

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723.232

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛОХРОМА С-80, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
8-ОКСИХИНОЛИНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. А. И. Макарычева<sup>а,\*</sup>, Е. А. Паукштис<sup>а,б</sup>, А. М. Цапина<sup>б</sup>, В. В. Каичев<sup>б</sup>, Ю. Г. Слижов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет, 634050, Томск, Россия

<sup>б</sup>Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
630090, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 23.09.2019 г.

Принята к публикации 08.10.2019 г.

Методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии исследованы кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинами кобальта(II), никеля(II) и меди(II). Показано, что результаты исследования кислотно-основных свойств ИК-спектроскопическим методом хорошо согласуются с изменениями удельных удерживаемых объемов аналитов, в соответствии с которыми, вклад модификаторов в адсорбцию углеводов и кислородсодержащих соединений уменьшается в ряду  $C-80 + Ni(Oxh)_2 \geq C-80 + Co(Oxh)_2 > C-80 + Cu(Oxh)_2$ . Изучена возможность практического применения модифицированных материалов для газохроматографического разделения смесей кетонов.

*Ключевые слова:* хелатсодержащие сорбенты, кислотные центры, основные центры, термодинамические характеристики адсорбции, межмолекулярные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453720040123

Целенаправленное регулирование сорбционных и селективных свойств хроматографических материалов по-прежнему остается актуальным в связи с широким применением адсорбентов для сорбционного концентрирования, а также для решения многих хроматографических задач с использованием наполненных колонок. Наряду с методами химической прививки новых функциональных групп, одним из эффективных и технологически несложных способов модифицирования поверхности хроматографических материалов является адсорбционное закрепление модификатора, молекулы которого удерживаются на носителе благодаря взаимодействиям с его функциональными группами [1, 2]. Модифицирование твердых носителей комплексными соединениями переходных металлов и азот- и кислородсодержащих органических лигандов, способными к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с адсорбатами и обеспечивающими оптимальные для эффективного и селективного разделения термодинамические характеристики адсорбции, — весьма перспективное направление [3–5]. Так, 8-оксихинолинаты переходных элементов благодаря наличию в их составе *d*-элементов, донорных атомов азота,

кислорода,  $\pi$ -систем, способны существенно влиять на силу и характер специфических межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами. Важный фактор при выборе хелатных модификаторов — их высокая термическая устойчивость, позволяющая использовать полученные хроматографические материалы в широком интервале рабочих температур колонок.

При создании новых сорбентов очень важны качественные и количественные характеристики центров их поверхности, позволяющие прогнозировать хроматографические и сорбционные свойства модифицированных материалов. Для определения центров адсорбции оксидных материалов методом ИК-спектроскопии широко используют молекулы-зонды (оксид углерода, аммиак, пиридин, дейтерохлороформ и др.), позволяющие отличить протонные (бренстедовские) и апротонные (льюисовские) центры поверхности и дифференцировать их по силе [6–9].

Настоящая работа посвящена исследованию кислотно-основных центров поверхности Силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатными комплексами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) ( $M(Oxh)_n$ ) методом ИК-спектроскопии, а также изучению термодинамических характери-

стик адсорбции органических соединений различных классов на полученных материалах методом газовой хроматографии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления хелатсодержащих адсорбентов (С-80 + М(Ох)<sub>2</sub>) использовали силикагель марки Силохром С-80 (“ХромЛаб”, Россия). Адсорбционное модифицирование поверхности силохрома 8-оксихинолинатами Со(II), Ni(II) и Cu(II) проведено согласно методике [10] в количестве 4% от массы носителя методом постепенного испарения растворителя.

Элементный состав силохромов, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, исследован методом РФА на рентгеновском флуоресцентном спектрометре “XRF-1800” (Shimadzu). Источник возбуждающего излучения – рентгеновская трубка, анод – родиевый, анодное напряжение – 40 кВ, анодный ток – 95 мА; определяли процентное содержание элементов по регистрируемой интенсивности спектральных линий  $K_{\alpha}$ .

