдержка 2 мин)—200°C со скоростью 4 град·мин⁻¹.

τ — время удерживания (мин); то же для рис. 3.

1 — 3-метилбутанон-2, 2 — 3,3-диметилбутанон-2, 3 — 2,4-диметилпентанон-3, 4 — 4-метилгексанон-2, 5 — 3-метилгептанон-2, 6 — 2,6-диметилгептанон-4, 7 — нонанон-2.

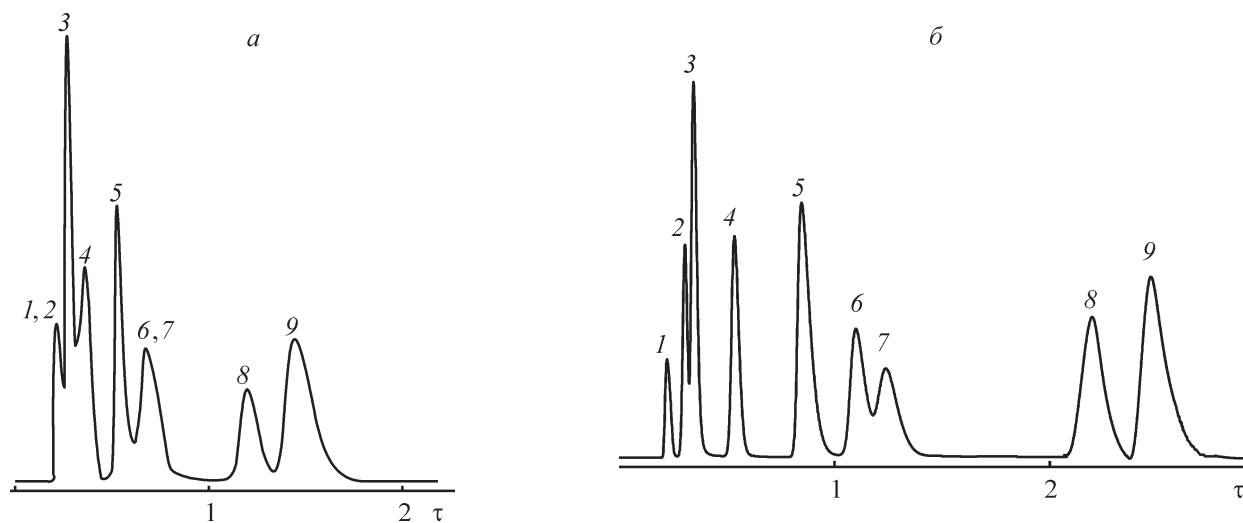


Рис. 3. Хроматограмма смеси легких предельных и непредельных углеводородов на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном КС 4 (б).

$T_{\text{колонки}} = 40^\circ\text{C}$.

1 — метан, 2 — этилен, 3 — этан, 4 — пропилен, 5 — пропан, 6 — изобутан, 7 — изобутилен, 8 — бутен-1, 9 — н.-бутан.

Выводы

Модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями меди(II) и никеля(II) с бидентатными азотсодержащими лигандами приводит к сниже-

нию полярности хроматографических материалов и уменьшает специфичность исходного адсорбента. При этом процесс адсорбции остается достаточно селективным за счет участков свободной от модификатора силанольной поверхности силикагеля,

а также азот- и металлсодержащих центров модифицирующих хелатов. Уменьшение удерживания соединений различных классов (кроме н.-алканов) на модифицированных адсорбентах обусловлено снижением как энергетического, так и энтропийного вкладов в их адсорбцию. Возможность практического применения полученных материалов показана на примерах селективного газохроматографического разделения смеси карбонильных соединений и легких углеводов насыщенного и ненасыщенного строения.

Список литературы

- [1] Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
- [2] Abraham M. H., Poole C. F., Poole S. K. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 842. P. 79–114.
- [3] Фаустова Ж. В., Слижов Ю. Г. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 9. С. 1115–1120 (Faustova Z. V., Slizhov Yu. G. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 8. P. 1409–1413).
- [4] Слижов Ю. Г., Гавриленко М. А. Применение внутри-комплексных соединений в газовой хроматографии. СПб: СпецЛит, 2003. 136 с.
- [5] Rykowska I., Wasiak W. // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 1713–1722.
- [6] Makarycheva A. I., Slizhov Yu. G. // Key Eng. Mater. 2016. V. 670. P. 246–251.
- [7] Bishop M. M., Lindoy L. F., Skelton B. W., White A. H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 377–382.
- [8] Яшин Я. И., Яшин Е. А., Яшин А. Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит, 2009. 528 с.
- [9] Кудряшов С. Ю., Павлов М. Ю., Копытин К. А., Онучак Л. А. // Жидк. крист. и их практ. использ. 2010. Вып. 1 (31). С. 68–78.
- [10] Онучак Л. А., Бурматнова Т. С., Спирыева Е. А. и др. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424–1434 (Onuchak L. A., Burmatnova T. S., Spiryaeva E. A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 8. P. 1308–1317).