

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ(II)
С АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ
ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ****А.И. Бугаева, Ю.Г. Слизов**

Александра Игоревна Бугаева*, Юрий Геннадьевич Слизов

Химический факультет, Томский государственный университет, пл. Ленина, 36, Российская Федерация, 634050

E-mail: sandra_tsu@mail.ru*, decan@xf.tsu.ru

Получены газохроматографические сорбенты на основе Силохрома С-80, адсорбционно модифицированные 8-оксихинолином, 1-фенилазо-2-нафтолатом, 2-нитрозо-1-нафтолатом никеля(II). Установлено, что термическая устойчивость хелатсодержащих сорбентов (до 170–350 °С) достаточна для осуществления газохроматографических разделений. ИК- и КР-спектры полученных материалов подтвердили успешность процессов комплексообразования при синтезе комплексных соединений никеля(II) и сохранение координационных связей после нанесения хелатов на силикагель. Исследованы характеристики поверхности и пористой структуры приготовленных сорбентов. В результате адсорбционного модифицирования Силохрома С-80 хелатами никеля(II) величина его площади удельной поверхности (84 м²/г) уменьшается на 12–32 м²/г наряду со снижением средних размеров пор, что указывает на закрепление модификаторов на краях крупных пор. Показано, что модифицирование Силохрома С-80 8-оксихинолином, 1-фенилазо-2-нафтолатом, 2-нитрозо-1-нафтолатом никеля(II) оказывает существенное влияние на хроматографическую полярность и селективность сорбентов. Присутствие в составе 2-нитрозо-1-нафтолата никеля(II) полярной нитрозо-группы делает более доступным металлический центр для донорно-акцепторных взаимодействий с сорбатами (пиридином, карбонильными соединениями). Также нитрозо-группа проявляет активность при образовании водородных связей со спиртами, что затрудняет их элюирование при температурах колонки ниже 170 °С. Наибольшее сродство к представителям гомологического ряда аренов проявляет силохром, модифицированный комплексом никеля(II) с наименее объемными 8-оксихинолиновыми лигандами, что приводит к увеличению времен удерживания ароматических и полиароматических соединений наряду с возрастанием селективности сорбента. Показана возможность практического применения хроматографической колонки, заполненной Силохромом С-80 с нанесенным 8-оксихинолином никеля(II) для газохроматографического (ДИП) разделения смесей полиароматических соединений в режиме программирования температуры.

Ключевые слова: газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, комплексы никеля(II), 8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, хроматографическая полярность

SILICA GEL MODIFICATION BY NICKEL(II) COMPLEXES WITH NITROGEN- AND OXYGEN-CONTAINING ORGANIC LIGANDS FOR GAS CHROMATOGRAPHY

A.I. Bugaeva, Yu.G. Slizhov

Aleksandra I. Bugaeva*, Yuriy G. Slizhov

Department of Chemistry, Tomsk State University, Lenin sqr., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: sandra_tsu@mail.ru*, decan@xf.tsu.ru

Gas chromatographic sorbents based on Silochrome S-80 adsorptively modified with 8-hydroxyquinolate, 1-phenylazo-2-naphtholate and 2-nitroso-1-naphtholate of nickel(II) have been obtained. It has been established that the thermal stability (up to 170–350 °C) of chelate-containing sorbents is sufficient for carrying out gas chromatographic separations. The IR and Raman spectra of the obtained materials confirmed the success of the complexation processes in the synthesis of complex nickel(II) compounds and the retention of coordination bonds after the deposition of chelates on silica gel. The characteristics of the surface and the porous structure of the prepared sorbents are investigated. As a result of adsorptive modification of Silochrome S-80 with nickel(II) chelates, its specific surface area (84 m²/g) decreases by 12–32 m²/g along with a decrease in the average pore size, which indicates the fixation of modifiers at the edges of large pores. It was shown that modification of Silochrome S-80 with 8-hydroxyquinolate, 1-phenylazo-2-naphtholate, 2-nitroso-1-naphtholate of nickel(II) has a significant effect on the chromatographic polarity and selectivity of sorbents. The presence of a polar nitroso-groups in the composition of nickel(II) 2-nitroso-1-naphtholate makes the metal center more accessible for donor-acceptor interactions with sorbates (pyridine, carbonyl compounds). Also, the nitroso-group is active in the formation of hydrogen bonds with alcohols, which complicates their elution at column temperatures below 170 °C. The greatest affinity to the homologous of arenes is shown by silochrome modified by a nickel(II) complex with the least bulky 8-hydroxyquinolate ligands, which leads to an increase in the retention times of aromatic and polyaromatic compounds along with an increase of the sorbent selectivity. The possibility of practical application of a chromatographic column filled with Silochrome S-80 with deposited nickel(II) 8-hydroxyquinolate for gas chromatographic (FID) separation of mixtures of polyaromatic compounds in the temperature programming mode is shown.