Исследование химического состава поверхности модифицированных силохромов осуществляли на фотоэлектронном спектрометре “Surface Nano Analysis GmbH” (SPECS), оснащенный источником рентгеновского характеристического излучения “XR-50M” с двойным Al/Ag-анодом, рентгеновским монохроматором “FOCUS-500” и полусферическим анализатором “PHOIBOS-150”. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ); эффект зарядки исходных образцов учитывали с помощью спектра Si2p оксида кремния SiO<sub>2</sub> ( $E_{cb} = 103.3$  эВ); относительные концентрации элементов определены на основе интегральных интенсивностей РФЭС-линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [11].

Кислотно-основные центры поверхности хроматографических материалов исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированных дейтерированного хлороформа и оксида углерода(II). Образцы прессовали без связующего в таблетки массой 20.0–27.0 мг, площадью 1.6–2.1 см<sup>2</sup>, после чего закрепляли в держателе и помещали в кювету. Перед адсорбцией образцы вакуумировали при 250°C в течение 1 ч [12]. Дейтерохлороформ адсорбировали при комнатной температуре и давлении 6.5 Торр, адсорбцию СО проводили при температуре жидкого азота в интервале давлений 0.1–10 Торр. ИК-спектры образцов до и после адсорбции молекул зондов регистрировали на фурье-спектрометре “Shimadzu 8300” с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и числом накопления спектров 200. Разностные ИК-спектры адсорбированного CDCl<sub>3</sub> разлагали на гауссовы компоненты и определяли

силу основных центров в шкале сродства к протону [8]:

$$PA = \frac{\lg(2265 - \nu_{CD}) + 4.36}{0.0066},$$

где  $PA$  – сродство к протону (Proton Affinity), кДж/моль;  $\nu_{CD}$  – частота максимума полосы поглощения, соответствующего валентным колебаниям C–D, см<sup>-1</sup>; 2265 – частота валентных колебаний C–D дейтерохлороформа в газовой фазе, см<sup>-1</sup>.

Концентрацию кислотных и основных этих центров ( $C$ , мкмоль/г) рассчитывали из интегральной интенсивности полос поглощения  $\nu_{CO}$  и  $\nu_{CD}$  соответственно, нормированной на массу 1 см<sup>2</sup> таблетки ( $A$ , см/г). Коэффициенты интегрального поглощения  $\nu_{CD}$  ( $A_0$ , см/мкмоль) взяты из работы [8].

Газохроматографические параметры удерживания тестовых органических соединений различных классов определяли на приборе “МА-ЭСТРО 7820” (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором на металлических наполненных колонках (1000 × 3 мм). Масса сорбентов в колонках, заполненных С-80, С-80 + Со(Ох)<sub>2</sub>, С-80 + Ni(Ох)<sub>2</sub>, С-80 + Cu(Ох)<sub>2</sub> составляла 3.347, 3.357, 3.693 и 3.022 г соответственно. Термодинамические характеристики адсорбции рассчитаны для 14 сорбатов, принадлежащих к различным классам органических соединений. Хроматографирование проводили в изотермическом режиме при температурах от 140 до 200°C, с объемной скоростью газа-носителя (гелий) 30 мл/мин (мониторинг проводился датчиками в устройстве хроматографа на выходе из нагретой колонки), использовали ввод малых проб сорбатов (0.05 мкл) в виде паровоздушных смесей, мертвое время удерживания определено по метану. Расчет термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений осуществляли из температурных зависимостей констант Генри [13], измерения выполнены в линейной области изотерм сорбции. Погрешность экспериментального определения величин удельного удерживаемого объема ( $V_g^T$ , см<sup>3</sup>/г) не превышала 4.5%, величин дифференциальных молярных теплот адсорбции ( $\bar{q}_{dif,1}$ , кДж/моль) и изменений энтропии ( $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ , Дж/(моль К)) адсорбции не превышала 2.9 кДж/моль и 7.0 Дж/(моль К) соответственно. Оценку вклада 8-оксихинолинатных модификаторов в удерживание адсорбатов ( $\delta$ , %) проводили согласно [14] на основе удельных удерживаемых объемов на колонках с модифицированным и исходным Силохромом С-80.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования химического состава силохромо́в, модифицированных 8-оксихинолинатами металлов, методами рентгенофлуоресцентного (табл. 1) анализа указывают на удовлетворительное соответствие количественного содержания элементов модификатора расчетным значениям (4% от массы носителя). Так, данные РФА по содержанию металлов согласуются с теоретическими (0.68% для Co и Ni, 0.72% для Cu) для всех модифицированных образцов. Некоторый избыток азота и углерода по отношению к металлу-комплексобразователю, вероятно, обусловлен координацией протонированной молекулы 8-оксихинолина  $M(Oxh)_2NOxh$ , что неизбежно в результате синтеза комплекса при pH 3–6.

