



УДК 543.544

Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографического сорбента на основе кремнезема, модифицированного малонатом меди

Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск

Поступила в редакцию 05.05.2016 г.

Синтезирован новый сорбент для газоадсорбционной хроматографии на основе Силохрома С-120 с привитым слоем малоната меди. Изучены текстурные характеристики сорбента, термическая устойчивость. Исследованы кислотно-основные свойства и установлено изменение содержания донорно-акцепторных центров на поверхности SiO_2 до и после модифицирования. Определены параметры хроматографического удерживания тестовых соединений, проведена оценка полярности и селективности сорбентов. Показана возможность применения полученного хелатсодержащего хроматографического материала для разделения смесей различных классов органических соединений.

Ключевые слова: кремнезем, Силохром С-120, малонат меди, кислотно-основные свойства, газовая хроматография.

Synthesis and research of physical and chemical properties of the silica-based sorbent modified with copper malonate for gas-chromatography

Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G.

Tomsk State University, Tomsk

A new sorbent based on Silochrom C-120 grafted with a layer of copper malonate by successive assembly on the surface through a stage of chlorination of silica was synthesized for gas adsorption chromatography. Textural characteristics of the sorbent, its thermal stability were studied. Acid-base properties of sorbents were investigated and changing the content of the donor-acceptor centers on the surface SiO_2 before and after modification was determined. The parameters of the chromatographic retention of test compounds, polarity and selectivity of the sorbents were evaluated.

It was demonstrated that chelate packing chromatographic material could be used for separating mixtures of aliphatic and olefinic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes and ketones.

Keywords: silica, Silochrom C-120, copper malonate, acid-base properties, gas chromatography.

Введение

Одним из новых направлений исследования в области модифицированных координационными соединениями полифункциональных материалов является, в настоящее время, изучение физико-химических свойств поверхностно-привитых слоев [1]. Повышенный интерес к хроматографическим сорбентам с привитым слоем хелатов металлов вызван спецификой их природы, обуславливающей особое поведение в

ходе хроматографического процесса, а также возможностью направленно изменять свойства сорбентов в целях улучшения качества аналитического разделения или сорбционного концентрирования [2]. Поэтому проблема синтеза и исследования свойств таких материалов является актуальной.

Способность химически модифицированных кремнеземов к удерживанию органических соединений связана с формированием центров, склонных к проявлению межмолекулярных взаимодействий и физической адсорбцией. Характеристикой, отражающей реакционную способность поверхности силикагеля в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все параметры и функциональные свойства твердого вещества [3-5]. Поэтому определение содержания активных центров, которые представлены центрами Льюиса и Бренстеда, позволяет предсказать механизм хроматографического разделения и удерживания [6, 7]. При этом одновременное существование нескольких активных центров создают возможность разнообразных специфических взаимодействий таких сорбентов с сорбатами различных типов, что позволяет также прогнозировать сорбционную способность хроматографических материалов [8, 9].

Цель данной работы – синтез сорбента на основе Силохрома С-120 с привитым слоем малоната меди; изучение распределения донорно-акцепторных центров на его поверхности и установление взаимосвязи между кислотно-основным состоянием поверхности и характеристиками хроматографического удерживания.

Эксперимент

Для синтеза газохроматографического сорбента использовали кремнезем марки Силохром С-120, активацию поверхности которого проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 часов, промыванием дистиллированной водой и сушкой при 200°C в течение 6 часов. Далее поверхность SiO₂ подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе дихлорметана, предварительно осушенного хлоридом кальция с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении. В качестве лиганда-модификатора использовали малоновый эфир. Для проведения химической реакции на поверхности хлорированного силикагеля синтезировали его натриевую соль. На стадии введения лиганда малонат натрия растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность путем постепенного испарения растворителя. На заключительном этапе модифицированный силикагель обрабатывали этанольным раствором хлорида меди. Для подтверждения строения хелатов использовали метод ИК и КР-спектроскопии с использованием спектрометра «Thermo Nicolet NEXUS FT-IR» и «Nicolet NXR 9650» соответственно. Термическую устойчивость хроматографических сорбентов определяли по результатам термогравиметрического анализа на приборе «Netzsch STA 449 C» в интервале температур 25-1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Оценку параметров площади удельной поверхности и пористости сорбентов проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора «TriStar II» с применением объемного варианта сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200°C в течение 2 часов по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

