

**СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ
УДЕРЖИВАНИЕМ МОНОЦИКЛОАЛКАНОВ
НА НЕПОДВИЖНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЕ СКВАЛАН В УСЛОВИЯХ ГЖХ**

Бочаров Ф.Р.⁽¹⁾, Яшкина Е.А.⁽¹⁾, Светлов Д.А.^(1,2), Яшкин С.Н.^(1,3)

⁽¹⁾ Самарский региональный центр для одаренных детей
443016, г. Самара, ул. Черемшанская, д. 70

⁽²⁾ Центр лабораторного анализа и технических измерений по Приволжскому
федеральному округу, филиал по Самарской области
443093, г. Самара, ул. Мяги, д. 10а

⁽³⁾ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

В продолжение проводимых исследований в работе в условиях газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в широком интервале температур определены основные термодинамические характеристики сорбции (ТХС) молекул предельных моноциклических углеводородов и их алкильных производных на неподвижной жидкой фазе (НЖФ) Сквалан. Сопоставление полученных ТХС циклических углеводородов и линейных молекул алканов с равным числом атомов С, показало заметные различия в величинах $\Delta_{\text{сп}} \bar{H}_1^{\circ}$, в то время как значения $\Delta_{\text{сп}} \bar{S}_1^{\circ}$ для молекул практически не отличаются, что свидетельствует о большем вкладе энтальпийной составляющей свободной энергии сорбции в хроматографическое удерживание циклических молекул по сравнению с линейными. Установлено, что молекулы диметилциклогексанов, имеющих аксиальное расположение одной CH_3 -группы относительно циклогексанового кольца, удерживаются сильнее, чем их стереоизомеры, у которых обе CH_3 -группы расположены экваториально. Вероятно, это связано с избытком внутренней энергии в таких молекулах, являющегося результатом дополнительных 1,3-диаксиальных взаимодействий CH_3 -групп с атомами Н в соответствующих положениях циклогексанового кольца.

В работе получены зависимости характеристик сорбции от топологических параметров, критических и других физико-химических свойств рассмотренных соединений.

На основании экспериментально полученных хроматографических данных определены предельные коэффициенты активности и на их основе рассчитаны избыточные термодинамические функции смещения изученных циклических углеводородов. Установлено, что для системы "сорбат – Сквалан" характерны отрицательные отклонения от закона Рауля ($\gamma_i^{\infty} < 1$), усиливающиеся с ростом величины внутреннего напряжения и уменьшением объема молекулы сорбата. Показано, что отрицательные отклонения в ряду изученных соединений обусловлены либо энтропийным ($\bar{S}_i^E > 0$), либо энтальпийным ($\bar{H}_i^E < 0$) факторами.