Key words: gas chromatography, chelate-containing sorbents, nickel(II) complexes, 8-hydroxyquinoline, 1-phenylazo-2-naphthol, 2-nitroso-1-naphthol, chromatographic polarity

Для цитирования:

Бугаева А.И., Слизов Ю.Г. Модифицирование силикагеля комплексами никеля(II) с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами для газовой хроматографии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 59–66

For citation:

Bugaeva A.I., Slizhov Yu.G. Silica gel modification by nickel(II) complexes with nitrogen- and oxygen-containing organic ligands for gas chromatography. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 1. P. 59–66

ВВЕДЕНИЕ

Развитие теоретического подхода к выбору модификаторов для получения хроматографических сорбентов с прогнозируемыми значениями полярности и селективности является одной из актуальных задач современной хроматографии [1-4]. Насадочные колонки по-прежнему активно используются для газохроматографического контроля сырья и продукции химической, нефтехимической промышленности и других отраслей [5-6],

что требует широкого набора сорбционных материалов, аналитические характеристики которых позволяют осуществлять надежный и экспрессный газохроматографический анализ. Модифицирование силикагеля термостабильными хелатами переходных металлов и комплексное экспериментальное исследование их физико-химических свойств является перспективным направлением [7-10], так как внутрикомплексные модификаторы за счет способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с адсорбатами позволяют целе-

направленно регулировать полярность и селективность хроматографических материалов.

Применение в качестве модификаторов для хроматографических сорбентов плоских или октаэдрических комплексов переходных металлов и азот-, кислородсодержащих органических лигандов с ароматическими фрагментами в структуре, выгодно ввиду наличия в их молекулах сразу нескольких активных центров. Комплексы никеля(II) с доступными аналитическими реагентами, такими как 8-оксихинолин, 1-фенилазо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол характеризуются плоской квадратной координацией [11-13], что обеспечивает доступность электронодонорных атомов азота, кислорода, а также π -систем и комплексообразующих ионов металлов для межмолекулярных взаимодействий с сорбатами непосредственно в ходе газохроматографического разделения.

Работа посвящена изучению влияния состава и размеров лигандов в комплексных соединениях никеля(II) на хроматографические и сорбционные свойства модифицированного ими силикагеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы для приготовления хелатсодержащих хроматографических материалов применяли силикагель марки Силохром С-80 (фракция 0,200-0,355 мм, ХромЛаб). С использованием солей никеля(II) и соответствующих лигандов синтезированы модификаторы по известным методикам: 8-оксихинолинат ($\text{Ni}(\text{Oxh})_2$) [14], 1-фенилазо-2-нафтолат ($\text{Ni}(\text{SudanI})_2$) [12] и 2-нитрозо-1-нафтолат ($\text{Ni}(\text{2-nqo})_2$) [13] никеля(II). Комплексные соединения наносили на поверхность Силохрома С-80 (4% от массы твердого носителя) из раствора (в хлороформе для $\text{Ni}(\text{SudanI})_2$, диметилформамиде для $\text{Ni}(\text{Oxh})_2$ и $\text{Ni}(\text{2-nqo})_2$) методом постепенного испарения растворителя.

Синтезированные комплексные соединения и модифицированные ими сорбенты ($\text{C-80} + \text{Ni}(\text{Oxh})_2$, $\text{C-80} + \text{Ni}(\text{SudanI})_2$, $\text{C-80} + \text{Ni}(\text{2-nqo})_2$) были изучены методами ИК- и КР-спектроскопии с использованием спектрометров «Cary 600» (Agilent Technologies) и «Senterra» (Bruker) соответственно. Термическая устойчивость полученных материалов установлена методом термогравиметрического анализа («STA 449C» (Netzsch-Gerätebau GmbH)) в интервале температур 25-600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в воздушной и в инертной атмосферах. Поверхность исходного и хелатсодержащих силохромов исследована методами растровой электронной микроскопии («Hitachi TM 3000») с

приставкой для энергодисперсионного микроанализа («QUANTAX 70»). Методом низкотемпературной адсорбции азота («TriStar 3020» (Micrometrics)) определены площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) сорбентов (многоточечным методом БЭТ) и параметры пористой структуры (программным методом ВЖН).