Элементный анализ выполняли на автоматизированном HCNS-элементном анализаторе «Euro EA-3000» с программным обеспечением Callidus 5.1. Навеску вещества порядка 1 мг сжигали при температуре 1000-1100°C в окислительной среде в атмосфере гелия. Определение массовой доли углерода, азота, водорода (HCNS-анализ) основано на хроматографическом определении количеств CO₂, N₂, SO₂ и H₂O, образовавшихся в результате последовательности каталитических реакций, проводимых для полного сгорания вещества и удаления мешающих продуктов.

Количество привитого соединения N (ммоль/г сорбента) рассчитывали при условии образования привитого монослоя, используя (1):

$$N = P_c / 1.2n_c \quad (1)$$

где P_c – содержание углерода, %; n_c – число атомов углерода в привитой группе.

Для оценки поверхностной концентрации привитых групп, содержание привитого комплекса относили к единице поверхности (2):

$$N(\text{мкмоль} / \text{м}^2) = 106P_c / (1200n_c - P_c M) S_{\text{уд}}, \quad (2)$$

где M – молярная масса [1].

Кислотно-основные свойства материалов изучали методом рН-метрии. Измерение рН среды проводили на рН-метре МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-111. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 20 см³ бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного комбинированного электрода ЭСК-10601 (рН₀) добавляли 0.2 г образца. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН суспензии после 5, 10, 15 секунд контакта образца с водой, по величине которых судили о силе первичных льюисовских кислотных или основных центров на поверхности [7]. Для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам применяли метод Гаммета с использованием 18 индикаторов со значениями рK_a в интервале от -0.29 до +16.8, перечень и характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики использованных кислотно-основных индикаторов

Индикатор	рK _a	λ _{max} , нм
О-Нитроанилин	-0,29	410
Кристаллический фиолетовый	+0,80	580
Бриллиантовый зеленый	+1,30	610
м-Нитроанилин	+2.50	340
Метилловый оранжевый	+3.46	460
Бромфеноловый синий	+4.10	590
Метилловый красный	+5.00	430
Хризоидин	+5.50	448
Бромкрезоловый пурпурный	+6.40	540
п-Нитрофенол	+7.15	360
Бромтимоловый синий	+7.30	430
Феноловый красный	+8.00	430
Тимоловый синий	+8.80	430
Пирокатехин	+9.45	274
Нильский голубой	+10.5	640
Тропеолин 0	+12.0	440
Индигокармин	+12.8	610
м-Динитробензол	+16.8	315

На спектрофотометре ПЭ-5400 ВИ/УФ измеряли оптическую плотность исходных растворов индикаторов (D₀). Затем готовили суспензии сорбентов в этих

растворах и после установления адсорбционного равновесия и последующего декантации определяли оптическую плотность D_1 . Для учета влияния изменения pH среды и растворения образца на оптическую плотность при контакте образца с раствором, получали суспензию сорбента в дистиллированной воде, через 120 минут в декантат добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Количество центров данной кислотной силы (q , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора q_{pKa} , рассчитывали по формуле (3):

$$q_{pKa} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left[\frac{|D_0 - D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{\alpha_2} \right]$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора, α_1 и α_2 – навеска образца при измерении D_1 и D_2 . Знак «-» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Знак «+» - разнонаправленному [4].

Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме и в режиме программирования температуры от 150 до 200°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Использовали стеклянные колонки длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) - 30 см³/мин.

Для оценки способности сорбента к селективным взаимодействиям определяли индексы удерживания Ковача и коэффициенты полярности Роршнайдера, рассчитанные по отношению к Карбопаку В [10].

