

Мурашов Борис Александрович

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГРАФИТА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Яшкин Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бутырская Елена Васильевна

кандидат химических наук, доцент
Варфоломеева Вера Васильевна

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО "Воронежская государственная технологическая академия (университет)"

Защита состоится 8 ноября 2011 г. в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет": г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд. 200,

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; e-mail: kinterm@samgtu.ru; тел./факс: (846) 3335255.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет".

Автореферат разослан 7 октября 2011 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Саркисова В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы наблюдается устойчивый интерес в исследовании адсорбции молекул органических соединений на поверхности различных углеродных материалов (графит, фуллерены, нанотрубки, алмаз и т.п.) с целью получения новых высокоселективных адсорбентов, чувствительных к геометрической и электронной структуре адсорбирующихся молекул. Известная структура и состав таких адсорбентов значительно упрощают математическое моделирование и теоретическую интерпретацию адсорбционных процессов на их поверхности с участием молекул сложного строения. В этой связи, особое положение среди углеродных адсорбентов занимает графитированная термическая сажа (ГТС), плоская и однородная поверхность которой представлена базисной гранью графита. ГТС является базовым адсорбентом в полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА), позволяющей в рамках статистической модели физической адсорбции при предельно малых заполнениях поверхности твердого тела осуществлять априорный расчет основных термодинамических параметров сорбции большой группы органических молекул. Надежной основой оценки достоверности и корректности молекулярно-статистических расчетов является возможность их экспериментального подтверждения данными равновесной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в области предельно малых заполнений поверхности. Однако применение молекулярно-статистических расчетов ТХА на графите ограничено молекулами только тех соединений, которые содержат атомы с известными параметрами атом-атомных потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия (ААП). По-прежнему остаются не определенными ААП для атомов фосфора, мышьяка, германия, бора, йода и др., что не позволяет применить ПМСТА для оценки адсорбционного потенциала на графитоподобных сорбентах молекул, содержащих в своем составе указанные элементы. Кроме того, практически не исследовано адсорбционное поведение на графите таких полярных соединений, как нитро-, карбокси-, циано- и др. производных углеводородов, для которых характерно проявление сильных специфических межмолекулярных взаимодействий.

В качестве модельных соединений при определении адсорбционного потенциала различных функциональных групп удобно использовать молекулы с конформационно жесткой геометрической структурой, в частности производные адамантана и тиофена, однако данных по термодинамике адсорбции таких соединений на ГТС в условиях равновесной газовой хроматографии накоплено недостаточно.

Работа выполнялась в соответствии с темами НИР СамГТУ "Термодинамика межмолекулярных взаимодействий в адсорбции и молекулярной хроматографии" (№01.2.00705939) и "Термодинамика межмолекулярных взаимодействий каркасных соединений в условиях газовой и жидкостной хроматографии" (№530/11).

Цель работы. Изучение термодинамики адсорбции и закономерностей удерживания производных тиофена и адамантана в условиях равновесной ГАХ на ГТС с применением методов молекулярной статистики и сорбционно-структурных корреляций, а также установление взаимосвязи между структурой адсорбата и его способностью к межмолекулярным взаимодействиям.

В соответствии с поставленной целью **основными задачами** диссертационной работы явились:

1. Экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) производных тиофена, бензола и галогенадамантанов из газовой фазы на поверхности плоского однородного неспецифического адсорбента – ГТС, с последующим установлением зависимости параметров удерживания этих соединений от пространственного и электронного строения их молекул.
2. Изучение возможности реализации специфических межмолекулярных взаимодействий при адсорбции молекул с сильнополярными группами (на примере нитропроизводных тиофена) на поверхности неспецифического углеродного адсорбента, а также исследование взаимного влияния полярных заместителей на значения ТХА указанных соединений.
3. Определение параметров атом-атомной потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия (ААП) атомов фтора и йода в составе молекул галогенпроизводных ароматического и каркасного строения с атомами углерода базисной грани графита. Проведение сравнительного анализа адсорбционного потенциала атомов галогенов на поверхности графита и количественная оценка их вклада в суммарную энергию адсорбции молекулы адсорбата.
4. Проведение молекулярно-статистических расчетов параметров адсорбции молекул моно- и полизамещенных метил- и галогентиофенов, адамантанов, а также гетероадамантанов, содержащих атомы кислорода, серы и селена. Прогнозирование разделения и порядка элюирования близких по свойствам изомеров исследованных соединений на колонках с ГТС.
5. Теоретическое обоснование особенностей адсорбции каркасных молекул гетероадамантанов на плоской поверхности графита с последующим уточнением процедуры молекулярно-статистических расчетов, учитывающих ван-дер-ваальсовы размеры, поляризуемость и расстояние от плоской поверхности различных гетероатомов в каркасе.

Научная новизна работы определяется совокупностью полученных в работе новых результатов:

Экспериментально методом ГАХ на ГТС в широком интервале температур определены ТХА тиофена и 15 его производных, а также 17 изомерных моно- и полигалогензамещенных адамантанов: константы адсорбционного равновесия, мольные дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции, изменения изобарных теплоемкостей адсорбатов при адсорбции, логарифмические индексы удерживания. Для рассмотренных производных тиофена, фтор- и йодпроизводных, а также некоторых бромадамантанов термодинамика адсорбции в условиях ГАХ на ГТС исследована впервые.

Предложена модель адсорбции сильнополярных молекул нитроотиофенов на поверхности графита, включающая реализацию дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий – эффект полярного удерживания на графите из газовой фазы. Определены вклады дисперсионной и специфической составляющих в теплоту адсорбции данных соединений на поверхности ГТС.

Показаны возможности и ограничения модели двумерного идеального газа при описании адсорбционного поведения каркасных молекул галоген- и гетероадамантанов на плоской поверхности графита. Впервые отмечены особенности адсорбции изомерных производных адамантана с заместителями в различных положениях каркаса.

В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции рассчитаны равновесные параметры адсорбции большого числа метил- и галоген-тиофенов, галогенадамантанов, а также окса-, тиа- и селенаадамантанов на базисной грани графита. В молекулярно-статистических расчетах впервые использованы рассчитанные значения ААП атомов фтора и йода в галогенадамантанах и галогенаренах с атомами углерода поверхности графита. Показана применимость найденных параметров ААП для корректного описания адсорбционного поведения других фтор- и йодсодержащих соединений на ГТС.

Предложены газохроматографические методики эффективного разделения производных адамантана и тиофена на ГТС, основанные на закономерностях адсорбции структурных и пространственных изомеров на плоской поверхности адсорбента. Показано, что структурная селективность поверхности ГТС в отношении исследованных галогенпроизводных увеличивается при переходе от изомерных фтор- к йодадамантанам и тиофенам.

Практическая значимость работы определяется совокупностью экспериментальных и теоретически рассчитанных данных о ТХА и хроматографическом удерживании функциональных производных тиофена и галогенадамантанов в условиях равновесной ГАХ на ГТС. Полученные данные могут быть использованы на этапе выделения и концентрирования указанных соединений с использованием непористых углеродных адсорбентов. Определенные параметры ААП атомов фтора и йода в производных бензола и адамантана значительно расширяют возможности молекулярно-статистической теории адсорбции, позволяя выполнять теоретические расчеты ТХА применительно к адсорбции других представителей фтор- и йодсодержащих соединений на базисной грани графита. Существенный интерес для хроматографической практики имеют рассчитанные значения индексов удерживания окса-, тиа- и селенаадамантанов на графите, позволяющие осуществлять групповую и индивидуальную нестандартную идентификацию указанных соединений в сложных по составу смесях.

Основными положениями, выносимыми на защиту, являются:

- Экспериментально определенные значения ТХА производных тиофена и галогенадамантанов на ГТС и методики их разделения в условиях равновесной ГАХ.
- Количественные зависимости ТХА производных тиофена и адамантана от структурных и электронных параметров молекул адсорбатов, а также количественные данные по влиянию "эффекта полярного удерживания на графите" из газовой фазы на адсорбцию нитропроизводных тиофена на ГТС.
- Значения параметров ААП атомов фтора и йода в производных ароматического и каркасного строения, а также полученные на их основе результаты молекулярно-статистического моделирования параметров адсорбции галогенпроизводных тиофена и адамантана на базисной грани графита: константы адсорбционного равновесия, мольные дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции.
- Результаты теоретических исследований ТХА молекул окса-, тиа- и селенаадамантанов, различающихся числом и положением гетероатомов в молекуле. Модель адсорбированного состояния гетероадамантанов на поверхности графита, включая определение равновесной ориентации молекул адсорбата, характер их движения в поле адсорбционных сил, а также энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы и ее различных фрагментов с плоской поверхностью адсорбента.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах из списка ВАК РФ и 12 тезисов докладов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на Всероссийской конференции "Химический анализ" (Москва, 2008 г.), XVIII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2008 г., 2009 г.), II Международном форуме "Аналитика и Аналитики" (Воронеж, 2008 г.), XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009 г.), Всероссийской конференции "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез" (Туапсе, 2010 г.) и др..

Структура и краткое содержание диссертации. Диссертация состоит из *введения; 5-ти глав, выводов; списка цитированной литературы и приложения.* Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, включает 30 рисунков и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования. В работе экспериментально исследовано 41 различных производных тиофена, адамантана и бензола. Среди них, адамантан и 17 его галогенпроизводных, тиофен и 15 его производных, галоген- и нитробензолы. Первичные данные по хроматографическому удерживанию других соединений были взяты из литературных источников. Исследованные соединения были синтезированы на кафедре органической химии СамГТУ.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использовались методы ГАХ. Условия проведения хроматографического эксперимента приведены в табл.1. Относительная ошибка единичного хроматографического измерения не превышала 3-4 %.

Константы адсорбционного равновесия в системе ГТС-газовая фаза в области бесконечно малого заполнения поверхности (константы Генри, $K_{1,C}$ (см³/м²)) и распределения в системе НЖФ – газовая фаза рассчитывали по формулам:

$$\lim_{\Gamma_{\text{ads}}, c_{\text{gas}} \rightarrow 0} \left(\frac{\Gamma_{\text{ads}} / \Gamma_{\text{ads,st}}}{c_{\text{gas}} / c_{\text{gas,st}}} \right) = K_{1,C} \equiv \frac{V_g^T}{S_{N_2}}, \quad (1)$$

где S_{N_2} - величина удельной поверхности адсорбента, измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 К (м²/г). При определении термодинамических характеристик удерживания использовали следующие стандартные состояния адсорбата: $c_{\text{gas,st}}=1$ мкмоль/см³ (в газовой фазе); $\Gamma_{\text{ads,st}}=1$ мкмоль/м² (в адсорбированном состоянии).

В условиях линейной равновесной газовой хроматографии удельный удерживаемый объем (V_g^T , см³/г) вещества рассчитывали по известной формуле:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot j \cdot F_{P_i, T_a} \cdot P_i \cdot T_{\text{col}}}{m_A \cdot P_a \cdot T_a}, \quad (2)$$

где t_R - время удерживания адсорбата (мин); t_M - время удерживания несорбирующегося вещества (мин); j – коэффициент, учитывающий сжимаемость газа-

носителя; P_i - давление газа-носителя на входе в колонку (атм); P_a - атмосферное давление (атм); T_a - комнатная температура (К); T_{col} - температура колонки (К); F_{P_i, T_a} - объемная скорость газа-носителя при давлении P_i и температуре T_a ($\text{см}^3/\text{мин}$); m_A - масса адсорбента в колонке (г).