На основании данных РФЭС показано, что атомное соотношение  $[M]/[N]$ , где  $M = Co, Ni$  и  $Cu$  в приповерхностном слое образцов 8-оксихинолинатов металлов наиболее близко к стехиометрическому составу для  $C-80 + Ni(Oxh)_2$  и составляет 0.6, для  $C-80 + Co(Oxh)_2$  и  $C-80 + Cu(Oxh)_2$  данное соотношение несколько повышено. В РФЭ-спектре образца  $C-80 + Ni(Oxh)_2$  наблюдаются основные пики  $Ni2p_{3/2}$  и  $Ni2p_{1/2}$  с энергией связи 854.7 и 872.2 эВ, а также соответствующие им пики shake-up-сателлитов с энергиями 860.5 и 878.4 эВ. Согласно данным [15, 16], а также сравнительному анализу спектров  $C-80 + Ni(Oxh)_2$ ,  $NiO$  и  $Ni(OH)_2$ , наличие сателлитов, отстоящих от основных пиков на ~6 эВ, характерно для состояния  $Ni^{2+}$  в исследуемом образце, а энергия связи  $Ni2p_{3/2}$  близка к энергии связи  $Ni2p_{3/2}$  никеля в структуре  $NiO$ . РФЭ-спектр  $C-80 + Co(Oxh)_2$  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  $Co^{2+}$ . В связи со склонностью кобальта при комплексобразовании с 8-оксихинолином находиться в октаэдрическом окружении, соответствующем  $Co(III)$ , в котором соседние структуры  $Co(Oxh)_2$  связаны в полимерные цепочки через кислород, в РФЭ-спектре наблюдается узкий пик в области 780.5 эВ со спин-орбитальным расщеплением 15.0 эВ, характеристичный для состояния  $Co^{3+}$  [16, 17]. В спектре  $Cu2p$  исследованного образца  $C-80 + Cu(Oxh)_2$  присутствуют характерные shake-up-сателлиты, которые соответствуют меди в состоянии  $Cu^{2+}$  и пики  $Cu2p$ , соответствующие меди в состоянии  $Cu^+$  [16, 18], что может быть связано с изменением окисленного состояния  $Cu(II)$  под действием рентгеновского излучения. Полученные результаты наряду с данными рентгенофлуоресцентного и HCNS-элементного анализов характеризуют состояние приповерхностного слоя модифицированного силохро́ма и сви-