Обсуждение результатов

Для доказательства закрепления комплекса на поверхности SiO₂ получали ИК-спектры вычитания, в которых проявляются колебания основных функциональных групп модификатора, совпадающие с колебаниями натриевой соли малонового эфира (рис. 1). Колебание 1618 см⁻¹ в спектрах малонового эфира относится к валентным симметричным $\nu(C=O)$. Валентные колебания сопряженной системы связей $\nu(C=C-C-O)$ проявляются в ИК-спектрах в виде полосы 1583 см⁻¹. Набор полос поглощения 1490 см⁻¹ и 1515 см⁻¹ характеризует систему валентных $\nu(C=O)$ и деформационных $\delta(C-H)$ колебаний. Сумма $\nu(C-C=C-O) + \delta(OH) + \delta(C-H) + \nu(C-CH_3)$ представлена полосами 1397 и 1420 см⁻¹. В ИК-спектрах малоната присутствует полоса поглощения в области 1260 см⁻¹, относящаяся к валентным ассиметричным колебаниям связей $\nu_{as}(C-O-C)$ сложноэфирной группировки. Деформационным колебаниям $\delta(C-H)$ соответствует полоса 1175 см⁻¹. Колебания 1010, 1020 см⁻¹ описывают деформационные колебания метильных групп. В области 980 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания $\nu(C-CH_3)$ [11].

После обработки кремнеземов с привитым малоновым эфиром хлоридом меди формируется хелатное кольцо, при этом связь Cu-O по данным КР-спектроскопии, проявляются в виде соответствующих колебаний в низкочастотной области 490 см⁻¹ (рис.2). Колебания в области 1467 см⁻¹ описывает $\delta(CH_3)$, полоса 1405 см⁻¹ характеризует $\nu(C-C=C-O) + \delta(OH) + \delta(C-H) + \nu(C-CH_3)$. Поглощение в области 1082 и 1009 см⁻¹ принадлежит $\nu(C-C)$ и $\rho(CH_3)$. Колебания в области 884 и 826 см⁻¹ относятся $\nu(C-CH_3) + \nu(C-O)$. В области 273-274 см⁻¹ наблюдается образование трехгорбого пика, колебания которого относятся к колебаниям хелатного кольца [12].

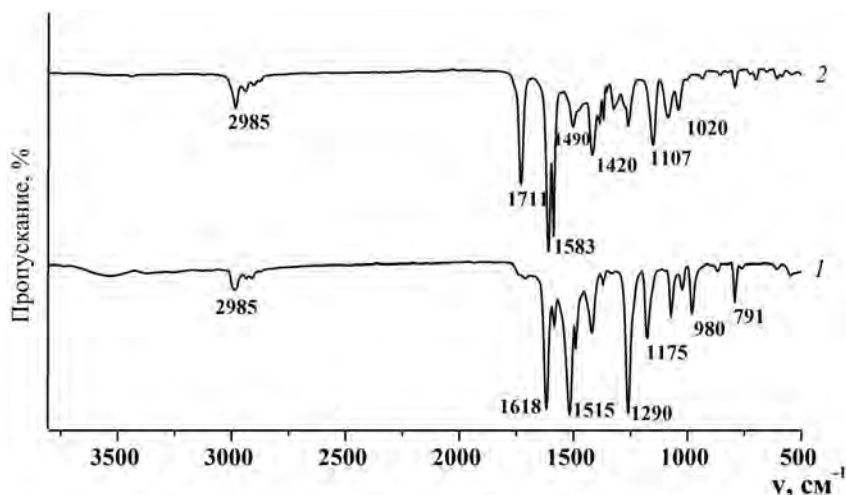


Рис. 1. ИК-спектры малоната натрия (1) и вычитания Si-L – Si-Cl на Силохроме С-120 (2).

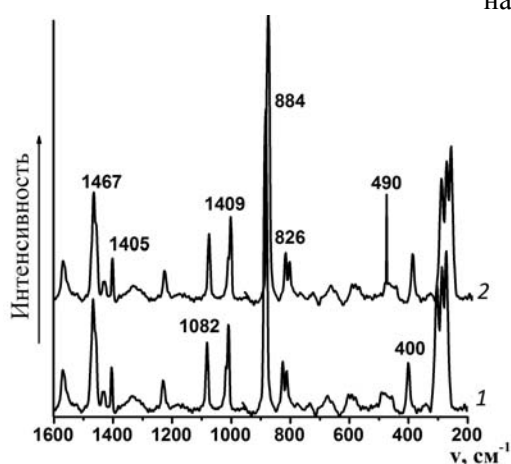


Рис. 2. КР-спектры малонового эфира (1) и малоната меди (2), привитых к поверхности Силохрома С-120.

