

энергии адсорбции исследованных сорбатов на ГТС. Кроме этого необходимо отметить, что вклад в адсорбцию на ГТС тиофенового кольца меньше чем бензольного, т.к. нитробензол элюируется между моно- и динитротиофенами. Последнее можно объяснить различиями в размерах тиофенового и бензольного колец.

В литературе отсутствуют данные по значениям параметров атом-атомных потенциальных функций (ААП) парного межмолекулярного взаимодействия атомов N и O нитрогруппы с базисной гранью графита. В связи с этим, для проведения молекулярно-статистических расчетов ТХА нитротиофенов на ГТС в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА) на основании экспериментально полученных ТХА молекулы нитробензола и данных о ее геометрическом строении (методы газовой электронографии и микроволновой спектроскопии) впервые определены параметры потенциала Бакингема-Корнера парного взаимодействия А(адсорбат)...С(ГТС) C_1 , C_2 , В и q ААП атомов N и O нитрогруппы. Используя полученные параметры ААП атомов N и O нитрогруппы, был произведен расчет ТХА нитротиофенов на ГТС, который показал, что теоретически рассчитанные ТХА согласуются с экспериментальными если: 1) учтено неплоское строение молекул тиофенов, содержащих нитрогруппу во 2 и 5 положениях гетероцикла и 2) сделана поправка в параметры ААП на взаимное влияние структурных фрагментов в молекуле. Предпринята попытка определения геометрических параметров изученных нитротиофенов в газовой фазе, которые хорошо согласуются с данными альтернативных квантово-химических расчетов.

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ И МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОЛЕКУЛ ПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Новоселова О.В., Кузьменко И.А., Яшкин С.Н.

Самарский государственный технический университет

Сорбционно-структурные корреляции широко используются в газовой хроматографии при изучении молекулярных механизмов разделения соединений, их нестандартной идентификации в сложных смесях, а также установлении взаимосвязи между различными физико-химическими характеристиками сорбатов.

В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции на основании геометрии в газовой фазе и применением различного набора атом-атомных потенциальных функций взаимодействия

C(адсорбат)...C(графит) рассчитаны значения термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) более 100 различных молекул предельных карбоциклов на базисной грани графита. Показано влияние особенностей электронного строения соединений на энергию взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент, обусловленное сильно отличающимся от sp^3 -гибридизации состоянием атомов С в сильно напряженных молекулах предельных карбоциклов. Рассчитанные значения констант адсорбционного равновесия, теплот и энтропий адсорбции для реперных соединений хорошо согласуются с данными ГХ-измерений. Важно отметить, что полученные результаты имеют большое практическое значение, поскольку могут быть использованы при идентификации рассмотренных соединений в сложных смесях посредством ГХ-анализа на колонках с графитированной термической сажей, поверхность которой чрезвычайно чувствительна к особенностям геометрического строения соединений.

Интересные результаты получены при изучении корреляций параметров удерживания с топологическими характеристиками молекул сорбатов, которые были предварительно рассчитаны нами в данной работе. Показано, что топологические индексы (ТИ) (ТИ Винера, ТИ Рэндиша и др.) удовлетворительно коррелируют с величинами удерживания, полученными в условиях ГЖХ с распределительным механизмом удерживания. В случае удерживания на графитированной термической саже (ГТС) адсорбционный потенциал предельных карбоциклических структур, большинство из которых имеют объемное пространственное строение, не может быть предсказан на основании величин соответствующих ТИ, что, вероятно, связано с односторонним действием поля адсорбционных сил ГТС и, как результат, различным вкладом структурных фрагментов молекулы в общую энергию сорбции. Вместе с тем, для описания адсорбции на ГТС высокосимметричных молекул адамантана, кубана и некоторых других карбоциклов каркасного строения предложено использовать величину $W^{2/3}$ (W-индекс Винера), которая оказывается прямо пропорциональной величине молекулярной площадки на плоской графитоподобной поверхности. На основании полученных результатов в работе предсказано удерживание на ГТС в условиях ГЖХ молекул кубана, призмана, норадамантана и других "экзотических" труднодоступных соединений.