**Таблица 1.** Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа образцов  $C-80 + M(Oxh)_2$ , мас. %

M	$c_M, \%$	N, %	C, %
Co	0.63	0.76	2.06
Ni	0.74	0.64	1.96
Cu	0.72	0.53	2.19

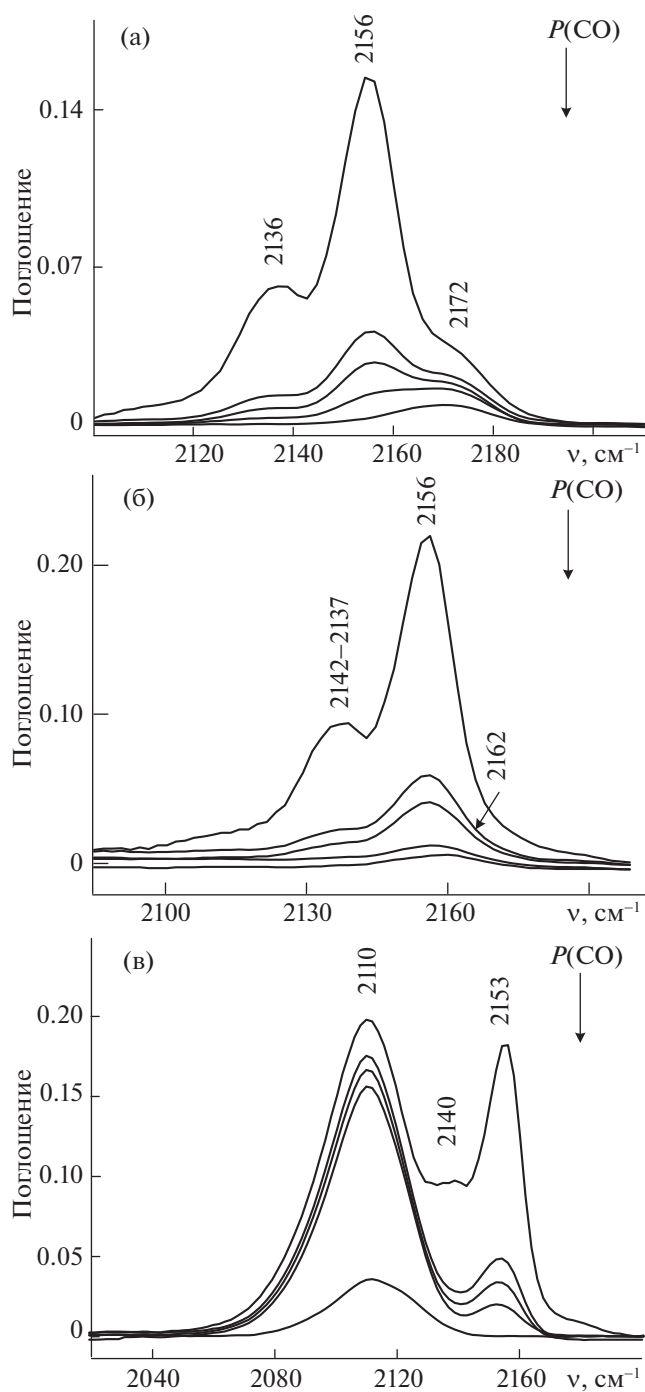
**Таблица 2.** Кислотные центры исходного и модифицированных Силохро́мов C-80

Образец	Свободные SiOH-группы	Льюисовские кислотные центры	
	$C_o, \text{мкмоль/г}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$C, \text{мкмоль/г}$
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

детельствуют об успешности проведенного модифицирования. Количество нанесенного модификатора контролировали по данным рентгенофлуоресцентного и HCNS-элементного анализа, погрешность задания количества модификатора не превышала 5%.

В разностных ИК-спектрах до и после адсорбции CO на хелатсодержащих силохро́мах исчезает полоса поглощения свободных силанольных групп ( $3745 \text{ см}^{-1}$ ) и появляется полоса, соответствующая водородносвязанным с монооксидом углерода Si–OH-группам ( $3650 \text{ см}^{-1}$ ). Отмечено, что после модифицирования силохро́ма 8-оксихинолинатами металлов количество свободных силанольных групп (определено по интегральной интенсивности полосы поглощения  $3745 \text{ см}^{-1}$ ) существенно снижается (табл. 2), что свидетельствует об их взаимодействии с комплексными модификаторами. При этом нанесенные модификаторы не экранируют поверхность силохро́ма полностью, что позволяет его активным центрам также участвовать в процессе хроматографического разделения.