Модифицированными сорбентами заполняли металлические насадочные колонки 1000×3 мм (Agilent). Исследование хроматографических свойств хелатсодержащих силохромов проводили на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий (объемная скорость 30 мл/мин), объем проб адсорбатов не превышал 0,05 мкл. Обработка хроматографических данных проведена согласно [15], расчет термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений осуществляли из температурных зависимостей констант Генри [16-17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах комплексных соединений и модифицированных ими сорбентов (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей соответствующих лигандов (для $\text{Ni}(\text{SudanI})_2$ результаты обсуждались в работе [18]). Спектр 8-оксихинолината $\text{Ni}(\text{II})$ содержит полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{H})$ связей, в области 3070-3020 cm^{-1} , колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ связей хинолиновых колец с максимумами в области 1650-1420 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ в области 1230-1100 cm^{-1} . В ИК спектре комплекса никеля(II) с 2-нитрозо-1-нафтолом по сравнению со спектром несвязанного лиганда (2-nqoH) наблюдается сдвиг валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ в область меньших волновых чисел (1604 cm^{-1} и 1595 cm^{-1} для $\text{Ni}(\text{2-nqo})_2$, 1664 и 1628 cm^{-1} для 2-nqoH). Полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ (3195 cm^{-1} и 1064 cm^{-1} соответственно), присутствуют только в ИК спектре исходного 2-нитрозо-1-нафтола.

В КР спектрах 8-оксихинолината, 1-фенилазо-2-нафтолата и 2-нитрозо-1-нафтолата никеля(II) наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{M}-\text{O}$, $\text{M} \rightarrow \text{N}$ (500-200 cm^{-1}), которые отсутствуют в спектрах несвязанных лигандов и сохраняются после нанесения хелата на поверхность Силохрома С-80 (рис. 2).

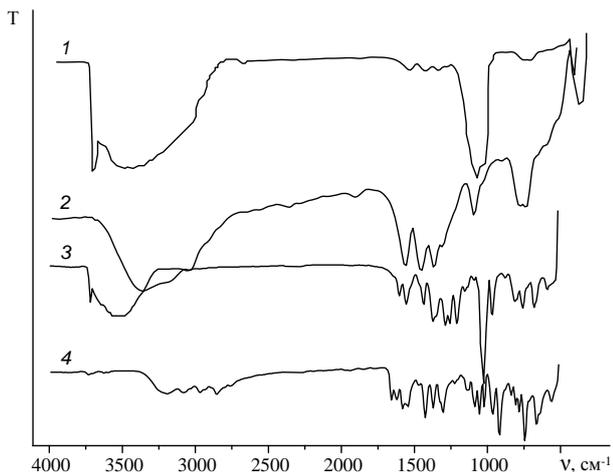


Рис. 1. ИК спектры изученных образцов; 1 – C-80 + Ni(Oxh)₂, 2 – Ni(Oxh)₂, 3 – Ni(2-nqo)₂, 4 – 2-nqoH
 Fig. 1. IR spectra of the studied samples; 1 – C-80 + Ni(Oxh)₂, 2 – Ni(Oxh)₂, 3 – Ni(2-nqo)₂, 4 – 2-nqoH

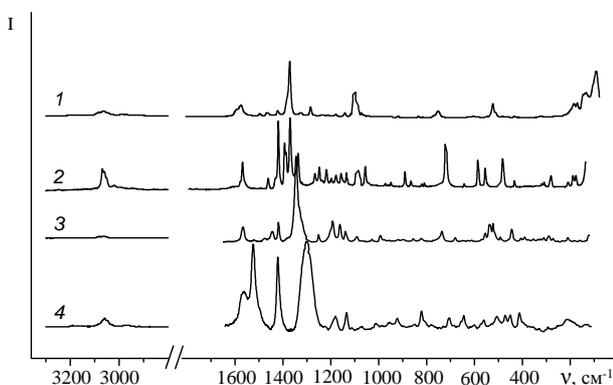


Рис. 2. КР спектры модифицированного Силохрома С-80; 1 – C-80 + Ni(Oxh)₂, 2 – C-80 + HOxh, 3 – C-80 + Ni(SudanI)₂, 4 – C-80 + Ni(2-nqo)₂
 Fig. 2. Raman spectra of modified Silokhrom C-80; 1 – C-80 + Ni(Oxh)₂, 2 – C-80 + HOxh, 3 – C-80 + Ni(SudanI)₂, 4 – C-80 + Ni(2-nqo)₂