Таблица 1. Условия проведения газохроматографического эксперимента

Оборудование	Адсорбенты и параметры использованных колонок	Интервал рабочих температур, К
Газовый Хроматограф "Цвет-800", ПИД, газ-носитель гелий, несорбирующееся вещество - метан	Carborack C (Supelco), 60-80 меш., $S_{N_2} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$, $1.5 \times 1000 \text{ мм}$, $m_A = 2.081 \text{ г}$	333–533
	Sterling MT, 60-80 меш., $S_{N_2} = 7.6 \text{ м}^2/\text{г}$, $1.5 \times 1000 \text{ мм}$, $m_A = 2.203 \text{ г}$	333–533

На основании определенных величин $K_{1,C}$ были рассчитаны значения мольных дифференциальных теплот $\bar{q}_{\text{dif},1}$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и изменения энтропий $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S$ ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) адсорбции. Для этого использовали два вида уравнений $\ln K_{1,C} = f(T)$, не учитывающих (3) и учитывающих (4) зависимость величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S$ от температуры:

$$\ln K_{1,C} = \frac{(\Delta \bar{S}_{1,C}^0)^S + R}{R} + \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} = A_1 + B_1/T; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \ln K_{1,C} &= \frac{(\Delta \bar{S}_{1,C}^0)^S - \Delta \bar{C}_{1,p}^S (\ln T_{\text{av}} + 1) - R \ln T_{\text{av}}}{R} + \frac{\bar{q}_{\text{dif},1} + T_{\text{av}} (\Delta \bar{C}_{1,p}^S + R)}{RT} + \left[\frac{\Delta \bar{C}_{1,p}^S + R}{R} \right] \ln T = \\ &= A_2 + B_2/T + C \cdot \ln T; \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta \bar{C}_{1,p}^S = \bar{C}_{\text{ads},p}^0 - \bar{C}_{\text{gas},p}^0$ - разность между величинами мольной дифференциальной теплоёмкости вещества в адсорбированном состоянии ($\bar{C}_{\text{ads},p}^0$, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$) и мольной теплоёмкости вещества в равновесной газовой фазе при $p = \text{const}$ ($\bar{C}_{\text{gas},p}^0$, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); T_{av} - середина исследованного температурного интервала (К); R - универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$). Погрешность экспериментального определения термодинамических величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^S$ не превышала $\pm 1.0 \text{ кДж}/\text{моль}$ и $\pm 5.5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, соответственно.

Молекулярно-статистические расчеты величин $K_{1,C}$ проводили в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции, основанной на атом-атомном приближении для потенциальной функции (Φ) парного межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью базисной грани графита:

$$\Phi = \sum_{A(M)} \sum_{C(\text{графит})} \Phi_{A...C(\text{графит})}, \quad (5)$$

где $\Phi_{A...C(\text{ГТС})}$ - атом-атомная потенциальная функция взаимодействия (ААП) каждого атома молекулы адсорбата (А) с каждым атомом углерода базисной грани графита ($\text{кДж}/\text{моль}$).

ААП выбран в форме потенциала Бакингема-Корнера:

$$\Phi_{A\dots C(\text{ГТС})} = -C_1 \cdot r^{-6} - C_2 \cdot r^{-8} + B \cdot \exp(-q \cdot r), \quad (6)$$

где C_1 и C_2 - параметры сил диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного притяжения; B и q - параметры универсальных сил отталкивания; r – межатомное расстояние. Необходимые данные для расчета параметров C_1 , C_2 , B и q , описывающих взаимодействие атомов F и I с атомами C(графит), взяты из литературных источников и приведены в табл. 2. Расчет параметров C_1 , C_2 , B и q проводили в приближении Кирквуда-Мюллера.

Таблица 2. Значения параметров ААП для атомов разных элементов, а также исходные данные для их расчета

Атом	$\alpha_M \cdot 10^{30a}$	$\chi_M \cdot 10^{36a}$	r_v^b	r_0^b	$C_1 \cdot 10^{3b}$	$C_2 \cdot 10^{5r}$	$B \cdot 10^{-5d}$	q^e	β
F (1-AdF)	0.807	-10.87	0.135	0.349	1.504	3.046	1.262	35.7	1.100
F (2-AdF)					1.641	3.323	1.376		1.200
F (1,3-AdF ₂)					1.258	2.548	1.055		0.920
F (2,2-AdF ₂)					0.684	1.385	0.573		0.500
I (PhI)	5.606	-66.63	0.205	0.419	7.432	15.917	20.084		0.830
I (1-AdI)					7.656	16.396	20.689		0.855
I (2-AdI)					7.566	16.204	20.447		0.845

Примечание: ^aм³; ^bнм; ^cкДжнм⁶/моль; ^dкДжнм⁸/моль; ^eкДж/моль; ^fнм⁻¹.

Значения параметров ААП для атомов других химических элементов (C, S, H и др.) были взяты из литературы.

Молекулярно-статистические расчеты выполнены для 160 изомерных молекул фтор-, хлор-, бром- и йодадамантанов, а так же для 100 различных галоген производных тиофена. Значения $K_{1,C}$ рассчитывали в предположении свободного движения квазижестких молекул адсорбата вдоль математически однородной поверхности графита и гармонического колебания перпендикулярно его поверхности:

$$K_{1,C} = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT} \right) \sin \Theta d\Theta d\Psi, \quad (7)$$

где Φ_0 и Φ_z'' - значения потенциальной функции Φ в потенциальном минимуме и её второй производной по расстоянию z центра масс молекулы от поверхности адсорбента; Θ и Ψ - углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

Необходимые в молекулярно-статистическом расчете геометрические параметры молекул адсорбата в газовой фазе были взяты из литературы. Для установления геометрического строения молекул гетероадамантанов были выполнены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ *Gamess v.6.0* в рамках метода *ab initio* RHF/6-31G**.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Адсорбция тиофена и его производных на поверхности ГТС определяется природой и числом функциональных групп в молекуле. В случае молекул тиофена, метилтиофена, галогентиофенов, а также n -алканов корреляция значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (эксп.) (табл.3) с величинами молекулярной поляризуемости (α_M) характеризуется высоким коэффициентом детерминации ($r^2=0.98$). В случае производных с сильно по-

лярными группами (7-16), $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (эксп.) оказываются существенно выше, рассчитанных величин по уравнению (8).

Таблица 3. Некоторые физико-химические параметры и теплоты адсорбции исследованных производных тиофена на ГТС

Адсорбат	α_M	T_c , К	P_c , бар	$T_c/\sqrt{P_c}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль			$\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$	
					эксп.	1 ^а	2 ^б	1 ^а	2 ^б
Тиофен (1)	9.8	580	59.6	75.1	30.8	32.7	33.5	-1.9	-2.6
2-Метилтиофен (2)	11.7	601	49.0	85.8	37.4	37.4	38.3	0.0	-0.9
2-Хлортиофен (3)	11.7	636	52.3	87.9	39.2	37.4	39.2	1.8	0.0
2-Бромтиофен (4)	12.8	677	57.4	89.3	41.4	40.2	39.8	1.2	1.6
3-Бромтиофен (5)	12.8	690	57.4	91.0	41.4	40.2	40.6	1.2	0.8
2-Йодтиофен (6)	14.9	725	51.8	100.8	44.6	45.2	44.9	-0.6	-0.4
2,4-Динитро-5-йодтиофен (7)	18.4	-	37.0	-	57.6	53.7	-	3.9	-
Битиофен (8)	18.9	807	40.2	127.4	62.0	54.9	56.8	7.1	5.2
2-Нитротииофен (9)	12.4	751	50.1	106.1	46.7	39.1	47.3	7.6	-0.6
2-Ацетилтиофен (10)	13.7	729	43.6	110.4	48.1	42.4	49.2	5.7	-1.1
2-Ацетамидотиофен (11)	15.4	874	44.0	131.7	60.4	46.5	58.7	13.9	1.6
2,4-Динитротииофен (12)	15.0	833	42.6	127.7	59.2	45.4	56.9	13.8	2.3
2,5-Динитротииофен (13)	15.0	801	42.6	122.8	59.4	45.4	54.8	14.0	4.7
2-Нитро-3-бромтиофен (14)	15.4	748	47.1	109.1	57.6	46.5	48.6	11.1	9.0
2-Ацето-5-нитротииофен (15)	15.0	817	42.0	126.0	58.3	45.6	56.2	12.7	2.1
2-Йод-5-нитротииофен (16)	17.5	828	43.2	126.0	59.5	51.5	56.2	8.0	3.3

Примечание: ^арассчитанное по уравнению $\bar{q}_{\text{dif},1} = 2.4383\alpha_M + 8.9158$ (ур-е (8)); ^брассчитанное по уравнению $\bar{q}_{\text{dif},1} = D T_c / \sqrt{P_c}$, $D = 0.446$ ккал·бар^{0.5}/К (ур-е (9)).

В табл. 3 приведены значения $\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$, равные разнице $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (эксп.) - $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (ур-е (8)). Видно, что в случае соединений 1-6 величины $\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$ сопоставимы с погрешностью газохроматографического определения $\bar{q}_{\text{dif},1}$, а для соединений 7-16 эта разница изменяется в интервале от 3.9 до 14.0 кДж/моль.

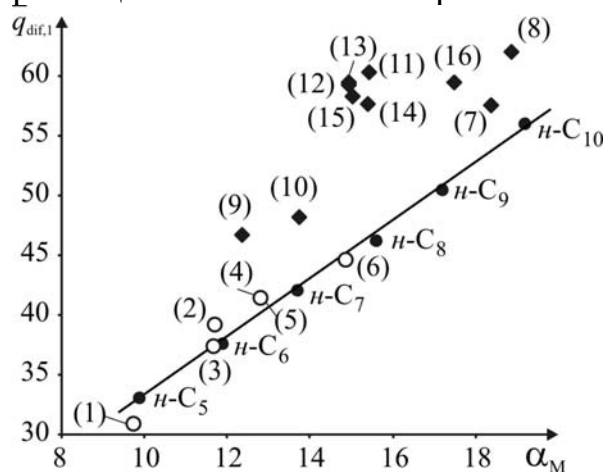


Рис.1. Зависимость теплоты адсорбции от молекулярной поляризуемости исследованных производных тиофена

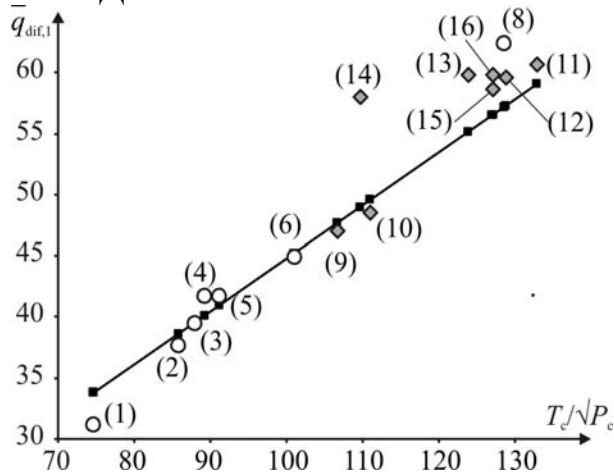


Рис.2. Зависимость теплоты адсорбции от критических параметров исследованных производных тиофена

Наиболее вероятным объяснением наблюдаемой особенности может быть тот факт, что полярные (NO_2 -, CH_3CO - и др.) группы наряду с дисперсионными взаимодействиями вступают в специфическое индукционное взаимодействие с легко поляризуемой системой π -электронов поверхности графита, подобно "эффекту полярного удерживания на графите" в случае адсорбента *Hypercarb* в ВЭЖХ¹. Аналогичные закономерности наблюдаются и для зависимости $\bar{q}_{\text{dif},1}$ от критических параметров молекул (ур-е (9)). На рис.1-2

приведены графики соответствующих зависимостей $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M, T_c / \sqrt{P_c})$. Таким образом, в случае адсорбатов с сильно полярными группами (в частности, нитротииофенов) при адсорбции на ГТС имеет место специфическое взаимодействие, вклад которого в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$

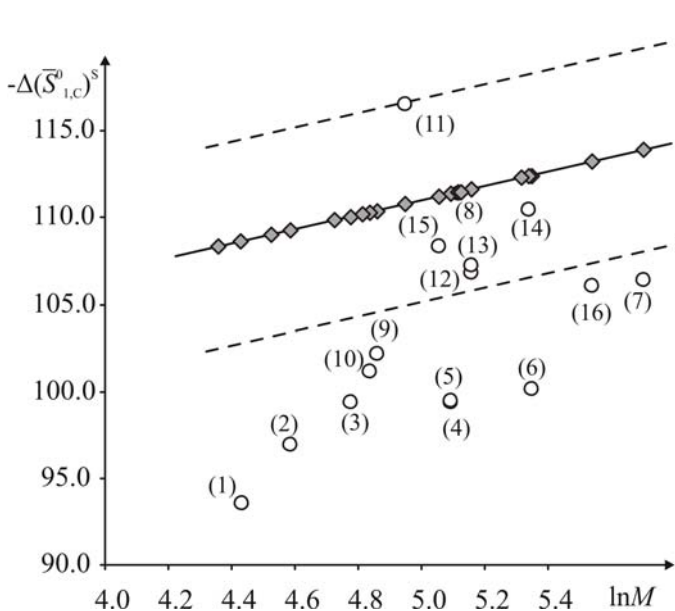


Рис.3 Зависимость величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (светлые точки – эксперимент.; темные точки – расчет (ур-е (10))) от молекулярной массы исследованных производных тииофена.