Для образца  $C-80 + Ni(Oxh)_2$  в области  $2050–2200 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются три полосы поглощения с максимумами 2136, 2156 и  $2172 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к физической адсорбции CO, адсорбции CO на OH-группах и Ni-центрах соответственно (рис. 1а). В случае  $C-80 + Co(Oxh)_2$  полоса поглощения CO, адсорбированного на катионах кобальта ( $2162 \text{ см}^{-1}$ ), при повышении давления перекрывается с полосой CO, адсорбированного на OH-группах, что осложняет количественную оценку катионных центров (рис. 1б). В спектрах CO на  $C-80 + Cu(Oxh)_2$  наблюдается полоса при



**Рис. 1.** Разностные ИК-спектры СО, адсорбированного на С-80 + Ni(Oxh)<sub>2</sub> при давлении 10 Торр (а); С-80 + Ni(Oxh)<sub>2</sub> (б), С-80+Co(Oxh)<sub>2</sub> (в), С-80 + Cu(Oxh)<sub>2</sub> (г) в диапазоне давлений 0.1–10 Торр.

2110 см<sup>-1</sup>, сдвиг которой в низкочастотную область, вероятно, указывает на присутствие Cu<sup>+</sup> и согласуется с результатами РФЭС. Полоса с максимумом при 2153 см<sup>-1</sup> и резко возрастающей интенсивностью при повышении давления СО со-

ответствует его адсорбции на свободных Si–ОН-группах поверхности (рис. 1в).

Рассчитанная на основе результатов низкотемпературной адсорбции СО концентрация льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) на поверхности хелатсодержащих материалов возрастает в ряду: С-80 + Cu(Oxh)<sub>2</sub> < С-80 + Co(Oxh)<sub>2</sub> < С-80 + Ni(Oxh)<sub>2</sub> (табл. 2). Заниженное по сравнению с расчетным (115 мкмоль/г) количество ЛКЦ, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при адсорбции СО на катионах металлов, находящихся в окружении 8-оксихинолиновых лигандов. Перераспределение электронной плотности с лигандов на металл N(O) → M<sup>2+</sup> является причиной небольшой силы изученных ЛКЦ.

Изучены ИК-спектры дейтерохлороформа, адсорбированного на исходном и модифицированном 8-оксихинолинатами кобальта, никеля и меди Силохроме С-80. Валентные колебания связи С–D адсорбированного CDCl<sub>3</sub> проявляются в диапазоне волновых чисел 2210–2280 см<sup>-1</sup>. Разложение суммарного контура перекрывающихся полос поглощения на индивидуальные гауссовы компоненты позволило выявить различия основных центров изученных образцов. Для исходного Силохрома С-80 зарегистрирована одна полоса (2265 см<sup>-1</sup>), соответствующая основным центрам кремнеземного носителя (атомы кислорода силоксановых и силанольных групп). Для хелатсодержащих сорбентов проявляются три полосы поглощения различной интенсивности, одна из которых (2262–2264 см<sup>-1</sup>) связана с оставшейся свободной от модификаторов поверхностью носителя (основной центр 1), а две новые полосы в области меньших частот (2245–2256 и 2217–2228 см<sup>-1</sup>) – с центрами 8-оксихинолиновых хелатов (2 и 3).

В табл. 3 приведены результаты оценки силы основных центров в единицах сродства к протону (РА). Величина РА = 805–858 кДж/моль для центра 2 (2245–2256 см<sup>-1</sup>) характерна для О-содержащих оснований [19, 20], и их появление связано с атомами кислорода 8-оксихинолинов металлов. Сила основного центра 3 (РА = 898–915 кДж/моль) близка к основности азотсодержащих оснований, что указывает на взаимодействие дейтерохлороформа с N-атомами 8-оксихинолиновых лигандов. Таким образом, в результате предложенного модифицирования на поверхности аэросилогеля наблюдаются два новых типа сильных основных центров (O= и N≡), а суммарное количество протонакцепторных центров возрастает в 5–8 раз. Кроме того, количество центров существенно превосходит количество атомов азота и кислорода в 8-оксихинолинатах переходных металлов на поверхности Силохрома С-80 (расчетное и по данным элементного анализа). Это указывает на взаимодействие модификатора