Микрофотографии хелатсодержащего Силохрома С-80 показывают, что модификаторы распределены равномерно на его поверхности в виде частиц различной формы. Так, Ni(Oxh)₂ осаждается в виде вытянутых прямоугольных призм и чешуек, а Ni(SudanI)₂ и Ni(2-nqo)₂ – в виде игольчатых кристаллов.

Согласно результатам термогравиметрического анализа, наиболее высокой термостабильностью (до 350 °С) характеризуется сорбент С-80 + Ni(Oxh)₂, что позволяет использовать его для разделения, в том числе высококипящих органических соединений. Верхние границы диапазона рабочих температур для С-80 + Ni(SudanI)₂ и С-80 + Ni(2-nqo)₂ составляют 240 °С и 170 °С, соответственно.

Исследования пористой структуры хелатсодержащих материалов показали, что адсорбци-

онное модифицирование Силохрома С-80 комплексными соединениями никеля(II) приводит к уменьшению его S_{уд}, а также средних диаметров (d) и суммарных объемов пор, что, вероятно, связано с закреплением комплексов на краях крупных пор. Так, для Силохрома С-80 S_{уд} составляет 84 м²/г, d_{пор} – 42,2 нм, а после модифицирования значения S_{уд} и d_{пор} находятся в диапазоне 72-52 м²/г и 36,4-35,5 нм, соответственно.

Константы Генри адсорбции спиртов (табл. 1) на материалах С-80 + Ni(Oxh)₂ и С-80 + Ni(SudanI)₂, несмотря на частичное экранирование силанольных и силоксановых групп поверхности силикагеля, незначительно ниже, чем соответствующие константы на немодифицированном Силохроме С-80. Атом кислорода в составе плоских 8-оксихинолилатов и 1-фенилазо-2-нафтолатов никеля (II) доступен для процессов образования водородных связей с молекулами гидроксильных соединений. Кислород, входящий в состав 2-нитрозо-1-нафтолатных лигандов, значительно отличается по свойствам и характеризуется большей доступностью неподеленных электронных пар, что способствует сильному удерживанию полярных молекул спиртов, элюирование которых затруднено при температурах колонки ниже 170 °С. Наибольшее сродство к ароматическим соединениям в ряду полученных сорбентов проявляет Силохром С-80, модифицированный 8-оксихинолилатом никеля(II). Небольшие 8-оксихинолилатные лиганды в составе плоского комплекса сохраняют доступность льюисовских кислотных центров (Ni²⁺) для межмолекулярных взаимодействий с ароматами.

Таблица 1

Константы Генри (K_{1,с}) адсорбционного равновесия тестовых соединений на хелатсодержащих сорбентах, 150 °С

Table 1. Henry constants (K_{1,с}) of adsorption equilibrium of test compounds on chelate-containing sorbents, 150 °С

Тестовое соединение	K _{1,с} , см ³ /м ²			
	С-80	С-80 + Ni(Oxh) ₂	С-80 + Ni(SudanI) ₂	С-80 + Ni(2-nqo) ₂
Этанол	0,17	0,16	0,16	*
Бензол	0,04	0,08	0,05	0,05
Бутанон-2	0,53	0,22	0,69	0,34
1-Нитропропан	0,32	0,45	0,34	0,28

Примечание: * - элюирование затруднено при 150 °С
 Note: * - elution difficult at 150 °С

Значения термодинамических характеристик адсорбции тестовых соединений на хелатсодержащих силохромах (табл. 2) указывают на повышение адсорбционного потенциала С-80 + Ni(Oxh)₂, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводородов и спиртов (на 3-23 кДж/моль). Небольшой объем 8-оксихинолилатных лигандов в составе

плоского комплекса обеспечивает доступность N-, O-содержащих центров и ароматических хинолиновых колец. Силохром, модифицированный 1-фенилазо-2-нафтолатом никеля(II), характеризуется незначительными изменениями термодинамических характеристик адсорбции аренов по сравнению с исходным силикагелем ввиду экранирующего эффекта фенильного заместителя.