Таблица 4. Сравнение значений $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (эксп. и теор.) для некоторых исследованных производных тииофена

Адсорбат	M	ΔT , К	T_{av} , К	$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$		$\delta \Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$
				эксп.	теор.	
1	84.1	333-363	403.0	93.5	108.6	-15.1
2	98.0	353-413	403.0	96.9	109.3	-12.4
3	118.6	353-433	403.0	99.4	110.1	-10.7
4	163.0	353-433	403.0	99.4	111.4	-12.0
5	163.0	353-433	403.0	99.5	111.4	-11.9
6	210.0	373-433	403.0	100.1	112.4	-12.3
7	300.0	470-530	403.0	106.4	113.9	-7.5
8	167.0	440-520	403.0	111.3	111.5	-0.1
9	129.1	393-483	403.0	102.2	110.4	-8.2
10	126.2	413-493	403.0	101.2	110.3	-9.1
11	141.2	443-503	403.0	116.5	110.8	5.7
12	174.1	443-513	403.0	106.8	111.7	-4.8
13	174.1	443-513	403.0	107.2	111.7	-4.5
14	208.0	433-493	403.0	110.4	112.4	-2.0
15	157.2	443-503	403.0	108.3	111.2	-2.9
16	255.0	443-503	403.0	106.0	113.2	-7.2

увеличивается с ростом числа таких групп.

Подвижность молекул исследованных производных тииофена на поверхности ГТС оценена в рамках модели двумерного идеального газа с помощью рассчитанных по формуле (10) величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.)²:

$$\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s (\text{теор.}) = R \ln(M \cdot T_{\text{av}})^{0.5} + 56.95 + R. (10)$$

Из табл.4 видно, что $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (эксп.) заметно ниже $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.), что свидетельствует о сохранении части колебательных степеней свободы при переходе адсорбата из равновесной газовой фазы в адсорбированное на ГТС состояние. Отметим, что для соединений с

¹ С. West, С. Elfakir, М. Lafosse // J. Chromatogr. А, 2010, V.1217, №19, P.3201–3216.

² А.А. Лопаткин // Журн. физ. химии, 1997, Т.71, №5, С.916-919.

несколькими функциональными группами (7, 11-16) и битиофена разница $\delta\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ сопоставима с экспериментальной погрешностью определения $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ (обозначена пунктирной линией на рис.3), что делает модель двумерного идеального газа применимой к описанию адсорбции этих соединений на графите. Для других производных тиофена указанная модель оказывается достаточно грубым приближением.

Анализ величин $\ln K_{1,C}$ показывает (табл. 5), что ГТС может быть использована для эффективного разделения рассмотренных монопроизводных тиофена в условиях ГАХ. На рис.4 приведена хроматограмма разделения некоторых рассмотренных в работе соединений. Вместе с тем, изомеры положения (4 и 5; 12 и 13) характеризуются одинаковыми значениями ТХА и поэтому смеси этих соединений не могут быть разделены на ГТС.

Таблица 5. Экспериментальные значения ТХА для некоторых производных тиофена на ГТС марки Carborapak C

Адсорбат	$\ln K_{1,C}$	I_i	δI_i	$I_i = A + B/T$	
				A	B
	$T=403\text{ K}$				
1	-1.049	553	0	412.4	0.343
2	0.489	654	101	558.3	0.240
3	0.728	671	118	600.3	0.176
4	1.391	720	167	674.0	0.115
5	1.380	719	166	681.6	0.096
6	2.248	788	235	735.8	0.131
9	2.637	809	256	703.4	0.267
10	3.193	829	276	841.0	0.065
11	4.993	1025	472	1140.9	-0.290
12	5.818	1095	542	901.7	0.398
13	5.839	1097	544	860.1	0.484
14	4.915	1018	465	1392.5	-0.860
15	5.370	1057	504	2142.9	-0.390
16	5.989	1110	557	986.7	0.266

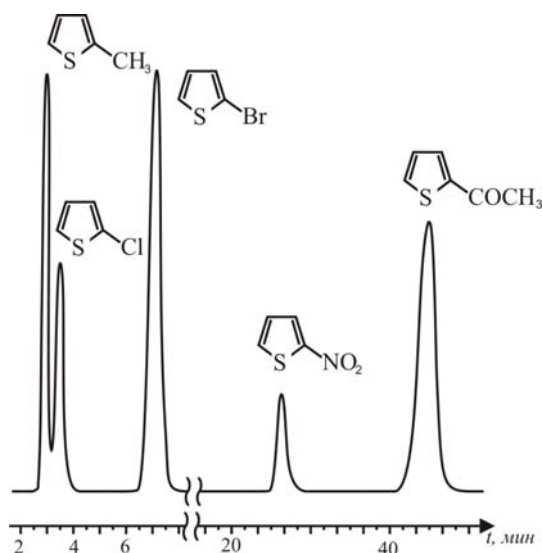


Рис.4. Хроматограмма разделения смеси монозамещенных тиофенов ($T=393\text{ K}$, $F_{P,T_a}=26.6\text{ см}^3/\text{мин}$) на колонке с Carborapak C.

Большое практическое значение имеют логарифмические индексы удерживания Ковача (I_i), численные значения которых приведены в табл.5. Видно, что вклады различных заместителей (δI_i) в величину I_i сложного соединения являются неаддитивными, что непосредственно свидетельствует о взаимном влиянии функциональных групп в молекулах рассмотренных соединений. В табл.5 также приведены параметры зависимости $I_i=f(1/T)$. Отметим, что с ростом температуры значения I_i увеличиваются, однако для соединений (11, 14-15) наблюдается обратная зависимость.

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Фторадамантаны

Из приведенной на рис.5 хроматограммы разделения смеси адамантана, 1-фтор и 1-метиладамантанов видно, что 1-фторадамантан на колонке с ГТС элюируется между незамещенным адамантаном и 1-метиладамантаном, что свидетельствует о большем дис-

персионном взаимодействии С–F-группы в фторадамантане с плоской поверхностью ГТС по сравнению с С–Н-группой в незамещенном адамантане. Аналогичные результаты получены и в случае удерживания молекулы 2-фторадамантана.

Вместе с тем, известно, что в ряду фторалканов и фторциклоалканов (на примере производных циклогексана), а также изоструктурных им углеводородов замещение атомов Н на атомы F приводит к заметному уменьшению удерживаемых объемов и теплот адсорбции на поверхности ГТС, что объясняется различиями в величинах ван-дер-ваальсовых радиусов указанных элементов ($r_v(\text{F})=0.135$ нм, $r_v(\text{H})=0.120$ нм). Напротив, фторпроизводные бензола, толуола, дифенила и других ароматических углеводородов

характеризуются более высокими значениями ТХА по сравнению с незамещенными ароматическими углеводородами, поскольку основное влияние на удерживание в случае плоских фторпроизводных аренов оказывает поляризуемость атома F ($\alpha(\text{F})=0.807 \cdot 10^{-30}$ м³), значение которой существенно превышает величину поляризуемости для атома Н ($\alpha(\text{H})=0.358 \cdot 10^{-30}$ м³). Необычный для фторпроизводных насыщенных углеводородов порядок элюирования фторадамантанов может быть объяснен возможностью реализации дополнительных внутримолекулярных взаимодействий атомов F с системой σ -связей адамантанового каркаса.

Из данных табл. 6 следует, что изомеры положения с одним атомом фтора характеризуются близкими значениями ТХА, различия в которых сопоставимы с погрешностью их газохроматографического определения. В связи с этим, добиться даже частичного разделения изомерных 1- и 2-фторадамантанов в условиях проведенного нами эксперимента не удалось. Заметное влияние на значения констант Генри ($K_{1,C}$) вносит введение второго атома F в узловое (1,3-дифтор-) и мостиковое (2,2-дифтор-) положения адамантанового каркаса. Из рис.6 видно, что значения $\ln K_{1,C}$ для 1,3-дифторадамантана выше соответствующих величин для 1-фторадамантана, в то время как для 2,2-дифторадамантана значения $\ln K_{1,C}$ существенно ниже значений $\ln K_{1,C}$ для 2-фторадамантана и незамещенного адамантана. Наблюдаемое различие в величинах $K_{1,C}$ для изомерных 1,3- и 2,2-дифторадамантанов свидетельствует о высокой структурной селективности ГТС к указанным изомерам, что может быть использовано для их эффективного разделения в условиях ГАХ.

Причина низкого адсорбционного потенциала молекулы *гем*-изомера, может быть обусловлена особенностями пространственного расположения этой молекулы на плоской поверхности графита. По-видимому, содержащее два атома F циклогексановое кольцо адамантанового каркаса оказывается приподнятым относительно поверхности адсорбента, в результате чего контакт остальных звеньев молекулы с поверхностью ослабевает. Кроме того, не исключено взаимное влияние двух геми-

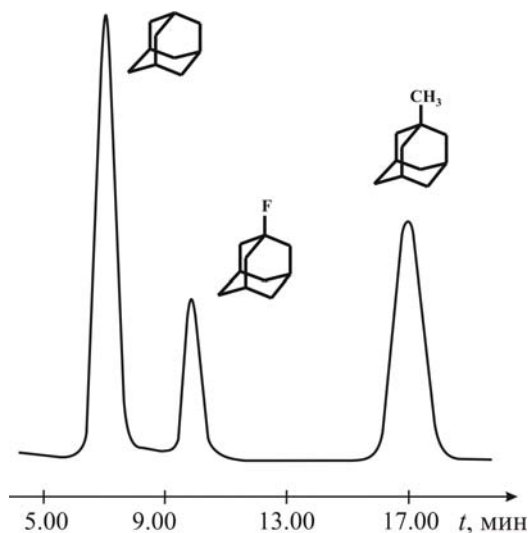


Рис.5. Хроматограмма разделения смеси адамантана, 1-фторадамантана и 1-метиладамантана на колонке (0.8 м × 2 мм) с Carboxack C (газ-носитель – гелий; $T = 391$ К; $F_{P,T_a} = 19.0$ см³/мин).