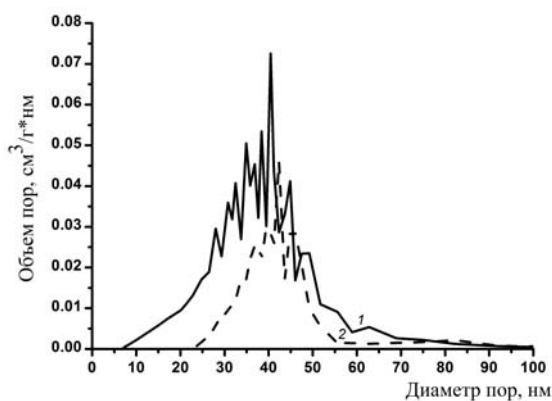


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для Силохрома С-120 (1) и модифицированного на его основе сорбента (2).

По данным адсорбционной порометрии модифицирование Силохрома С-120 хелатным комплексом малоната меди приводит к уменьшению площади удельной поверхности, пористости (табл. 2) и адсорбционных констант БЭТ и Генри.

Таблица 2. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

Сорбент	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм	$S_{\text{БЭТ}}$	$K_{\text{Г}}$	$T_{\text{max}}, \text{ }^\circ\text{C}$
Силохром С-120	112	1.08	38	118	20	-
Силохром С-120 + малонат меди	77	0.90	31	111	19	200

Сокращение пористости химически модифицированного силикагеля связано с заполнением мелких пор хелатом. Анализ кривых распределения пор по размерам, построенных по анализу десорбционной ветви изотермы сорбции–десорбции с использованием метода ВЖ-Desorption свидетельствует, что образцы исходного и модифицированного SiO_2 характеризуются мезопористостью. При этом размеры мезопор для Силохрома С-120 изменяются в широком диапазоне от 10 до 50 нм. Максимальный объем пор составляет $0.075 \text{ см}^3/\text{г} \times \text{нм}$ для диаметра 40 нм. Модифицирован-

ный образец характеризуется более узким распределением пор и уменьшением их объема (рис. 3).

Данные термического анализа свидетельствуют об устойчивости исследуемого комплекса на поверхности кремнезема до 200°C (табл. 2). По результатам элементного анализа установлено, что количество привитого слоя малоната меди составляет 0.56 ммоль/г, поверхностная плотность привитых групп – 5.12 мкмоль/м², толщина привитого слоя 0.102 нм.

С помощью метода рН-метрии оценивали интегральную кислотность поверхности Силохрома С-120 и модифицированного на его основе сорбента при анализе кривых изменения значений рН водной суспензии исследуемых материалов во времени (рис. 4).

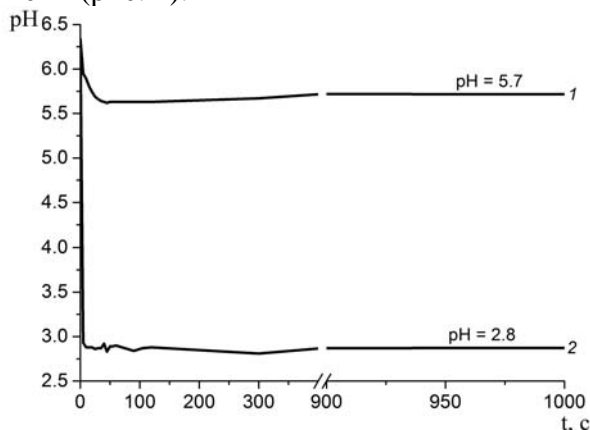


Рис. 4. Кинетические кривые изменения рН водных суспензий во времени для: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + малонат меди

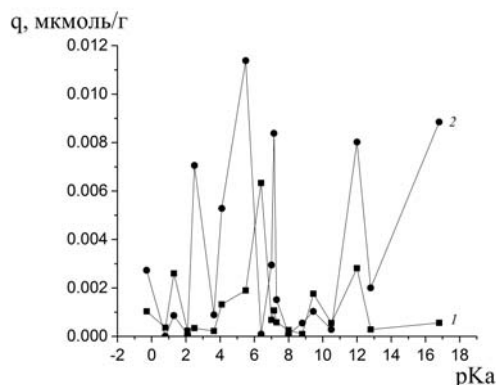


Рис.5. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности сорбентов: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-120 + малонат меди