**Таблица 3.** Концентрация ( $C_i$ , мкмоль/г,  $i = 1, 2$  и  $3$ ) и сила основных центров ( $PA$ , кДж/моль) Силохрома С-80 и хелатсодержащих сорбентов на его основе

Образец	2265–2262 $\text{cm}^{-1}$		2245–2256 $\text{cm}^{-1}$		2217–2228 $\text{cm}^{-1}$		$\Sigma C_i$
	$C_1$	$PA$	$C_2$	$PA$	$C_3$	$PA$	
С-80	450	<660	—	—	—	—	450
С-80 + $\text{Co}(\text{Oxh})_2$	870	777	1870	829	857	906	3597
С-80 + $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$	1230	661	1451	805	915	898	3596
С-80 + $\text{Cu}(\text{Oxh})_2$	823	733	1247	858	383	915	2453

**Таблица 4.** Дифференциальные молярные теплоты адсорбции ( $\bar{q}_{\text{dif}, 1}$ , кДж/моль), изменения энтропии ( $\Delta \bar{S}_{1,C}^0$ , Дж/(моль К)) адсорбции на исходном Силохроме С-80 (I) и силохромах, модифицированных 8-оксихинолинами металлов ( $M = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{III})$  и  $\text{Cu}(\text{IV})$ ) и вклады модификаторов ( $\delta$ , %) в удерживание сорбатов

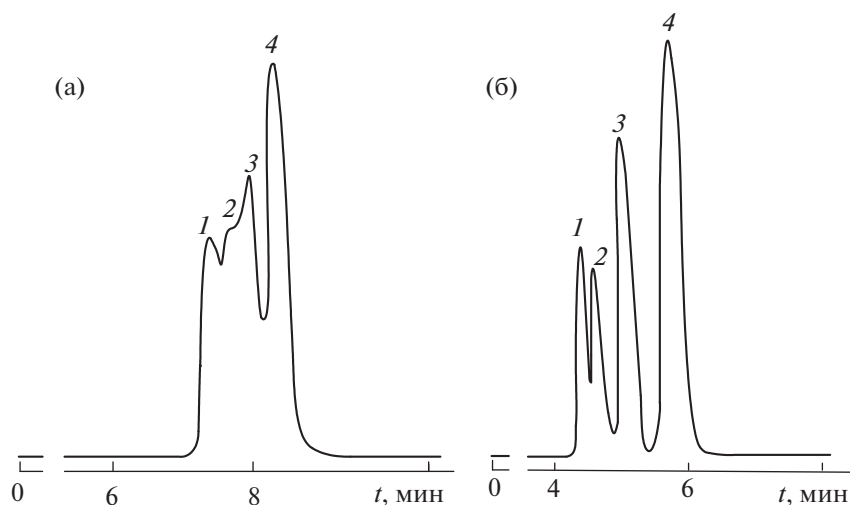
Адсорбат	$\bar{q}_{\text{dif}, 1}$ , кДж/моль				$\Delta \bar{S}_{1,C}^0$ , Дж/(моль К)				$\delta$ , %		
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	33	36	49	39	118	118	149	132	80.0	120.0	60.0
<i>n</i> -Гептан	37	39	55	41	121	120	156	127	82.9	137.1	22.9
<i>n</i> -Октан	44	41	57	41	133	121	162	123	85.1	124.2	11.5
1-Нитропропан	54	67	71	50	146	173	183	139	1.7	0.2	1.0
Гептен-1	41	49	56	42	129	142	158	123	1.1	1.0	1.9
Бензол	40	43	45	44	128	131	136	136	80.0	62.9	12.9
Толуол	43	44	53	42	131	128	148	126	75.8	90.9	16.7
<i>o</i> -Ксилол	47	58	64	44	135	154	167	125	120.1	129.6	15.6
Мезитилен	53	61	68	48	144	156	172	129	119.5	122.5	17.4
Пиридин	73	70	79	76	173	167	186	182	−15.3	−10.1	−10.3
Ацетон	61	64	68	71	160	177	183	191	−41.9	−33.8	−61.2
Бутанон-2	62	64	61	67	159	173	164	178	−50.2	−53.4	−56.2
Этанол	53	69	59	53	149	187	162	152	−25.2	−20.4	−56.5
Пропанол-1	56	72	61	53	150	188	163	146	−19.0	−15.6	−35.7