Таблица 2

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

Table 2. Differential molar heats of adsorption $\bar{q}_{dif,1}$, changes in the entropy of adsorption $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ of test compounds on the Silochrome S-80 and silochromes modified with nickel(II) chelates

Адсорбат	$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль				$-\Delta\bar{S}_{1,C}^0$, Дж/(моль К)			
	С-80	С-80 + Ni(Oxh) ₂	С 80 + Ni(SudanI) ₂	С 80 + Ni(2-nqo) ₂	С-80	С-80 + Ni(Oxh) ₂	С 80 + Ni(SudanI) ₂	С 80 + Ni(2-nqo) ₂
n-Гексан	33	49	43	42	118	149	133	132
n-Гептан	37	55	44	45	121	156	135	134
n-Октан	40	57	47	45	124	162	137	139
n-Нонан	42	65	49	47	127	170	143	142
1-Нитропропан	54	71	51	56	146	183	138	152
Гептен-1	41	56	40	40	129	158	126	125
Бензол	40	45	48	39	128	136	144	127
Толуол	43	53	46	44	131	148	133	132
o-Ксилол	47	64	48	41	135	167	134	118
n-Ксилол	49	61	48	38	138	163	134	112
Мезитилен	53	68	52	49	145	172	138	133
Псевдокумол	52	72	53	47	141	181	140	127
Пиридин	73	79	59	88	173	186	142	207
Ацетон	61	68	55	91	161	183	147	238
Буганон-2	62	61	64	75	159	164	162	193
Метанол	46	58	70	-	139	166	194	-
Этанол	53	59	56	-	149	162	156	-
Пропанол-1	56	61	60	-	150	163	160	-
Буганол-1	62	65	67	-	158	186	166	-

Изменения абсолютных величин энтропии адсорбции тестовых соединений максимальны на силохроме, модифицированном 8-оксихинолилатом никеля(II), что указывает на снижение подвижности молекул адсорбатов на модифицированной поверхности и локализации адсорбции на активных центрах С-80 + Ni(Oxh)₂. Для силохрома с нанесенным 2-нитрозо-1-нафтолатным комплексом Ni(2-nqo)₂ наблюдается снижение абсолютных величин энтропии адсорбции аренов по сравнению с Силохромом С-80 в связи с меньшей активностью адсорбента в процессах π -комплексобразования. Однако отмечено значительное возрастание значений $|\Delta\bar{S}_{1,C}^0|$ пиридина на С-80 + Ni(nqo)₂, что указывает на доступность металлического центра для донорно-акцепторных взаимодействий с электронодонорными адсорбатами. Вероятно, это связано

с ослаблением координационного взаимодействия комплексобразователя с азотом ввиду перераспределения электронной плотности с азота на кислород в нитрозосоединениях. Также в согласовании с этим адсорбция кетонов заметно более локализована на С-80 + Ni(2-nqo)₂ ($\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ ацетона возрастает на 77 Дж/(моль·К) по сравнению с Силохромом С-80).

Хелатсодержащие хроматографические материалы апробированы для разделения смесей органических соединений различного состава. Силохром С80, модифицированный комплексом Ni(SudanI)₂, характеризуется пониженной полярностью по отношению к альдегидам и кетонам, что позволяет добиться экспрессного и селективного разделения смесей карбонильных соединений по сравнению с немодифицированным Силохромом

С-80. Увеличение времен удерживания и селективности Силохрома С-80 в результате модифицирования 8-оксихинолином никеля(II) по отношению к ароматическим углеводородам, а также высокая термическая устойчивость С-80 + Ni(Oxh)₂ позволяют в режиме программирования температуры значительно улучшить качество разделения смесей высококипящих и полициклических ароматических углеводородов (рис. 3), являющихся приоритетными загрязнителями в списке ЕС, ЕРА и в России [19-20]. Полученный хроматографический сорбент обладает повышенной по сравнению с исходным Силохромом С-80 разделительной способностью по отношению к нафталину и дифенилу, фенантрону и антрацену, флуорантену.