В первоначальный момент времени изменение рН суспензии сорбентов в воде обусловлено взаимодействием молекул воды с поверхностью исследуемого материала, а также диссоциацией воды по кислотному или основному механизмам в зависимости от типа преобладающих апротонных центров. В первые секунды происходит уменьшение значений рН, что говорит о наличии на поверхности исходного и модифицированного сорбентов кислотных центров Льюиса. Увеличение рН суспензии до установления адсорбционно-десорбционного равновесия связано с появлением центров Бренстеда. Для исходного SiO₂ адсорбционно-десорбционное равновесие достигается за 500 с. Установившееся значение рН указывает на слабокислое состояние поверхности. Химическое модифицирование Силохрома С-120 малонатом меди приводит к общему увеличению кислотности, при этом разница с SiO₂ составляет 2.9 водородные единицы рН.

Анализ полученных спектров РЦА (рис. 5) свидетельствует о том, что на поверхности Силохрома С-120 преобладают кислотные ($pK_a=1.3$ и 6.4) и основные центры Бренстеда ($pK_a=12$). При нанесении малоната меди происходит непрерывное изменение содержания донорно-акцепторных центров поверхности (q_{pKa}). Координация молекул воды апротонными центрами Льюиса приводит к образованию вторичных центров Бренстеда основного и кислотного характера. Кислотные центры, на которых адсорбируются индикаторы-основания с $pK_{aInd} < 7$ находятся слева от точки нейтральности ($pK_a=7$). Справа – центры-основания, на которых происходит адсорбция индикаторов-кислот ($pK_{aInd} > 7$). В точке нейтральности с $pK_{aInd} =$

7 и центры адсорбции и молекулы адсорбата в равной мере обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Сорбенты со слоями малоната меди обладают ярко выраженными кислотными центрами Льюиса ($pK_a=16.8$), основными ($pK_a=12$) и кислотными ($pK_a=4.1-5.5$) центрами Бренстеда. Их количественное содержание представлено в табл. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении содержания всех типов центров в результате модифицирования поверхности Силохрома С-120. Атомы меди выступают в качестве кислотных центров Льюиса, способных к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами сорбатов. Атомы кислорода в хелатном кольце являются основными центрами Льюиса. Взаимодействие с молекулами воды приводит к образованию вторичных центров Бренстеда.

Таблица 3. Содержание кислотно-основных центров на поверхности сорбентов, $q \cdot 10^{-4}$ ммоль/г

Силохром С-120	Силохром С-120 + малонат меди
Основания Льюиса	
10.4	27.0
Кислоты Бренстеда	
132.97	256.30
Нейтральные центры	
6.82	29.50
Основания Бренстеда	
74.13	218.93
Кислоты Льюиса	
5.57	88.50
Σ 224.28	Σ 620.53

Для исследуемых сорбентов в области нейтральности проявляется полоса с $pK_a \sim 7$. Под действием молекул сорбата, обладающих поляризующей способностью, при повышении температуры, возможно смещение установившегося равновесия в сторону проявления центрами адсорбции протоно-донорных или протоно-акцепторных свойств.

Сопоставление данных по кислотно-основным свойствам с данными газовой хроматографии по удерживанию тестовых соединений, характеризующих различные виды межмолекулярных взаимодействий [10, 13], свидетельствует о том, что для модифицированного Силохрома С-120 с увеличением содержания кислотных центров Льюиса возрастают индексы Ковача и коэффициенты полярности Роршайдера (табл. 4).