Таблица 6. Экспериментальные термодинамические характеристики адсорбции галогенпроизводных адамантана на ГТС

Соединение	ΔT , К	T_{av} , К	$\ln K_{1,C} = A + B/T + C \ln T$			$\bar{q}_{dif,1}$	$-\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$	$\Delta \bar{C}_{1,p}^s$	$\ln K_{1,C}$		Адсорбент
			$-A$	B	C				423 К	473 К	
1-Фтор-(17)	351-431	391.0	41.75	6503	4.51	39.6	94.6	29.2	0.89	-0.23 ^a	Carbopack C
2-Фтор-(18)	351-431	391.0	96.79	9590	12.41	39.4	94.3	94.8	0.90	-0.08 ^a	Carbopack C
1,3-Дифтор-(19)	351-431	391.0	78.43	8667	9.77	39.9	93.6	72.9	1.11	0.04 ^a	Carbopack C
2,2-Дифтор-(20)	351-431	391.0	9.75	4363	–	35.9	88.0	–	0.56	-0.53	Carbopack C
2,2,5,7-Тетрафтор-(21)	351-431	391.0	96.19	9706	12.28	40.3	95.0	93.8	1.05	-0.01 ^a	Carbopack C
1-Хлор-(22)	393-473	433.0	11.23	5424	–	45.1	101.7	–	1.59	0.23	Sterling MT
	371-450	410.5	57.40	8133	6.66	44.9	96.8	47.1	2.11	0.82 ^a	Carbopack C
2-Хлор-(23)	393-473	433.0	11.31	5448	–	45.3	102.3	–	1.57	0.20	Sterling MT
	371-450	410.5	70.36	8856	8.51	44.6	97.1	62.4	2.00	0.74 ^a	Carbopack C
1,3-Дихлор-(24)	393-473	433.0	11.93	6367	–	52.9	107.5	–	3.12	1.53	Sterling MT
	371-450	410.5	38.7	7740	3.91	51.0	102.1	24.2	3.24	1.74 ^a	Carbopack C
2,2-Дихлор-(25)	371-450	410.5	45.36	7554	4.98	45.8	94.8	33.1	2.62	1.29	Carbopack C
1-Бром-(26)	393-473	433.0	11.48	5689	–	47.3	103.8	–	1.97	0.54	Sterling MT
	393-453	423.0	11.59	5746	–	47.8	104.7	–	1.99	0.55	Sterling MT
	391-470	430.5	45.23	7782	4.89	47.2	96.9	32.4	2.76	1.36	Carbopack C
2-Бром-(27)	393-473	433.0	11.57	5721	–	47.6	104.5	–	1.96	0.52	Sterling MT
	393-453	423.0	11.68	5778	–	48.0	105.4	–	1.97	0.53	Sterling MT
	381-470	425.5	55.06	8398	6.26	47.7	99.1	43.7	2.63	1.23	Carbopack C
1,3-Дибром-(28)	463-523	493.0	12.94	7110	–	59.1	115.9	–	–	2.09	Sterling MT
	421-500	460.5	133.05	14616	17.07	56.2	102.2	133.6	4.74	2.99	Carbopack C
<i>цис</i> -1,4-Дибром-(29)	441-510	475.5	121.7	13618	15.52	51.9	95.7	120.7	4.29 ^a	2.67	Carbopack C
<i>транс</i> -1,4-Дибром-(30)	441-510	475.5	103.2	12644	12.90	54.1	97.8	100.0	4.71 ^a	2.99	Carbopack C
1,3,5-Трибром-(31)	473-543	508.0	13.48	8070	–	67.1	120.3	–	–	3.56	Sterling MT
1-Йодо-(32)	401-490	445.5	70.92	9866	8.47	50.6	97.9	62.1	3.63	2.12	Carbopack C
2-Йодо-(33)	401-490	445.5	47.98	8328	5.24	49.8	97.7	35.3	3.42	1.93	Carbopack C

Примечание: ^aрассчитано из температурной зависимости $\ln K_{1,C} = f(1/T)$.

нально расположенных атомов F, следствием которого является уменьшение поляризуемости молекулы.

Экспериментальные значения $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ в ряду всех рассмотренных в работе фторадамантанов в среднем на 20 эн.ед. ниже соответствующих теоретических значений $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (табл.7, колонка III), рассчитанных в рамках модели двумерного идеального газа по формуле Лопаткина (ур-е (10)), что является следствием неплоского строения молекул адсорбатов и хорошо согласуется с ранее полученными данными о подвижности каркасных молекул производных адамантана в поле адсорбционных сил ГТС³.

Сопоставление энтальпийной ($\bar{q}_{\text{dif},1}/RT$) и энтропийной ($(\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s + R)/R$) составляющих в величину $\ln K_{1,c}$ (рис.7) (при $T_{\text{av}}=391$ К) показало, что для большинства исследованных соединений доминирующим оказывается вклад

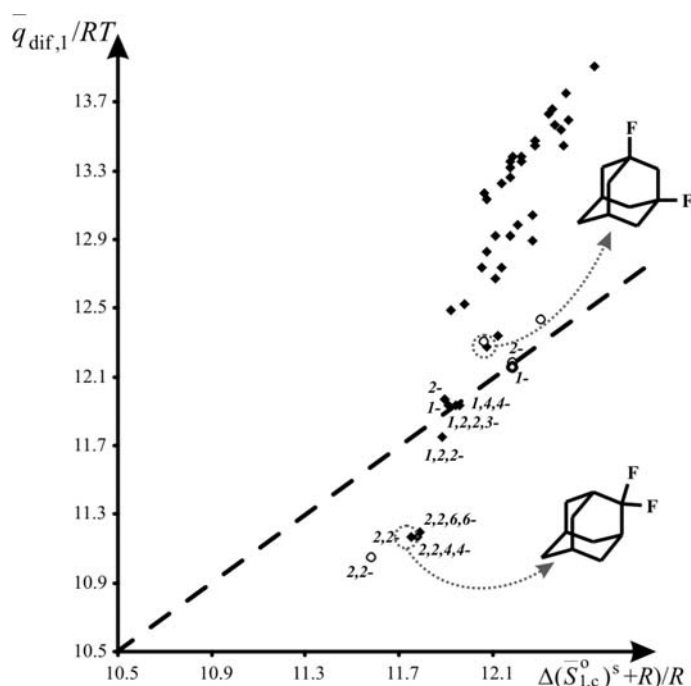


Рис.7. Соотношение между $\bar{q}_{\text{dif},1}/RT$ и $(\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s + R)/R$ вкладами в константу адсорбционного равновесия на ГТС для молекул изомерных фторадамантанов при $T=391$ К (светлые обозначения - эксперимент; темные обозначения - молекулярно-статистический расчет; пунктирная линия соответствует равенству энтальпийного и энтропийного вкладов в величину $K_{1,c}$).

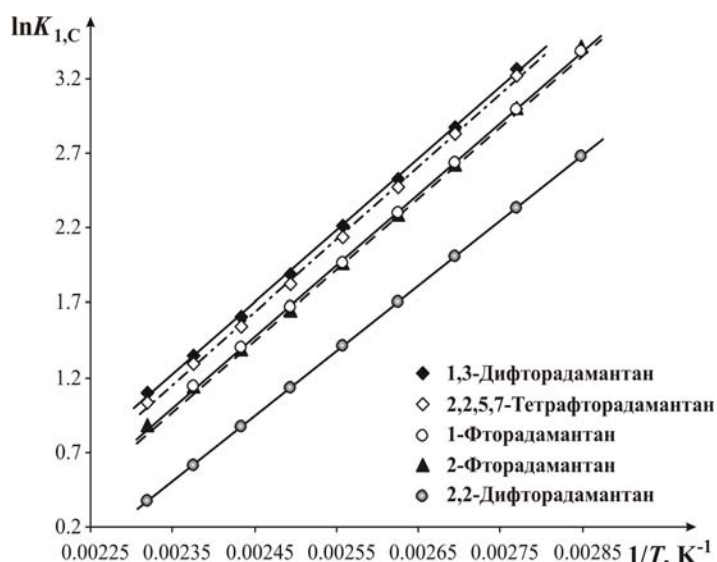


Рис.6. Зависимости $\ln K_{1,c}$ от $1/T$ для адсорбции молекул исследованных фторадамантанов на поверхности Carborack C (точки - эксперимент, линии - молекулярно-статистический расчет).

теплоты адсорбции в суммарную энергию взаимодействия в системе фторадамантан-ГТС. Важно отметить, что сделанный вывод справедлив как для экспериментальных, так и для теоретически рассчитанных с помощью ПМСТА величин ТХА. Вместе с тем, для молекул фторадамантанов, содержащих геминально расположенные атомы F (2,2-дифтор-; 1,2,2- и 1,4,4-трифтор-; 2,2,4,4- и 2,2,6,6-тетрафторадамантаны и др.), вклад энтропийного члена в константу адсорбционного равновесия оказывается большим по сравнению с энтальпийной составляющей. Отсюда следует, что, относительно низкие значения $\ln K_{1,c}$ для соединений, содержащих $>CF_2$ -группу, в ряду изомерных ди-, три- и тет-

³ С.Н. Яшкин, О.В. Новоселова, Д.А. Светлов // Журн. физ. химии, 2008, Т.82, №5, С.968-974.

рафторадамантанов обусловлены энтропийным фактором, свидетельствующем о повышенной подвижности молекул указанных соединений в адсорбированном на поверхности ГТС состоянии.

Рассчитанные молекулярно-статистическим методом ТХА некоторых изомерных фторадамантанов приведены в табл.7. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений $K_{1,c}$, $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ показало, что использование в молекулярно-статистических расчетах значений параметров ААП для атомов F, связанных с ароматическим фрагментом, приводит к заметным отклонениям ТХА от данных эксперимента. Значения параметров ААП $\varphi_{F(Ad)...C(ГТС)}$ были скорректированы с помощью поправок β , численные значения которых приведены в табл.2. Введение таких поправок позволило добиться удовлетворительного соответствия между рассчитанными и экспериментальными величинами ТХА (табл.7).

Таблица 7. Рассчитанные посредством различных приближений ПМСТА значения параметров ТХА для изомерных молекул моно-, ди-, три- и тетрафторадамантанов на базисной грани графита в интервале от 351 К до 431 К

Адсорбат	$\ln K_{1,c} (T_{av}=391 \text{ К})$		$\bar{q}_{dif,1}$		$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$		
	I ^a	II ^b	I	II	I	II	III ^b
1-Фтор- (17)	1.477	1.980	36.7	38.8	89.8	91.0	111.0
2-Фтор- (18)	1.459	2.057	36.4	38.9	89.3	90.6	111.0
1,3-Дифтор- (19)	1.602	2.209	37.4	39.9	90.6	92.1	111.5
1,2-Дифтор- (34)	1.557	2.577	37.0	41.2	90.0	92.4	111.5
цис-1,4-Дифтор- (35)	1.562	2.608	37.0	41.4	90.0	92.6	111.5
транс-1,4-Дифтор- (36)	1.583	2.539	37.1	40.7	90.1	91.3	111.5
2,2-Дифтор- (20)	1.527	1.408	36.7	36.3	89.4	89.4	111.5
экзо,экзо-2,4-Дифтор- (37)	1.560	2.668	36.9	41.4	89.7	91.9	111.5
экзо,эндо-2,4-Дифтор- (38)	1.552	2.735	36.8	42.0	89.6	92.9	111.5
эндо,эндо-2,4-Дифтор- (39)	1.766	2.804	38.4	42.0	91.8	92.4	111.5
2,6-Дифтор- (40)	1.556	2.585	36.8	40.6	89.6	90.8	111.5
1,2,2-Трифтор- (41)	1.596	1.872	37.1	38.2	89.8	90.5	111.9
1,2,3-Трифтор- (42)	1.653	2.768	37.6	42.4	90.7	93.7	111.9
экзо,экзо-1,2,4-Трифтор- (43)	1.650	3.194	37.4	43.8	90.3	93.8	111.9
экзо,эндо-1,2,4-Трифтор- (44)	1.653	3.161	37.4	43.5	90.3	93.3	111.9
эндо,экзо-1,2,4-Трифтор- (45)	1.626	3.178	37.2	43.7	90.0	93.8	111.9
эндо,эндо-1,2,4-Трифтор- (46)	1.664	3.152	37.5	43.3	90.3	92.9	111.9
цис-1,2,6-Трифтор- (47)	1.642	3.102	37.3	43.0	90.2	92.6	111.9
транс-1,2,6-Трифтор- (48)	1.670	3.077	37.5	42.7	90.4	92.1	111.9
экзо,экзо-1,2,8-Трифтор- (49)	1.632	3.084	37.3	43.1	90.2	92.9	111.9
экзо,эндо-1,2,8-Трифтор- (50)	1.630	3.198	37.3	44.1	90.2	94.5	111.9
эндо,эндо-1,2,8-Трифтор- (51)	1.635	3.130	37.3	43.4	90.2	93.3	111.9
цис-1,3,4-Трифтор- (52)	1.657	2.774	37.6	42.2	90.6	93.2	111.9
транс-1,3,4-Трифтор- (53)	1.687	2.763	37.8	42.0	90.9	92.9	111.9
1,3,5-Трифтор- (54)	1.733	2.633	38.2	41.9	91.6	93.7	111.9
1,3,6-Трифтор- (55)	1.692	2.753	37.8	41.7	90.8	92.1	111.9
1,4,4-Трифтор- (56)	1.634	1.970	37.2	38.8	90.0	91.1	111.9
1,2,2,3-Тетрафтор- (57)	1.669	2.015	37.5	38.8	90.3	90.7	112.3