с активными центрами носителя, причем заметная часть электронной плотности лигандов, вероятно, передается на поверхность силохрома.

Значения дифференциальных молярных теплот адсорбции и изменения дифференциальных молярных энтропий адсорбции органических соединений различных классов на модифицированных адсорбентах приведены в табл. 4. Рассчитанные на основе хроматографических данных термодинамические характеристики адсорбции указывают на повышение адсорбционного потенциала модифицированных сорбентов, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводородов, кетонов и спиртов (на 3–20 кДж/моль). При этом максимальное увеличение  $\bar{q}_{\text{dif}, 1}$  наблюдается для С-80 +  $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$  и С-80 +  $\text{Co}(\text{Oxh})_2$ , характеризующихся наибольшей доступностью основных центров, способных к специфическим взаимодействиям с

молекулами адсорбатов, а также возросшей в результате модифицирования силой дисперсионных взаимодействий с адсорбатами алканового ряда. Изменения абсолютных величин энтропии адсорбции на силохромах, модифицированных 8-оксихинолинами металлов, выше, чем на исходном Силохроме С-80, что свидетельствует о снижении подвижности молекул адсорбатов на хелатсодержащей поверхности (локализация адсорбции). Наиболее выраженный эффект наблюдается для алкенов, нитросоединений и ароматических углеводородов на С-80 +  $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$ . Для Силохрома С-80, модифицированного комплексом  $\text{Cu}(\text{Oxh})_2$ , отмечается незначительное снижение абсолютных величин энтропии адсорбции аренов в связи с меньшей активностью адсорбента в процессах  $\pi$ -комплексобразования.

Концентрация свободных SiOH групп на поверхности адсорбентов (табл. 2) убывает в ряду С-



**Рис. 2.** Хроматограммы разделения смеси кетонов на Силохроме С-80 (а) и Силохроме С-80, модифицированном  $\text{Co}(\text{Oxh})_2$  (б); режим программирования температуры 130–250°C, скорость нагрева 10 К/мин; 1 – 5-метилгексанон-3, 2 – гептанон-2, 3 – 5-метилгептанон-3, 4 – 2,6-диметилгептанон-4.

80 > C-80 +  $\text{Cu}(\text{Oxh})_2$  > C-80 +  $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$  > C-80 +  $\text{Co}(\text{Oxh})_2$ , однако максимальное снижение  $\delta$  (табл. 4) для спиртов отмечено для  $\text{Cu}(\text{Oxh})_2$ -содержащего силохрома, что указывает на значительный вклад в адсорбцию полярных молекул не только силанольных групп, но и активных центров модификаторов ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{N}_{\text{Ar}}$ ,  $\text{O}=\text{}$ ). Так, данные табл. 3 указывают на наибольшую концентрацию N- и O-содержащих основных центров для C-80 +  $\text{Co}(\text{Oxh})_2$  > C-80 +  $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$ , что обеспечивает менее значительное снижение  $\delta$  кетонов и спиртов для данных сорбционных материалов, несмотря на экранирование силанольных групп поверхности. Вклад 8-оксихинолилатных модификаторов в удерживание ароматических углеводородов характеризуется положительными значениями  $\delta$ , что связано с участием льюисовских кислотных центров модификаторов в адсорбции аренов. Так, максимальное возрастание  $\delta$  (63–129%) для C-80 +  $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$  согласуется с наибольшей концентрацией  $\text{M}^{2+}$ -центров на поверхности адсорбентов.