Таблица 4. Индексы Ковача (RI) и коэффициенты полярности Роршайдера (X , Y , Z , U) тестовых соединений, 150°C

Сорбент	Бензол		Бутанон-2		Нитропропан		Этанол	
	RI	X	RI	Z	RI	U	RI	Y
Силохром С-120	641	0.8	1013	5.37	1118	7.60	862	5.66
Силохром С-120 + малонат меди	759	1.98	1432	9.56	1227	8.69	1068	7.99

Удерживание бутанона-2 и нитропропана обусловлено донорно-акцепторным комплексообразованием (Z , U). В этом случае сорбенты выступают в качестве акцептора электронов, а кетоны и нитросоединения – в качестве донора. Адсорбция

бутанона-2 и нитропропана указывает на силу кислотных центров Льюиса. Уменьшение значений рН и увеличение подвижности протона на модифицированном Силохроме С-120 приводит к значительному удерживанию этанола, характеризующего способность сорбента к образованию водородной связи (Y). Образование хелатного кольца малонового эфира с ионом меди обуславливает π - π -взаимодействие с ароматическими веществами (X).

Полученный газохроматографический сорбент апробировали для разделения сложных смесей различных классов органических соединений. Разделение смеси легких и непредельных углеводородов на кремнеземе со слоем малоната меди приводит к увеличению времени анализа, при этом удается добиться селективного разделения по сравнению с исходным SiO_2 . Компоненты смеси углеводородов элюируются в порядке роста их молекулярных масс и температур конденсации. Вклад в удерживание алкенов вносят дисперсионные взаимодействия, а также взаимодействие π -электронов кратной связи с активными центрами привитого слоя хелата. Благодаря этому на химически модифицированном силикагеле удается разделить пропан и пропилен, изобутан и изобутилен (рис. 6).

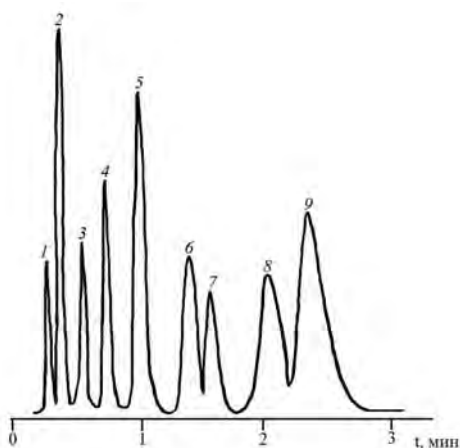


Рис. 6. Хроматограммы смеси углеводородов на Силохроме С-120 с привитым слоем малоната меди в режиме программирования температуры от 40 до 80 °С: 1 – метан, 2 – этилен, 3 – этан, 4 – пропилен, 5 – пропан, 6 – изобутилен, 7 – изобутан, 8 – бутен-1, 9 – н-бутан

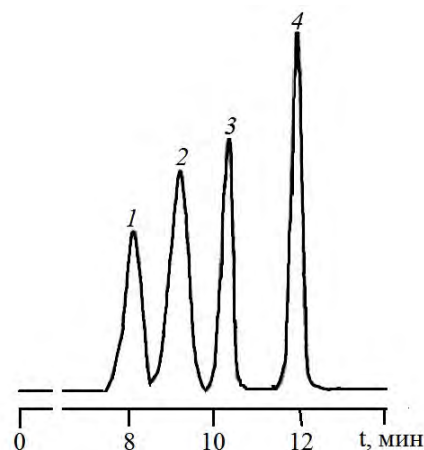


Рис. 7. Хроматограммы смеси кетонов на Силохроме С-120 с привитым слоем малоната меди в режиме программирования температуры от 40 до 80 °С: 1 – 5-метилгексанон-1, 2 – гептанон-2, 3 – 5метилгептанон-3, 4 – 2,6-диметилгептанон-2

Целенаправленное изменение хроматографической полярности силикагелей по отношению к карбонильным соединениям позволяет провести селективное разделение смеси кетонов (рис. 7) за счет преимущественного донорно-акцепторного взаимодействия и способности к образованию водородной связи молекул сорбата с поверхностью сорбента.

Заключение

Синтезирован новый сорбент для газодсорбционной хроматографии на основе Силохрома С - 120 с привитым слоем малоната меди методом последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля.

Определена удельная поверхность и пористость полученного материала, показано, что при модифицировании площадь удельной поверхности уменьшается от 112

до 77 м²/г. Методом ИК-спектроскопии доказано закрепление малонового эфира на поверхности SiO₂. По результатам термического анализа проведена оценка термической устойчивости хелатов, определен интервал рабочих температур синтезированных сорбентов. Полученный малонат меди обладают значительной термической стабильностью, его использование возможно в газовой хроматографии до 200°C без разрушения комплекса.