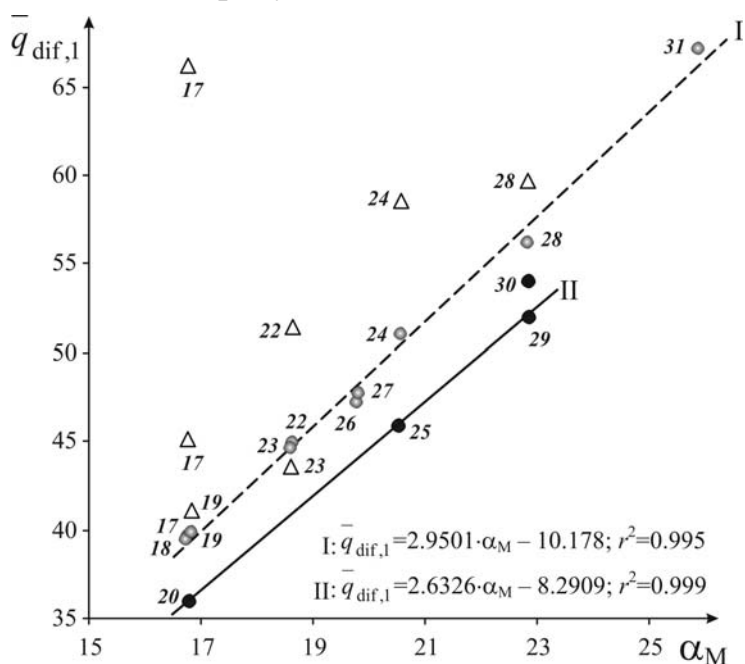
цис-1,2,3,5-Тетрафтор- (58)	1.760	3.148	38.2	44.0	91.4	94.7	112.3
транс-1,2,3,5-Тетрафтор- (59)	1.795	3.169	38.5	44.2	91.8	95.0	112.3
1,3,5,7-Тетрафтор- (60)	1.865	3.043	39.0	43.7	92.6	94.8	112.3
2,2,4,4-Тетрафтор- (61)	1.698	1.401	37.4	36.3	89.8	89.6	112.3
2,2,6,6-Тетрафтор- (62)	1.712	1.406	37.4	36.4	89.8	89.7	112.3
2,2,5,7-Тетрафтор- (21)	1.754	2.209	38.0	40.1	90.8	92.5	112.3

Примечание: ^a без поправок в ААП для атомов С и F (ААП для F такой же как во фтораренах⁴); ^b с поправками в ААП для атомов С и F (см. табл.2); ^c рассчитано по ур-ю (10).

Хлор- и бромадамантаны

Из данных табл.6 следует, что вклад атома Cl в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$ в случае монозамещенных относительно молекулы незамещенного адамантана ($\bar{q}_{\text{dif},1}=39-40$ кДж/моль) составляет около 5-6 кДж/моль, что сопоставимо с аналогичной величиной для хлор-*n*-алканов. Отметим, что различие в теплотах адсорбции для 1- и 2-хлорадамантана укладывается в границы экспериментальной погрешности для этой величины (~1кДж/моль). Введение второго атома Cl в 3-положение адамантанового каркаса приводит к росту величин ТХА, при этом наблюдается аддитивность во вкладах атомов Cl в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$. Аналогичная картина имеет место и в случае

бромпроизводных адамантана, для которых вклад атома Br в $\bar{q}_{\text{dif},1}$ составляет около 8 кДж/моль, что также сопоставимо с аналогичной величиной для *n*-бромалканов (8.2 кДж/моль). Кроме того, в ряду 1-моно-, -1,3-ди-, -1,3,5-трибромадамантанов вклад в теплоту адсорбции, приходящийся на один атом брома, остается постоянным. Сравнительный анализ данных табл. 6 показывает, что аддитивный характер $\bar{q}_{\text{dif},1}$ сохраняется лишь в случае тех полигалогенпроизводных, в которых атомы галогенов имеют одинаковый доступ к плоской поверхности ГТС. Это условие реализуется в случае, если атомы галогенов входят в состав одного циклогексанового кольца в адамантановом каркасе. В нашем случае это 1-, 2-, 1,3- и 1,3,5-производные. Однако, как и в случае адсорбции 2,2-дифторадамантана, геминальное



⁴ А.К. Буряк, Д.П. Пошкус // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, Т.35, №1, С.223-224.

⁵ С.Ю. Кудряшов и др. / В сб. статей "Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза", Самара: "Самарский университет", 1999, С.136-143.

расположение атомов Cl и Br приводит к тому, что значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $K_{1,C}$ резко уменьшаются по сравнению с соответствующими 1,3-производными. Причина наблюдаемых отклонений, по видимому, состоит во взаимном экранировании атомов галогенов, в результате чего их адсорбционный потенциал резко уменьшается. Особенности пространственного расположения может быть объяснено различие в величинах $\bar{q}_{\text{dif},1}$ для изомерных *цис*-/*транс*-1,4-дибромадамантанов. Как и следовало ожидать, *цис*-1,4-дибромадамантан элюируется из колонки с ГТС раньше *транс*-изомера, причем различие в величинах $K_{1,C}$ (табл.6) данных соединений оказывается достаточным для их удовлетворительного разделения на микронасадочной колонки с ГТС.

Все исследованные хлор- и бромадамантаны на поверхности ГТС вступают в дисперсионные межмолекулярные взаимодействия, что подтверждается наличием близкой к линейной зависимости $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$ (рис.8). Важно подчеркнуть, что сделанный вывод хорошо согласуется с известными представлениями о механизме удерживания на графитоподобных адсорбентах. Нужно отметить, что полученная выше линейная зависимость $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$ имеет место не только для тех галогенпроизводных, молекулы которых в равной степени взаимодействуют с поверхностью графита (обозначения \bullet на рис.8), а также наблюдается и в ряду фтор-, хлор- и бром-2,2-дизамещенных адамантанов (обозначения \bullet на рис.8).

Йодадамантаны

Сравнительный анализ величин $K_{1,C}$ для 1- и 2-йодадамантанов (табл.8), а также приведенная на рис.9 хроматограмма разделения этих соединений показали высокую селективность поверхности ГТС при разделении рассмотренной пары изомеров. Согласно описанным выше данным изомеры положения F- и Cl-адамантанов оказываются практически не делимы на колонках с ГТС, причем уменьшение массы атома галогена приводит к практически полному исчезновению различий в удерживании соответствующих 1- и 2-производных. Кроме того, известно, что в случае электронодонорных функциональных групп (CH_3 -, NH_2 -, OH - и др.) первым из хроматографической колонки с ГТС элюируется 1-изомер, в то время как у производных адамантана с электрооакцепторными группами (Hal -, NO_2 - и др.) наблюдается обратный порядок выхода 1- и 2-изомеров. Причина отмеченной особенности заключается в необычном электронном строении адамантанового фрагмента. Примечательно, что достигнутое удовлетворительное разделение изомерных монойодадамантанов ещё раз подтвердило сформулированное выше правило, поскольку идентификация пиков на хроматограмме смеси изомерных галогенадамантанов с более легкими атомами галогенов возможна лишь с применением ГХ-МС-метода.

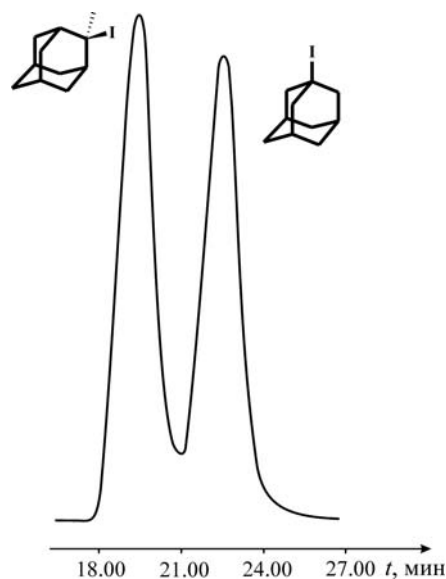


Рис.9. Хроматограмма разделения смеси изомерных 1- и 2-йодадамантанов ($T=170^\circ\text{C}$) на микронабивной колонке с ГТС.

Таблица 8. Экспериментальные значения ТХА на поверхности ГТС и некоторые физико-химические параметры молекул йодбензола, 2-йодтиофена и изомерных йодадамантанов

Параметр	Йодбензол	2-Йодтиофен	1-Йодадамантан	2-Йодадамантан
$\Delta T, \text{K}$	381-470	373-433	401-490	401-490
$-A^a$	10.81	10.88	10.62	10.77
B^a	5658.0	5366.5	6025.4	6002.9
$K_{1,c}, \text{cm}^3/\text{M}^2 (423 \text{ K})$	12.952 (13.1 ^b)	6.081	37.713	30.569
$\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{kJ}/\text{MOL}$	эксп.	47.0 (47.3 ^b)	44.6	50.1
	теор. ^b	47.8	44.9	66.0
$\delta(\bar{q}_{\text{dif},1})_{\text{теор.-эксп.}}, \text{kJ}/\text{MOL}$	0.8	0.3	15.9	16.8
$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s, \text{kJ}/\text{MOL}\cdot\text{K}^{-1}$	эксп.	98.19 (107.4 ^b)	98.76	96.60
	теор. ^г	112.51	112.63	113.78
$\delta(-\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s)_{\text{теор.-эксп.}}, \text{kJ}/(\text{MOL}\cdot\text{K})$	14.32	13.87	17.18	15.92
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	461.6	454.2	538.9 ^e	547.0 ^e
T_c, K	721.2	724.4 ^д	802.1 ^д	798.3 ^д
$P_c, \text{бар}$	45.2	51.8 ^д	29.4 ^д	28.5 ^д
$M, \text{г}/\text{MOL}$	204.0	210.0	262.1	262.1
n_D^t	1.6204 (20°C)	1.6487 (25°C)	–	–
d_4^t	1.81548 (20°C)	2.0595 (25°C)	–	–
$\alpha_M \cdot 10^{30}, \text{M}^3$	15.67	14.74	21.83 ^e	21.81 ^e
$-\chi_M \cdot 10^{36}, \text{M}^3$	152.77	–	–	–

Примечание: ^aпараметры ур-я (3); ^bсм.; ^впо ур-ю (9); ^гпо ур-ю (10); ^драссчитано с помощью аддитивно-группового метода Лидерсена, ^ерассчитано по аддитивным схемам.

Из представленных в табл.9 данных видно, что введение атома йода в молекулы незамещенных бензола, тиофена и адамантана приводит к существенному увеличению значений $\ln K_{1,c}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$, что составляет в среднем 3 лог. ед. ($T=423 \text{ K}$) и 13 кДж/моль, соответственно. Важно отметить, что независимо от строения основного структурного фрагмента, рассмотренные вклады атомов йода в значения $\ln K_{1,c}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$, а также в величину молекулярной поляризуемости ($\delta(\alpha_M)$) различаются незначительно, что указывает на участие атома йода в реализации только дисперсионных межмолекулярных взаимодействий с поверхностью графита. Наличие корреляции между $\ln K_{1,c}$ и α_M в ряду соответствующих йодпроизводных подтверждает высказанное предположение (рис.10). Из данных табл.8 видно, что величины $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ для молекул йодбензола и 2-йодтиофена, а также для изомерных йодадамантанов практически совпадают, в то время как разница в значениях $\bar{q}_{\text{dif},1}$ составляет около 3 кДж/моль. Близкие значения $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ свидетельст-

Таблица 9. Сопоставление вкладов атомов I в значения ТХА в ряду йодпроизводное – изоструктурный углеводород

Пара соединений	$\delta(\ln K_{1,c})_{(T_{\text{col}}=423 \text{ K})}$	$\delta(\bar{q}_{\text{dif},1})$	$\delta(-\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s)$	$\delta(\alpha_M)$
Ph-I – Ph-H ^a	3.36	12.6	1.86	5.28
Th-I – Th-H ^b	3.29	13.8	5.24	5.29
1-Ad-I – Ad-H ^в	2.97	13.2	6.60	5.30
2-Ad-I – Ad-H	2.76	13.0	7.86	5.30

Примечание: ^aPh – фенольный радикал (C_6H_5); ^bTh – тиенильный радикал (C_4H_3S); ^вAd – адамантильный радикал ($C_{10}H_{15}$).