ВЫВОДЫ

Таким образом, сравнительная оценка полярности хроматографических сорбентов на основе Силохрома С-80, модифицированного комплексами никеля(II) с азот- и кислородсодержащими органическими лигандами, показала, что на свойства полученных материалов оказывают взаимосвязанное влияние состав и размер хелатного модификатора. Так, плоскоквадратные комплексы с 8-оксихинолиновыми лигандами приводят к закреплению на поверхности силохрома доступных для π-комплексобразования металлических кислотных центров Льюиса, что более благоприятно сказывается на характеристиках разделения смесей аренов, чем в случае Силохрома С-80, модифицированного комплексом никеля(II) с объемными 1-фенилазо-2-нафтолатными лигандами. Для сорбента, модифицированного 2-нитрозо-1-нафтолатом никеля(II), в связи с присутствием в составе лиганда высокополярных нитрозо-групп, ослабляющих координационную связь Ni-N, наблюдается локализация адсорбции соединений, склонных к донорно-акцепторным взаимодействиям и образованию водородных связей, что приводит к размыванию их хроматографических полос и сложности элюирования при температурах колонки ниже 170 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Milyushkin A.L., Matyushin D.D., Buryak A.K. A peculiar chromatographic selectivity of porous graphitic carbon during the separation of dileucine isomers. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1613. P. 460724. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.460724.
2. Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Тимофеева Д.В. Полярность модифицированных тиминном и 6-метилурацилом пористых полимеров по данным обращенной газовой хроматографии. *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 12. С. 1846-1850. DOI: 10.1134/S0044453719120082.
3. Rykowska I., Wasiak W. Stationary Phases for Complexation Gas Chromatography and Microextraction Methods. *Isr. J. Chem.* 2016. V. 56. N 11-12. P. 968-976. DOI: 10.1002/ijch.201600064.

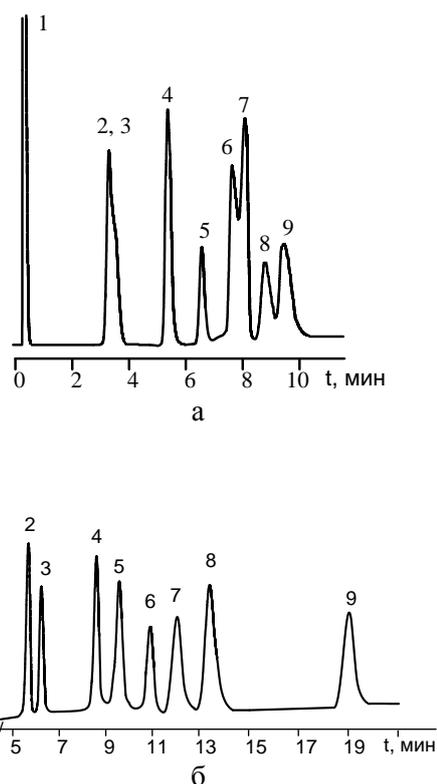


Рис. 3. Хроматограммы смеси ароматических углеводородов на С-80 (а), на С-80 + Ni(Oxh)₂ (б); режим программирования температуры 130 – 250 °С, скорость нагрева 10 °С/мин; 1 – бензол, 2 – нафталин, 3 – дифенил, 4 – аценафтен, 5 – флуорен, 6 – фенантрен, 7 – антрацен, 8 – стильбен, 9 – флуорантен
 Fig. 3. Chromatograms of a mixture of aromatic hydrocarbons on C-80 (a), on C-80 + Ni(Oxh)₂ (b); temperature programming mode 130 - 250 °C, heating rate is 10 °C/min; 1 – benzene, 2 – naphthalene, 3 – diphenyl, 4 – acenaphthene, 5 – fluorene, 6 – phenanthrene, 7 – anthracene, 8 – stilbene, 9 – fluoranthene

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. 0721-2020-0037.

REFERENCES

1. Milyushkin A.L., Matyushin D.D., Buryak A.K. A peculiar chromatographic selectivity of porous graphitic carbon during the separation of dileucine isomers. *J. Chromatogr. A*. 2020. V. 1613. P. 460724. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.460724.
2. Gainullina Y.Y., Gus'kov V.Yu., Timofeeva D.V. Polarity of Thymine and 6-Methyluracil-Modified Porous Polymers, According to Data from Inverse Gas Chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 12. P. 2477-2481. DOI: 10.1134/S0036024419120082.
3. Rykowska I., Wasiak W. Stationary Phases for Complexation Gas Chromatography and Microextraction Methods. *Isr. J. Chem.* 2016. V. 56. N 11-12. P. 968-976. DOI: 10.1002/ijch.201600064.