Установлена зависимость между кислотно-основными свойствами поверхности сорбентов и параметрами хроматографического удерживания. Увеличение содержания донорно-акцепторных центров в результате химического модифицирования способствует росту времен удерживания сорбатов, индексов Ковача, хроматографической полярности.

Полученный сорбент может применяться в газовой хроматографии для разделения сложных смесей различных классов органических соединений, в числе которых предельные и непредельные углеводороды, кислородсодержащие вещества: спирты, альдегиды и кетоны.

*Работа выполнена в рамках госзадания
(№ гос. рег. 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М. Физматлит. 2003. 592 с.
2. Диденко Т.А. // *Омский научный вестник*. 2013. № 3. С. 44-47.
3. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. // *Science Direct*. 2004. Vol. 62. pp. 1005-1028.
4. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 1. С. 56-62.
5. Глазнева Т.С., Коцаренко Н.С., Паукштис Е.А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 6. С. 906-915.
6. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014. Vol. 88. No 8. pp. 1408-1412. DOI: 10.1134/S0036024414080214.
7. Нечипоренко А.П. Дисс. д-ра хим. наук. С-Пб., 1995. 508 с.
8. Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г. // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 4. С. 567-572.
9. Rykowska I., Wasiak W. // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 451. No 2. pp. 271-278.
10. Abrahama M.H., Pooleb C.F., Poole S.K. // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 842. pp. 79-114.
11. Xue G., Dong J., Sheng Q. // *Journal chemistry society-dalton transactions*. 1991. pp. 407-409.
12. Ristova M., Petrusevski G., Raskovska A., Soptrajanov B. // *Journal of molecular structure*. 2009. pp. 93-99.
13. Rohrschneider L. // *Journal Chromatography Science*. 1973. Vol. 11. pp. 160-166.

References

1. Lisichkin G.V., Himija Privitykh Poverhnostnykh Soedinenij, M., Fizmatlit, 2003, 592 p.
2. Didenko T.A., *Omskij nauchnyj vestnik*. 2013, No 3, pp. 44-47.
3. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., *Science Direct*, 2004, Vol. 62, pp. 1005-1028.
4. Zaharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Mjakin S.V., *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2011, Vol. 13, No 1, pp. 56-62.
5. Glazneva T.S., Kocarenko N.S., Paukshitis E.A., *Kinetika i kataliz*, 2008, Vol. 49, No 6, pp. 906-915.

6. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, Vol. 88, No 8, pp. 1408-1412. DOI: 10.1134/S0036024414080214.
7. Nechiporenko A.P., Diss. d-ra him. nauk. Sankt-Peterburg, 1995, 508 p.
8. Pakhnutova E.A., Slizhov Ju.G., *Zhurnal prikladnoj himii*, 2013, Vol. 86, No 4, pp. 567-572.
9. Rykowska I., Wasiak W., *Analytica Chimica Acta*, 2002, Vol. 451, No 2, p. 271-278.
10. Abrahama M.H., Pooleb C.F., Poole S.K., *Journal of Chromatography A*, 1999, Vol. 842, pp. 79-114.
11. Xue G., Dong J., Sheng Q., *Journal chemistry society-dalton transactions*, 1991, pp. 407-409.
12. Ristova M., Petrusevski G., Raskovska A., Soptrajanov B., *Journal of molecular structure*, 2009, pp. 93-99.
13. Rohrschneider L., *Journal Chromatography Science*, 1973, Vol. 11, pp. 160-166.

Пахнutowa Евгения Андреевна – кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории химической экологии, Томский государственный университет, Томск

Слизов Юрий Геннадьевич – кандидат химических наук, декан химического факультета, доцент кафедры органической химии, Томский государственный университет, Томск

Pakhnutova Evgeniya A. - PhD, Research Engineer Chemical Ecology Laboratory, Tomsk State University, Tomsk, E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Slizhov Yuriy G. - PhD, Dean of the Faculty of Chemistry, chair of organic chemistry, Tomsk State University, Tomsk, E-mail: decan@xf.tsu.ru