вуют об одинаковом числе теряемых рассмотренными молекулами степеней свободы при переходе из газовой фазы в адсорбированное на ГТС состояние.

Сопоставление величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ по- казывает, что $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.) по абсо- лютному значению существенно превос- ходят $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (экспер.). Достаточно не- ожиданной оказалась высокая разница между значениями $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.) и $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (экспер.) для плоских молекул йодбензола и 2-йодтиофена, поскольку известна хорошая применимость модели двумерного идеального газа именно для небольших плоских молекул. Вместе с тем, подобные "аномалии" уже наблюда- лись при описании адсорбции некоторых Br- и I-содержащих молекул галогенал- канов на ГТС, для которых $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (эксп.) также существенно меньше теоретически рассчитанных⁶. Причина отмеченных особенностей в ад- сорбции на плоской поверхности моле- кул йодпроизводных углеводородов обу- словлена, очевидно, большими размера- ми атома I. Так, значения ван-дер- ваальсова радиуса атома I, колеблющие- ся по разным оценкам в интервале от 0.198 нм до 0.215 нм, заметно больше полутолщины плоского бензольного кольца (0.185 нм), в результате чего мо- лекула йодбензола не может прибли- зиться к поверхности графита на одина- ковое расстояние всеми шестью атомами C. Наиболее удаленными от поверхности оказываются C–H-группы ароматическо- го кольца в орто-положениях, затем в мета-положениях и лишь C–H-группа в пара-положении находится в непосред- ственной близости к поверхности адсор- бента. Таким образом, в отличие от фтор- и хлорбензолов, для которых плоскость молекул в адсорбированном состоянии располагается параллельно поверхности графита, молекула йодбензола наклонена к поверхности адсорбента, что приводит к снижению энергии межмолекулярного взаимодействия "адсорбат-графит", что

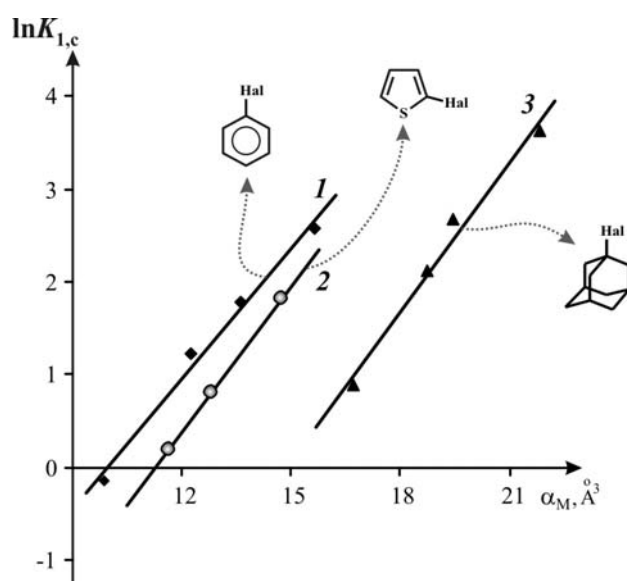


Рис.10. Зависимости величин $\ln K_{1,c}$ ($T_{col}=423$ К) от молекулярной поляризуемости (α_M) в ряду моногалогенпроизводных бензола (1), тиофена (замещение в положении 2) (2) и адамантана (замещение в положении 1) (3).

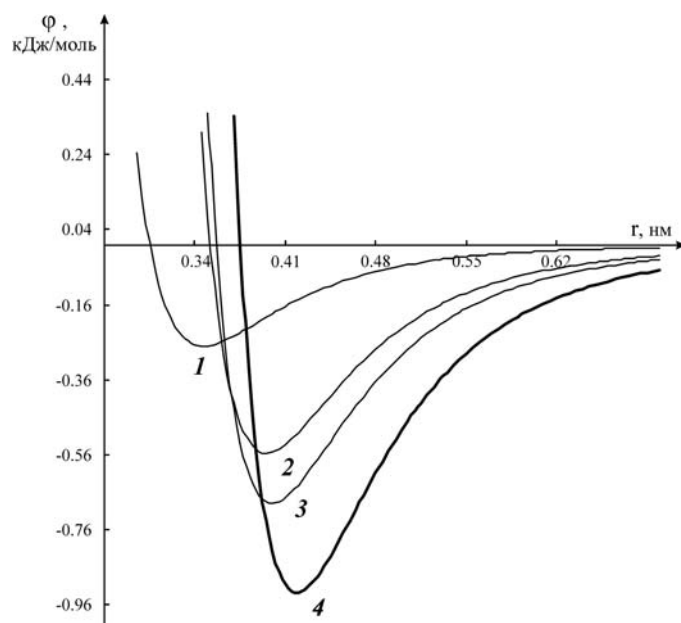


Рис.11. Сопоставление атом-атомных потенциальных функций парного межмолекулярного взаимодействия атомов галогенов в 1-галогенадамантанах (F (1), Cl (2), Br (3) и I(4)) с атомами C базисной грани графита ($\varphi_{Hal(M)...C(ГТС)}$).

к снижению энергии межмолекулярного взаимодействия "адсорбат-графит", что

сопровождается уменьшением величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ по абсолютному значению. Аналогичная картина будет наблюдаться и для молекулы 2-йодтиофена. Очевидно, что в случае неплоских молекул йодадамантанов подобный эффект будет проявляться значительно в меньшей степени.

В работе были определены параметры ААП $\varphi_{\text{I(Ad)}\dots\text{C(ГТС)}}$ (табл.2) и показана их применимость для априорного расчета ТХА большого числа изомерных йодадамантанов на графите в рамках ПМСТА. Установлено, что атомы I в различных положениях адамантанового каркаса являются адсорбционно неэквивалентными. На рис.11 сопоставлены кривые атом-атомных потенциальных функций парного межмолекулярного взаимодействия атомов галогенов в 1-галогенадамантанах с атомами С базисной грани графита ($\varphi_{\text{Hal(M)}\dots\text{C(ГТС)}}$). Видно, что соответствующая кривая для пары I(1-I-Ad)...C(графит) характеризуется самым глубоким минимумом, смещенным в сторону больших межатомных расстояний по сравнению с соответствующими кривыми для других атомов галогенов. Последнее свидетельствует о большем адсорбционном потенциале атома I на поверхности графита по сравнению с другими атомами галогенов, что приводит к заметному увеличению значений $K_{1,C}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ йодсодержащих молекул относительно других изоструктурных бром-, хлор- и фторсодержащих соединений.

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТХА O-, S- и Se-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАДАМАНТАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

Гетероадамантаны представляют собой предельные полициклические соединения каркасного строения, в которых один или несколько атомов углерода замещены на гетероатомы. На рис.12 приведены структурные формулы исследованных гетероадамантанов.

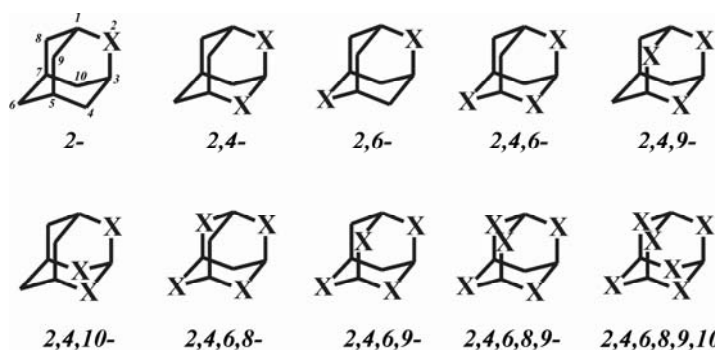


Рис.12. Структурные формулы исследованных гетероадамантанов (цифрам и обозначено положение гетероатома (X: O; S; Se) в адамантановом каркасе).

По мере увеличения числа атомов кислорода в молекулах исследованных оксаадамантанов значения ТХА изменяются не монотонно.

Так, при переходе от 2-оксаадамантана к 2,4-диоксаадамантану значения $K_{1,C}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ заметно уменьшаются, а при переходе к 2,6-диоксаадамантану остаются практически неизменными. Более низкие значения $K_{1,C}$ для 2,4-изомера позволяют предположить меньшее его удерживание на колонках с ГТС по сравнению с 2,6-изомером, а наблюдаемая разница в значениях $K_{1,C}$ свидетельствует о возможной высокой степени их разделения ($K_{1,C}(2,4-)/K_{1,C}(2,6-)=0.83$ ($T=423$ К)).

Среди рассмотренных в работе триоксаадамантанов самыми низкими значениями $K_{1,C}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ характеризуется молекула 2,4,10-изомера, а самыми высокими - 2,4,9-изомера. Значения $K_{1,C}$ для всех возможных триоксаадамантанов заметно ни-

же, чем у молекулы 2-оксаадамантана, это указывает на то, что они слабее удерживаются в условиях ГАХ на колонках с ГТС.

Таблица 10. Рассчитанные молекулярно-статистическим методом, а также по формуле (10) значения ТХА молекул О-, S- и Se-содержащих гетероадамантанов на базисной грани графита в интервале температур 333.15-473.15 К.

Адсорбат	lnK _{1,C}			$\bar{q}_{\text{dif},1}^a$	$-\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^{s\delta}$		$\Delta\bar{C}_{1,p}^{s\delta}$
	333 К	403 К	473 К		I ^b	II ^c	
Адамантан (63)	3.46	1.17	-0.43	36.5	89.8	110.6	1.0
2-Окса- (64)	3.46	1.04	-0.61	37.9	93.7	110.7	11.4
2,4-Диокса- (65)	3.18	0.80	-0.82	37.2	94.0	110.8	9.5
2,6-Диокса- (66)	3.50	1.02	-0.67	38.9	96.3	110.8	12.3
2,4,6-Триокса- (67)	2.97	0.61	-0.99	36.9	94.9	110.8	8.9
2,4,9-Триокса- (68)	3.20	0.75	-0.90	38.2	96.9	110.8	15.3
2,4,10-Триокса- (69)	2.79	0.49	-1.08	36.0	93.6	110.8	7.1
2,4,6,8-Тетраокса- (70)	2.55	0.28	-1.27	35.6	94.2	110.9	6.2
2,4,6,9-Тетраокса- (71)	2.83	0.46	-1.15	37.1	96.5	110.9	12.8
2,4,6,8,9-Пентаокса- (72)	2.66	0.30	-1.30	36.9	97.4	110.9	13.1
2,4,6,8,9,10-Гексаокса- (73)	2.59	0.22	-1.38	37.0	98.2	111.0	11.5
2-Тиа- (74)	3.74	1.36	-0.28	37.5	90.0	111.1	0.8
2,4-Дитиа- (75)	4.24	1.73	0.01	39.5	91.9	111.6	5.3
2,6-Дитиа- (76)	4.11	1.65	-0.05	38.8	90.9	111.6	2.1
2,4,6-Тритиа- (77)	4.69	2.07	0.28	41.1	93.1	112.0	6.9
2,4,9-Тритиа- (78)	4.74	2.09	0.28	41.5	94.0	112.0	10.5
2,4,10-Тритиа- (79)	4.69	2.07	0.27	41.2	93.4	112.0	7.6
2,4,6,8-Тетратиа- (80)	5.09	2.39	0.53	42.6	94.1	112.4	7.6
2,4,6,9-Тетратиа- (81)	5.16	2.41	0.54	43.0	94.9	112.4	10.3
2,4,6,8,9-Пентатиа- (82)	5.67	2.79	0.83	45.1	96.9	112.7	13.1
2,4,6,8,9,10-Гексатиа- (83)	6.11	3.13	1.09	46.7	98.3	113.1	13.4
2-Селена- (84)	4.28	1.80	0.08	39.2	90.7	112.3	1.8
2,4-Диселена- (85)	5.21	2.51	0.66	42.4	92.7	113.4	5.5
2,6-Диселена- (86)	5.16	2.51	0.67	41.9	91.6	113.4	1.8
2,4,6-Триселена- (87)	6.11	3.23	1.24	45.4	94.1	114.3	6.7
2,4,9-Триселена- (88)	6.11	3.19	1.20	44.9	95.3	114.3	12.7
2,4,10-Триселена- (89)	6.05	3.17	1.19	45.3	94.4	114.3	7.5
2,4,6,8-Тетраселена- (90)	6.83	3.81	1.72	47.6	94.7	115.1	6.1
2,4,6,9-Тетраселена- (91)	6.85	3.80	1.70	47.9	95.7	115.1	10.1
2,4,6,8,9-Пентаселена- (92)	7.66	4.43	2.21	50.8	97.7	115.7	12.5
2,4,6,8,9,10-Гексаселена- (93)	8.36	5.00	2.63	53.3	99.5	116.2	13.6

Примечание: ^a кДж·моль⁻¹; ^b Дж·моль⁻¹·К⁻¹; ^c по ур-ю (4); ^d по ур-ю (10) при T_{av}=403 К.