При изучении возможности практического применения полученных материалов показано, что Силохром С-80, модифицированный 8-оксихинолилатными никеля и кобальта, подходит для разделения карбонильных соединений нормального и изостроения благодаря донорно-акцепторному комплексообразованию и образованию водородных связей с адсорбентом в процессе разделения. Например, в режиме программирования температуры на модифицированном 8-оксихинолилатом  $\text{Co}(\text{II})$  сорбенте, в отличие от исходного Силохрома С-80, удается разделить модельную

смесь метилзамещенных и изомерных кетонов (рис. 2).

В результате проведенного комплексного исследования кислотно-основных и хроматографических свойств Силохрома С-80, адсорбционно модифицированного 8-оксихинолилатами кобальта(II), никеля(II) и меди(II), показано, что предложенный вариант модифицирования оказывает значимое влияние на состав и концентрацию активных в процессах адсорбции центров поверхности. Полученные хелатсодержащие материалы, в отличие от исходного силохрома, характеризуются присутствием новых O- и N-содержащих основных центров, а также льюисовских кислотных центров  $\text{M}^{2+}$ . Однако в связи со строением 8-оксихинолилатов металлов сила последних невелика, и наибольший вклад в процессы адсорбции и разделения, вероятно, вносят основные центры. При этом, согласно значениям концентрации и силы кислотно-основных центров поверхности, а также термодинамическим характеристикам адсорбции, наиболее выгодными для применения в аналитической газовой хроматографии органических соединений свойствами обладают сорбенты, модифицированные 8-оксихинолилатами кобальта(II) и никеля(II). Возможность практического применения полученных материалов показана на примере селективного газохроматографического разделения смеси кетонов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.9607.2017/8.9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adsorption on Silica Surfaces / Ed. by *E. Papirer*. Surfactant Science Series. New York: Marcel Dekker, 2000. V. 90.
2. *Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А.* Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит, 2003. 136 с.
3. *Dubey B.L., Tiwari N.* // *J. Therm. Anal.* 1997. V. 48. P. 885.
4. *Okabe N., Saishu H.* // *Acta Cryst.* 2001. V. 57. P. 251.
5. *Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G., Kirin V.P.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. № 4. P. 533.
6. *Little L.H.* *Infrared Spectra of Adsorbed Species* / London: Academic Press Inc., 1966. 428 p.
7. *Lercher J.A., Gründling Ch., Eder-Mirth G.* // *Catal. Today.* 1996. V. 27. Iss. 3–4. P. 353.
8. *Паукштис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
9. *McCue A.J. et al.* // *Catal. Today.* 2016. V. 259. Part 1. P. 19.
10. *Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G.* // *Adv. Materials Res.* 2014. V. 1040. P. 405.
11. *Scofield, J.H.* // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. V. 8. P. 1–137.
12. *Williams C., Makarova M.A., Malysheva L.V. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 3473.
13. *Кудряшов С.Ю., Павлов М.Ю., Копытин К.А. и др.* // *Жидк. крист. и их практич. исполъз.* 2010. Вып. 1 (31). С 68.
14. *Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спирыева Е.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 98. № 8. С. 1424. *Onuchak L.A., Burmatnova T.S., Spiryayeva E.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 8. P. 1308.
15. *Shalvoy R.B., Reucroft P.J., Davis B.H.* // *J. Catal.* 1979. V. 56. № 3. P. 336.
16. *McIntyre N.S., Cook M.G.* // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 13. P. 2208.
17. *Khassin A.A., Yurieva T.M., Kaichev V.V. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 175 (1). P. 189.
18. *Strohmeier B.R., Leyden D.E., Field R.S. et al.* // *J. Catal.* 1985. V. 94. № 2. P. 514.
19. *Kebarle P.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1977. V. 25. P. 445–476.
20. *Gal J.F., Pierre-Charles Maria.* *Protonic Acidity and Basicities in the Gas Phase and Solution* / Ed. by R.W. Taft, *Progress Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1983. V. 14. 159 p.