

Из таблицы следует, что в качестве замедлителя схватывания гипса классический комплексон (ЭДТУК) практически не эффективен, тогда как комплексон, содержащий в своем составе янтарную кислоту (ЭДДЯК) в количестве 0,1% увеличивает срок схватывания в 13,5 раз по сравнению с контрольным образцом.

1. А.С. 1375604 СССР. Вяжущие / Горелов И.П., Никольский В.М., Мухометзянов А.Г. Оpubл. 23.02.88, Бюл. №7.
2. Никольский В.М. // Строительные материалы, №7, 2004, с. 62-64

ТЕРМОДИНАМИКА УДЕРЖИВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Яшкина Е.А.

Самарский государственный технический университет

В продолжение проводимых нами исследований [1-2] в работе систематически изучено хроматографическое поведение большого числа функциональных производных анилина, аминопиридина, циклогексиламина и аминаоадамтанов на неподвижных фазах в условиях равновесной газовой хроматографии. Методом газо-жидкостной хроматографии на неполярных НЖФ (Сквалан, Apiezon L, SE-30) определены индексы Ковача, а также константы распределения и константы Генри для изученных соединений. На основании данных по удерживанию молекул реперных *n*-алканов были определены неполярные (T_{bnonpol}) и полярные (T_{bpol}) составляющие в температуру кипения исследованных аминов. Важно отметить, что нормальные температуры кипения (T_{b}) аминаоадамтанов определены в работе впервые с помощью сорбционно-структурных корреляций. На основании полученных данных по T_{bpol} сделан вывод о возможности указанных соединений к специфическим межмолекулярным взаимодействиям в индивидуальной чистой жидкости. С помощью экспериментальных и рассчитанных в приближении Питцера давлений насыщенного пара для изученных аминосоединений определены предельные (раулевские) коэффициенты активности (γ_i^∞) в различных по полярности НЖФ (Сквалан, OV-101, SP-2250, SP-2340 и Carbowax 20M), а также избыточные термодинамические функции смешения ($\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$). Определенные значения γ_i^∞ были использованы для оценки селективности использованных НЖФ для разделения изученных соединений в условиях ГЖХ. Для проведения корректного количественного газохроматографического анализа рассмотренных соеди-

нений в различных смесях в работе определены (для многих соединений впервые) молярные поправочные коэффициенты K_m относительно бензола для пламенно-ионизационного детектора. Показано, что значения K_m зависят как от структуры углеводородного фрагмента, так и от числа и взаимного расположения аминогрупп и могут достигать величины 0.50, что указывает на необходимость их использования при количественной обработке хроматограмм.

В условиях газодсорбционной хроматографии на графитированной термической саже (ГТС) впервые определены термодинамические характеристики адсорбции изомерных молекул аминокислот (моно-, 1,2- и N-замещенных метильных аналогов), 1-амино-3-гидроксиадамантана, 1-амино-3-бромадамантана и 1-амино-3-метиладамантана. Показано влияние положения аминогруппы в основном структурном фрагменте на характеристики удерживания на ГТС. Установлено, что адсорбционный потенциал аминогруппы зависит как от структуры углеводородного фрагмента, так и от влияния других заместителей в молекуле (ОН-, Hal-, CH_3 -) в случае производных адамантана ("*эффект клетки*"). В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции методом *хроматоскопии* показано наиболее предпочтительное расположение NH_2 -групп в 1,2-диаминоциклогексане и 1,2-диаминоадамантане относительно плоской поверхности ГТС. Впервые показано влияние водородной связи на значения атом-атомных потенциальных функций парного межмолекулярного взаимодействия $\text{N}(\text{NH}_2)\dots\text{C}(\text{графит})$, приводящей к заметному снижению адсорбционного потенциала NH_2 -групп в случае их vicinalного расположения (1,2-диаминоциклогексаны, диаминобензолы и др.). Последнее проявляется в снижении теплот адсорбции и, как следствие, меньшему удерживанию на колонках с ГТС. Для изомерных *цис-/транс*-1,2-диаминоциклогексанов и *орто*-диаминобензолов полученные результаты нашли экспериментальное подтверждение при полном разделении изомеров на короткой микронасадочной колонке с ГТС.

1. Е.А. Миронова. Газовая хроматография аминокислот на сорбентах различной природы // Тез. докл. XVII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 2007, С.112-113.
2. Е.А. Яшкина. Газовая хроматография анилина и метиланилинов на сорбентах различной природы // Тез. докл. XVIII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург, 2008, С.94-95.