Вместе с тем, величина $\bar{q}_{\text{dif},1}$ для 2,4,9-триоксаадамантана существенно превосходит соответствующие величины для других изомеров и 2-оксаадамантана. Для двух изомерных тетраоксаадамантанов относительно высокими значениями K_{1,C} и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ характеризуется 2,4,6,9-изомер, однако оба изомера имеют более низкие значения ТХА по сравнению с молекулой 2-оксаадамантана.

Аналогичная картина наблюдается для пента- и гексаоксаадамантанов. Сравнительный анализ величин K_{1,C} для всех рассмотренных оксаадамантанов позволяет расположить их в следующий ряд в порядке убывания значений K_{1,C}: 64 ≈ 68 > 67 >

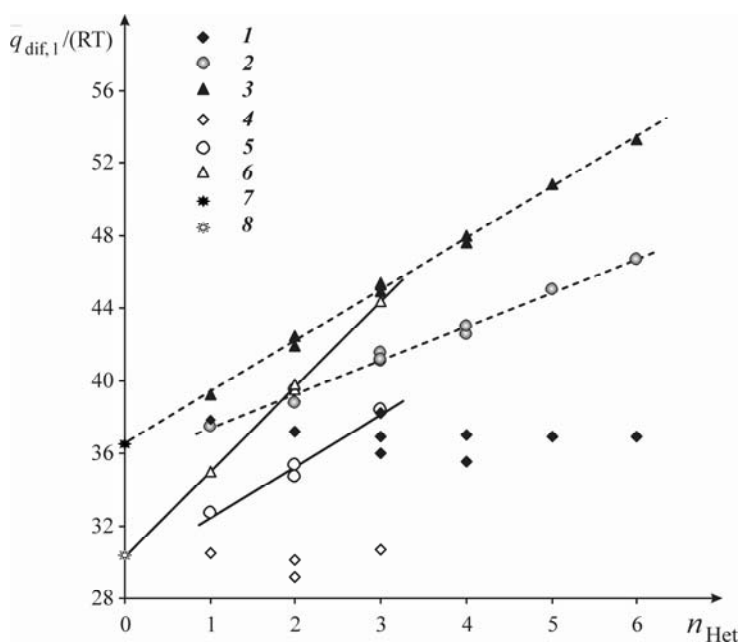


Рис.13. Зависимость величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ для окса-(1), тиа-(2) и селенаадамтанов (3) и соответствующих окса-(4), тиа-(5) и селенсодержащих (6) гетероциклических производных циклогексана, а также незамещенных адамантана (7) и циклогексана (8) от числа гетероатомов в молекуле.

в изменении ТХА от числа гетероатомов наблюдаются в случае рассмотренных в работе молекул тиаадамтанов. Близкие значения величин $\Delta\bar{C}_{1,p}^s$ для адамантана и 2-тиаадамтана (табл.10) указывают на сходство адсорбированных состояний молекул этих соединений, связанное прежде всего с отсутствием одной доминирующей ориентации молекулы относительно плоской поверхности графита. Видимо, при адсорбции 2-тиаадамтана все циклогексановые фрагменты, включая циклогексановое кольцо с атомом серы, являются адсорбционно эквивалентными. В пользу относительно близкой подвижности молекул адамантана и 2-тиаадамтана на поверхности графита также свидетельствуют практически равные величины $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$, численные значения которых непосредственно зависят от числа теряемых этими молекулами степеней

$69 \approx 71 > 72 \approx 70 \approx 73$ (знаком \approx разделены соединения с близкими величинами $K_{1,C}$, разница между которыми наблюдается только при изменении температуры (см. табл.10)).

Из представленной зависимости следует, что в целом, увеличение числа атомов кислорода в адамантановом каркасе приводит к уменьшению значений свободной энергии адсорбции $\Delta(\bar{F}_{1,C}^0)^s$, пропорциональной величине $K_{1,C}$. Зависимость величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ в ряду оксаадамтанов от числа атомов кислорода в молекуле носит сложный характер и не может быть представлена в виде простого аналитического выражения (рис.13).

Иные закономерности в изменении

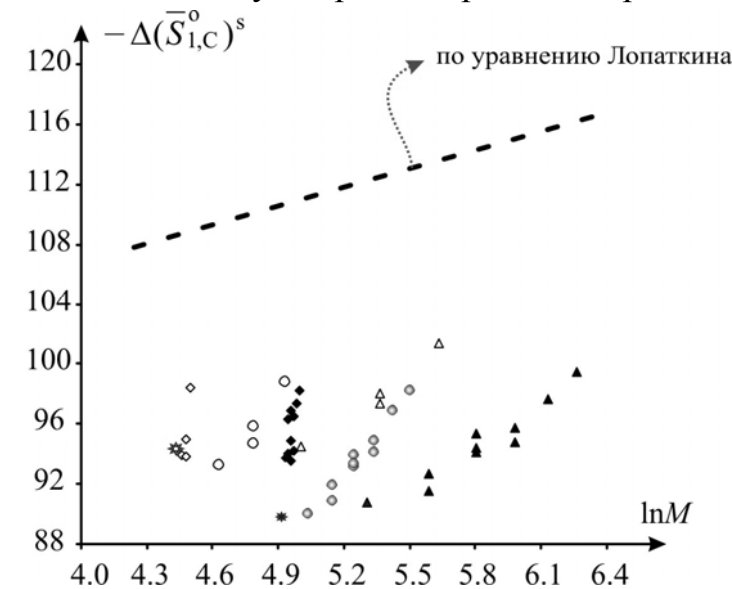


Рис.14. Зависимость величин $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ от молекулярной массы исследованных гетероциклических производных адамантана и циклогексана: пунктирная линия соответствует значениям $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$, рассчитанным по уравнению Лопаткина, значки (расшифровка на рис.13) соответствуют значениям $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$, рассчитанным молекулярно-статистическим методом.

свободы при переходе из равновесной газовой фазы в адсорбированное состояние. Наиболее вероятная причина малых различий в подвижности адамантана и 2-тиаадамантана состоит в близких значениях равновесного расстояния (r_0) и эффективного радиуса ($r_{эф}$), а также параметров ААП для CH_2 -группы и атома серы ($r_{эф}(\text{S})=0.181$, $r_{эф}(\text{CH}_2)=0.190$).

Вместе с тем, для 2-тиаадамантана значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $K_{1,C}$ немного выше соответствующих значений для адамантана, что объясняется большей поляризуемостью атома серы по сравнению с CH_2 -группой (3.000 \AA^3 и 1.835 \AA^3).

В отличие от изомерных диоксаадамантанов, 2,4-дитиаадамантан характеризуется большими значениями ТХА по сравнению с 2,6-дитиаадамантаном, при этом оба изомера сильнее взаимодействуют с поверхностью графита относительно 2-тиаадамантана. Введение каждого последующего атома серы в состав тиаадамантанов будет сильнее сказываться на расположении их каркасных молекул относительно

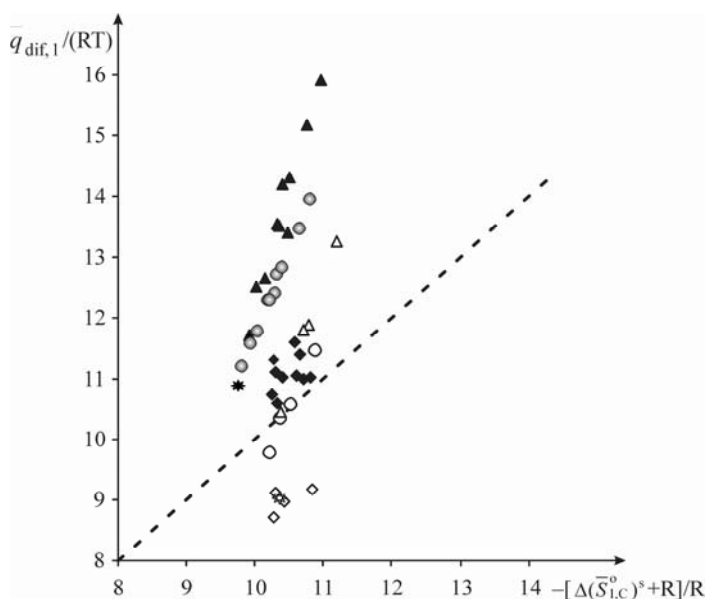


Рис.16. Соотношение между энтальпийным ($\bar{q}_{\text{dif},1}/RT$) и энтропийным $[\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s + R]/R$ вкладом в константу адсорбционного равновесия на графите при $T=403.15 \text{ K}$ в ряду исследованных гетероциклических производных адамантана и циклогексана (обозначения точек см. рис.13; пунктирная линия соответствует равенству энтальпийного и энтропийного вкладов в величину $K_{1,C}$).

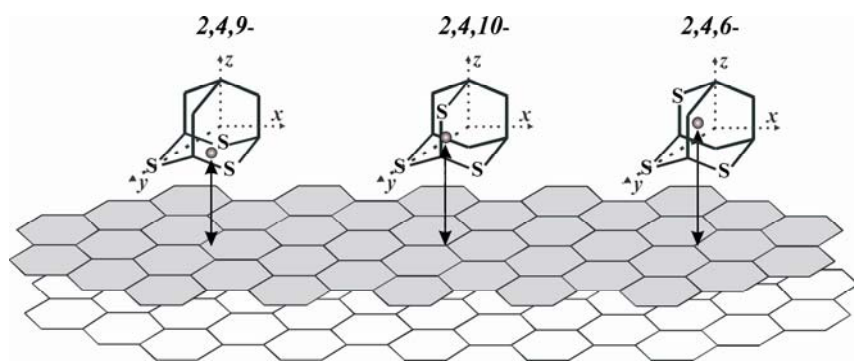


Рис.15. Схематичное изображение смещения центра масс в изомерных молекулах тритиаадамантана относительно поверхности графита при изменении положения гетероатома в каркасе.

плоской поверхности, в результате чего наиболее приближенным к поверхности фрагментом окажется тот изомер, который содержит наибольшее число гетероатомов. Аналогичным образом изменяются и величины $\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s$, значения которых для 2,4-изомера превосходят значения $\Delta(\bar{S}_{1,C}^{\circ})^s$ для 2,6-изомера. Относительное различие в значениях $K_{1,C}$ в случае изомерных дитиаадамантанов меньше по сравнению с молекулами диоксаадамантанов, что позволяет предположить более низкую степень разделения дитиаадамантанов на колонках с ГТС по сравнению с кислородсодержащими структурными аналогами.

Характер изменения величин ТХА в ряду изомерных три- и тетраадамантанов полностью ана-

логичен описанному для дитиаадамтанов: изомер, содержащий в одном циклогексановом фрагменте наибольшее число атомов серы имеет самые высокие значения ТХА, причем различие констант Генри для изомеров существенно ниже по сравнению с соответствующими изомерными три- и тетраоксаадамтананами.

Зависимости $\bar{q}_{\text{dif},1}$ от числа гетероатомов в молекулах гетероадамтанов приведены на рис.13. Видно, что в отличие от оксаадамтанов соответствующие зависимости для тиаадамтанов и селенаадамтанов описываются линейной зависимостью ($\bar{q}_{\text{dif},1} = 1.87 \cdot n_S + 35.54$, $r^2 = 0.99$; $\bar{q}_{\text{dif},1} = 2.82 \cdot n_{Se} + 36.58$, $r^2 = 0.99$).