4. **Wawrzyniak R., Adamska K.** Characterization of surface of trifluorophenylketoiminepropyl stationary phase coated porous layer open tubular columns. *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1249. P. 215-225. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.06.025.
5. **Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Кудашева Ф.Х.** Разделение энантиомеров ментола, камфена и камфоры на 5-гидрокси-6-метилурациле в условиях газовой хроматографии. *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 2. № 18. С. 178-181. DOI: 10.15826/analitika.2014.18.2.006.
6. **Журба О.М., Дорогова В.Б.** Газохроматографическое определение трифторметансульфофторида в воздухе рабочей зоны. *Бюлл. ВСЦН СО РАМН*. 2010. № 4. С. 21-23.
7. **Bielecki P., Wasiak W.** Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 4648-4654. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.04.067.
8. **Rykowska I., Wasiak W.** Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III). *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 451. P. 271-278. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01404-0.
9. **Laghari A.J., Khuhawar M.Y., Ali Z.M., Zardari L.A.** Bis(isovalerylacetone)ethylenediimine nickel (II) as mixed stationary phase for gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci*. 2010. V. 48. N 4. P. 303-309. DOI: 10.1093/chromsci/48.4.303.
10. **Wang N., Guo Y., Wang L., Liang X., Liu S., Jiang S.** Preparation of an aminopropyl imidazole-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of carboxylic acid compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst*. 2014. V. 139. N 10. P. 2531-2537. DOI: 10.1039/C4AN00039K.
11. **Williams R.J.P.** The Absorption Spectra of Some Complex Ions of Analytical Importance. *J. Chem. Soc.* 1955. P. 137-145. DOI: 10.1039/JR9550000137.
12. **Ferreira G.R., Marcial B.L., Garcia H.C., Faulstich, F.R.L., Dos Santos H.F., De Oliveira L.F.C.** Supramolecular compounds of azo dyes derived from 1-phenylazo-2-naphthol and their nickel and copper complexes. *Supramol. Chem.* 2015. V. 27. P. 13-20. DOI: 10.1080/10610278.2014.899598.
13. **Charalambous J. Maple P., Nassef N.A., Taylor F.B.** Complexes of Nickel(II) with 2-Nitroso-1-naphthol and 1-Nitroso-2-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone). *Inorg. Chem. Acta*. 1978. V. 26. P. 107-111. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)87196-0.
14. **Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G.** Synthesis of silica gel with surface layer of transition metals 8-oxyquinolates for gas chromatography. *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1040. P. 405-409. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.405.
15. **Makarycheva A.I., Faerman V.A.** Automation of data processing and calculation of retention parameters and thermodynamic data for gas chromatography. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 177. Article Number 012029. P. 1-6. DOI: 10.1088/1757-899X/177/1/012029.
16. **Кудряшов С.Ю., Павлов М.Ю., Копытин К.А., Онучак Л.А.** Адсорбция органических соединений на графитированных сажах, модифицированных монослоями полярных анизометричных молекул. *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Т. 31. № 1. С. 68-78.
4. **Wawrzyniak R., Adamska K.** Characterization of surface of trifluorophenylketoiminepropyl stationary phase coated porous layer open tubular columns. *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1249. P. 215-225. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.06.025.
5. **Gus'kov V.Yu., Gainullina Yu.Yu., Kudashева F.Kh.** Separation of menthol, camphene and camphor enantiomers on 5-hydroxy-6-methyluracile by gas chromatography. *Analitika Kontrol.* 2014. V. 2. N 18. P. 178-181 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2014.18.2.006.
6. **Zhurba O.M., Dorogova V.B.** Gas-chromatographic determining the air trifluorometanesulfofluoride concentrations in working zone. *Byull. VSCN SO RAMN*. 2010. N 4. P. 21-23 (in Russian).
7. **Bielecki P., Wasiak W.** Cyclam complexes of Cu(II) and Co(II) as stationary phases for gas chromatography. *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 4648-4654. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.04.067.
8. **Rykowska I., Wasiak W.** Gas chromatography silica packings with chemically bonded complexes of Cu(II) and Cr(III). *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 451. P. 271-278. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01404-0.
9. **Laghari A.J., Khuhawar M.Y., Ali Z.M., Zardari L.A.** Bis(isovalerylacetone)ethylenediimine nickel (II) as mixed stationary phase for gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci*. 2010. V. 48. N 4. P. 303-309. DOI: 10.1093/chromsci/48.4.303.
10. **Wang N., Guo Y., Wang L., Liang X., Liu S., Jiang S.** Preparation of an aminopropyl imidazole-modified silica gel as a sorbent for solid-phase extraction of carboxylic acid compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst*. 2014. V. 139. N 10. P. 2531-2537. DOI: 10.1039/C4AN00039K.
11. **Williams R.J.P.** The Absorption Spectra of Some Complex Ions of Analytical Importance. *J. Chem. Soc.* 1955. P. 137-145. DOI: 10.1039/JR9550000137.
12. **Ferreira G.R., Marcial B.L., Garcia H.C., Faulstich, F.R.L., Dos Santos H.F., De Oliveira L.F.C.** Supramolecular compounds of azo dyes derived from 1-phenylazo-2-naphthol and their nickel and copper complexes. *Supramol. Chem.* 2015. V. 27. P. 13-20. DOI: 10.1080/10610278.2014.899598.
13. **Charalambous J. Maple P., Nassef N.A., Taylor F.B.** Complexes of Nickel(II) with 2-Nitroso-1-naphthol and 1-Nitroso-2-naphthol. (Monooximes of 1,2-Naphthoquinone). *Inorg. Chem. Acta*. 1978. V. 26. P. 107-111. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)87196-0.
14. **Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G.** Synthesis of silica gel with surface layer of transition metals 8-oxyquinolates for gas chromatography. *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1040. P. 405-409. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.405.
15. **Makarycheva A.I., Faerman V.A.** Automation of data processing and calculation of retention parameters and thermodynamic data for gas chromatography. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 177. Article Number 012029. P. 1-6. DOI: 10.1088/1757-899X/177/1/012029.
16. **Kudryashov S.Yu., Pavlov M.Yu., Kopytin K.A., Onuchak L.A.** Adsorption of organic compounds on graphitized soots modified with monolayers of polar anisometric molecules. *Zhidk. Krist. Prakt. Prim.* 2010. V. 31. N 1. P. 68-78 (in Russian).