Из рис.14 видно, что с ростом молекулярной массы адсорбата различие в величинах $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ уменьшается, причем в большей степени эта тенденция выражена для кислородсодержащих соединений. Интересная закономерность изменения величин $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ в зависимости от расположения гетероатомов в каркасе наблюдается в рядах соответствующих изомеров: изомеры, содержащие максимальное число гетероатомов в одном циклогексановом фрагменте характеризуются самыми высокими значениями $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ относительно других изомеров (исключение составляет лишь пара изомеров 2,4- и 2,6-диоксаадамтанов).

Наиболее вероятной причиной повышенных значений $\Delta(\bar{S}_{1,C}^0)^s$ для таких соединений может явиться фактический сдвиг центра масс в этих молекулах в сторону наиболее замещенного циклогексанового кольца, которое и находится в непосредственном контакте с поверхностью адсорбента. Схематично такое "смещение" показано на рис.15 на примере изомерных тритиаадамтанов.

Высказанное предположение хорошо согласуется с ранее полученными экспериментальными данными для производных адамантана с узловыми заместителями в каркасе, а также теоретическими положениями, подробно изложенными в

Таблица 11. Рассчитанные значения логарифмических индексов удерживания молекул O-, S- и Se-содержащих гетероадамтанов и гетероциклогексанов на графитированной термической саже при различных температурах.

Адсорбат	I_i		
	333 К	403 К	473 К
63	644.0	665.6	691.2
64	644.0	655.0	673.3
65	626.4	636.1	652.4
66	646.5	653.1	666.9
67	613.0	620.5	634.4
68	627.7	631.7	643.4
69	601.5	610.9	626.2
70	586.7	594.2	606.8
71	604.2	607.9	618.6
72	593.9	595.5	603.5
73	589.3	589.9	596.0
74	661.3	681.2	706.3
75	693.2	711.0	735.2
76	685.0	704.5	729.7
77	721.5	738.6	762.4
78	724.8	740.1	763.1
79	721.7	738.4	761.9
80	747.4	764.2	787.9
81	751.4	766.6	789.4
82	784.3	797.5	820.6
83	812.1	825.5	849.1
84	695.7	716.3	742.4
85	754.7	774.6	801.3
86	751.7	774.0	802.2
87	812.1	832.0	865.5
88	812.3	831.0	860.7
89	808.6	829.6	860.3
90	858.1	883.2	915.9
91	859.4	882.3	913.9
92	911.8	933.3	961.6
93	956.4	975.5	1001.9

работе⁷. Из рис.16 видно, что для всех изученных в работе гетероадамтанов ($T_{av} = 403$ К) при их адсорбции на графите доминирует энтальпийный фактор, причем роль его возрастает с увеличением размера гетероатома. Ниже линии энтальпийно-энтропийной компенсации находятся точки, принадлежащие только циклогексану, оксациклогексанам, а также тиа- и 1,4-дитиациклогексану. Для молекулы незамещенного адамантана в этих условиях основной вклад в величину $K_{1,C}$ вносит энтальпийный фактор.

Из данных табл.11 видно, что для всех оксаадамтанов значения I_i изменяются в интервале от 655.0 до 589.9 (при $T_{av} = 403$ К), а диапазон изменения I_i составляет всего около 65 ед. ин. Последнее означает, что на хроматограмме пики соответствующих оксаадамтанов должны находиться между пиками *n*-пентана и *n*-гептана, а соответствующие соединения будут элюироваться из хроматографической колонки достаточно узкой группой. Отсюда следует, что для удовлетворительного разделения смеси рассмотренных в работе оксаадамтанов целесообразно использовать капиллярные адсорбционные колонки с ГТС, характеризующихся высокой разделительной способностью.

При переходе к тиаадамтанам наряду с численными значениями I_i , заметно увеличивается интервал их изменения, который при $T_{av} = 403$ К составляет 144 ед. ин. Из полученных значений I_i видно, что тиаадамтанамы должны элюироваться между *n*-гексаном и *n*-нонаном, однако различие в I_i для изомерных тиаадамтанов существенно меньше, по сравнению с изомерными оксаадамтанами. Так, например, при $T_{av} = 403$ К разница в значениях I_i для изомерных диокса- и тетраоксаадамтанов составляет 17.0 ед.ин. и 13.7 ед. ин., а для изомерных дитиаадамтанов 6.5 ед.ин. и 2.4 ед. ин., соответственно. Интервал изменения величин I_i для селенаадамтанов при $T_{av} = 403$ К составляет 259.2 ед. ин., что может свидетельствовать о гораздо большем разделении этих соединений на колонках с ГТС. Однако разделение будет достигаться только между группами изомеров, в то время как изомеры положения с равным числом гетероатомов разделить практически невозможно, поскольку различия в значениях I_i для изомерных ди-, три- и тетраселенаадамтанов $T_{av} = 403$ К составляют 0.6, 2.4 и 09 ед. ин., соответственно, которые сопоставимы с погрешностью экспериментального определения I_i .

ВЫВОДЫ

1. В интервале температур от 333 К до 533 К в условиях равновесной ГАХ определены ТХА молекул тиафена и его производных на поверхности ГТС. Показано влияние молекулярного строения адсорбатов на закономерности адсорбции рассмотренных соединений в исследованных адсорбционных системах. Получены зависимости параметров адсорбции от структурных параметров, а также от критических и других физико-химических свойств соединений. На основании хроматографически определенных теплот адсорбции нитро-, ацето- и ацетамидотиафенов установлен эффект полярного удерживания на графите из газовой фазы, обусловленный реализацией дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий полярных групп в адсорбате с легкополярizable поверхностью графита.

⁷ С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов, О.В. Новоселова, Е.А. Яшкина. // Изв. АН. Сер. хим., 2008, Т.57, №12, С.2422-2432.

2. Впервые молекулярно-статистическим методом рассчитаны ТХА различных по строению молекул метил- и галогентиофенов на базисной грани графита. Показано, что в случае изомерных метилтиофенов положение заместителя в цикле не оказывает заметного влияния на численные значения ТХА. Вместе с тем, увеличение размера атома галогена в ряду галогентиофенов приводит к росту относительной разницы в удерживании изомерных соединений. Показаны особенности адсорбции на ГТС полизамещенных тиофена с разными атомами галогенов.

3. Экспериментально определены и теоретически рассчитаны ТХА молекул моно- и полифторадамантанов на поверхности графита, а также сделан вывод о возможности ГХ-разделения указанных соединений на колонках с ГТС. Установленные различия в параметрах ААП для атомов фтора в составе фтораренов и фторадамантанов по сравнению с фторалканами свидетельствуют об участии атомов фтора в реализации внутримолекулярных эффектов, заметно влияющих на адсорбционные свойства молекул на поверхности графита.

4. Подробно исследована термодинамика адсорбции йодсодержащих соединений ароматического и каркасного строения на поверхности ГТС, установлены ограничения модели двумерного идеального газа при описании состояния рассмотренных молекул соединений в поле адсорбционных сил ГТС, а также впервые определены параметры потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия атомов йода в адсорбате с атомами С базисной грани графита. Показано, что на численные значения параметров ТХА существенное влияние оказывают большие размеры атома йода, что необходимо учитывать в молекулярно-статистических расчетах при определении равновесной ориентации молекулы относительно поверхности графита.

5. Методами молекулярной статистики рассчитаны значения ТХА молекул окса-, тиа- и селенаадамантанов с различным числом и положением гетероатомов в каркасе. Подробно описано адсорбированное состояние гетероадамантанов на поверхности графита, включая определение равновесной ориентации молекул адсорбата, характер их движения в поле адсорбционных сил, а также энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы и ее различных фрагментов с поверхностью графита. Показано, что ГТС характеризуется различной чувствительностью к особенностям геометрического строения в ряду ди-, три- и тетразамещенных окса-, тиа- и селенаадамантанов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов, Б.А. Мурашов. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции О-, S- и Se-содержащих гетероадамантанов на графитированной термической саже // Известия Академии наук, Серия химическая, 2010, Т.59, №8, С.1478-1487.
2. С.Н. Яшкин, Б.А. Мурашов, Ю.Н. Климович. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции молекул йодбензола, 2-йодтиофена и изомерных йодадамантанов на поверхности базисной грани графита // Журнал физической химии, 2011, Т.85, №4, С.756-764.
3. Б.А. Мурашов, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин, В.В. Мешковая, А.В. Юдашкин. Связь хроматографического удерживания производных тиофена на графитированной термической саже с их молекулярной структурой // Тез. докл. Всероссийская конференция "Химический анализ", Москва, 2008 (21-25 апреля), С.58-59.
4. Д.А. Светлов, Д.А. Неретин, Б.А. Мурашов, Б.И. Кашкаров, С.Н. Яшкин. Сравнительный анализ хроматографического удерживания пятичленных ароматиче-

- ских гетероциклов на ГТС // Тез. докл. Всероссийская конференция "Химический анализ", Москва, 2008 (21-25 апреля), С.60-61.
5. Б.А. Мурашов, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин. Газо-адсорбционная хроматография некоторых нитропроизводных тиофена на графитированной термической саже // Тез. докл. XVIII Российская молодежная научная конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 2008 (22-25 апреля), С.90-91.
 6. Б.А. Мурашов, Д.А. Светлов, С.Н. Яшкин, В.В. Мешковая, А.В. Юдашкин. Газовая хроматография тиофена, селенофена и их производных. I. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции на графитированной термической саже // Тез. докл. II Международный форум "Аналитика и Аналитики", Воронеж, 2008 (22-26 сентября), Т.2, С.522.
 7. Б.А. Мурашов, С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов. Газовая хроматография тиофена, селенофена и их производных. II. Газожидкостная хроматография на сорбентах различной полярности // Тез. докл. II Международный форум "Аналитика и Аналитики", Воронеж, 2008 (22-26 сентября), Т.2, С.677.
 8. Б.А. Мурашов, С.Н. Яшкин, В.В. Мешковая. Газожидкостная хроматография некоторых функциональных производных тиофена на сорбентах различной полярности // Тез. докл. XIX Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 2009 (27-29 апреля), С.39-40.
 9. Б.А. Мурашов, С.Н. Яшкин, Д.А. Светлов, В.В. Мешковая. Газовая хроматография производных тиофена // Тез. докл. III Всероссийской конференции "Аналитика России" с международным участием, Краснодар, 2009 (27 сентября – 2 октября), С.90.
 10. Д.А. Светлов, Б.А. Мурашов, С.Н. Яшкин. Исследование хроматографического удерживания различных производных тиофена в условиях газоадсорбционной хроматографии на графитированной термической саже // Тез. докл. Съезд аналитиков России "Аналитическая химия – новые методы и возможности", Москва, 2010, (26-30 апреля), С.265.
 11. S.N. Yashkin, B.A. Murashov, E.A. Yashkina. Molecular-statistic investigation of 2-heteroadamantanes adsorption on the graphite // "XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia", Kazan, 2009 (June 29-July 3), P.160.
 12. Б.А. Мурашов С.Н. Яшкин. Экспериментальное определение и теоретический расчет констант распределения n-октанол-вода в ряду тиофена и его производных // Тез. докл. IV Международная конференция "Экстракция органических соединений" (ЭОС 2010), Воронеж, 2010, (20-24 сентября), С.382-383.
 13. Светлов Д.А., Мурашов Б.А., Яшкин С.Н. Исследование хроматографического удерживания различных производных тиофена в условиях газоадсорбционной хроматографии на графитированной термической саже // Тез. докл. Аналитическая химия – новые методы и возможности Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых Москва (пансионат «Клязьма») (26-30 апреля 2010 г.), С.265.
 14. Б.А. Мурашов, С.Н. Яшкин. Газовая хроматография функциональных производных тиофена на колонках с графитированной термической сажей // Тез. докл. Всероссийская конференция "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез", Туапсе, 2010, (26 сентября - 01 октября), С.186.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность к.х.н., доценту Светлову Д.А. за помощь в проведении молекулярно-статистических расчетов и полезные советы при выполнении газохроматографического эксперимента.

Отпечатано с разрешения диссертационного Совета Д 212.217.05
ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
Протокол №16 от 23 сентября 2011 г.
Заказ № _____ Объем 1.67 п.л. Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"
Отдел типографии и оперативной полиграфии
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244