17. **Яшкин С.Н., Базилин А.В., Яшкина Е.А.** Термодинамические характеристики сорбции производных адамантана в глицерине с добавками β -циклодекстрина в условиях равновесной газожидкостной хроматографии. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 6. С. 593-603. DOI: 10.7868/S0044185616020327.
18. **Макарычева А. И., Паукштис Е.А., Цапина А.М., Каичев В.В., Слизов Ю.Г.** Свойства поверхности газохроматографических сорбентов на основе силохрома С-80, модифицированного 8-оксихинолинатами переходных металлов. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 4. С. 610-616. DOI: 10.31857/S0044453720040123.
19. **Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А.** Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 752 с.
20. **Abbas I., Badran G., Verdin A., Ledoux F., Roumie M., Courcot D., Garcon G.** Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environ Chem Lett*. 2018. V. 16. N 2. P. 439-475. DOI: 10.1007/s10311-017-0697-0.
17. **Yashkin S.N., Bazilin A.V., Yashkina E.A.** Thermodynamic characteristics of the sorption of adamantane derivatives in glycerol containing the additions of β -cyclodextrin under the conditions of equilibrium gas-liquid chromatography. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf*. 2016. V. 52. N 6. P. 986-995. DOI: 10.1134/S2070205116020325.
18. **Makarycheva A.I., Paukshtis E.A., Tsapina A.M., Kaichev V.V., Slizhov Y.G.** Surface Properties of Gas Chromatographic Adsorbents Based on Silochrome S-80 Modified by Transition Metal 8-Oxyquinolinates. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 4. 846-851. DOI: 10.1134/S0036024420040123.
19. **Drugov Yu.S., Zenkevich I.G., Rodin A.A.** Gas Chromatographic Identification of Air, Water, Soil and Biological Media. М.: BINOM. Laboratorija znanij. 2012. 752 p.
20. **Abbas I., Badran G., Verdin A., Ledoux F., Roumie M., Courcot D., Garcon G.** Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environ Chem Lett*. 2018. V. 16. N 2. P. 439-475. DOI: 10.1007/s10311-017-0697-0.

Поступила в редакцию 01.08.2020
Принята к опубликованию 16.11.2020

Received 01.08.2020
Accepted 16.11.2020