

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ
ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕГО НАПРЯЖЕНИЯ

Новоселова О.В., Яшкин С.Н., Светлов Д.А.

Самарский государственный технический университет

В работе исследованы термодинамические характеристики сорбции (ТХС) и закономерности удерживания молекул предельных высоконапряженных карбоциклических УВ (полициклопропаны, бицикло[n.m.0]алканы, норборнан и его производные и др.) на сорбентах различной природы с распределительным и адсорбционным механизмами удерживания в условиях равновесной газовой хроматографии.

Методом ГЖХ на неподвижных фазах (НФ) различной полярности определены энтальпии ($\Delta_{\text{сор}}\bar{H}_i^0$) и энтропии ($\Delta_{\text{сор}}\bar{S}_i^0$) сорбции, сравнительный анализ которых в ряду рассмотренных НФ позволил определить вклад различных межмолекулярных взаимодействий в общую энергию сорбции. Показано, что в ряду изомерных соединений самыми высокими значениями ТХС как на полярных, так и на неполярных НФ характеризуются молекулы, содержащие в своем составе циклопропановый фрагмент. Анализ рассчитанных из ГЖХ-данных мольных предельных раулевских коэффициентов активности (${}^x\gamma_i^\infty$) показал, что молекулы этих соединений характеризуются наиболее заметными отклонениями от закона Рауля, причем как в сторону отрицательных (Сквалан, OV-101), так и положительных (Carbowax 20M, OV-275) значений. Важным результатом работы явилось определение величин изменения изобарной теплоемкости при сорбции ($\Delta_{\text{сор}}\bar{C}_{i,p}^0$), равной разнице между теплоемкостями сорбата в равновесных газовом ($\bar{C}_{\text{gas},p}^0$) и сорбированном в НФ ($\bar{C}_{\text{сор},p}^0$) состояниях. На примере удерживания некоторых реперных соединений на НФ Сквалан установлена хорошая сходимость между ТХС и известными из литературы термодинамическими функциями конденсации, что позволяет непосредственно определять указанные параметры в условиях ГЖХ-эксперимента не прибегая к трудоемким прямым калориметрическим измерениям. Последнее является особенно актуальным, поскольку большинство изученных в работе УВ, как правило, представляют собой сложные смеси изомеров с очень близкими физико-химическими свойствами, что сильно ограничивает их изучение в индивидуальном состоянии. Следует отметить, что полученные ГЖХ-

данные обладают хорошей воспроизводимостью и могут быть рекомендованы для качественной и количественной идентификации рассмотренных соединений в различных по составу смесях.

Наибольшей чувствительностью к особенностям геометрического строения указанных соединений характеризуется графитированная термическая сажа (ГТС), на которой изомеры с большей величиной внутреннего напряжения удерживаются сильнее среди своих структурных аналогов (при условии равенства площадей молекулярных площадок на плоской поверхности ГТС). Высказано предположение о влиянии электронного строения сорбатов на параметры удерживания на ГТС.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АНИЛИНА И МЕТИЛАНИЛИНОВ НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Яшкина Е.А.

Самарский государственный технический университет

Одним из возможных применений метода газовой хроматографии является исследование особенностей электронной и геометрической структуры молекул органических соединений. При этом в различных вариантах ГХ (распределительная газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и газоадсорбционная хроматография (ГАХ) электронные и геометрические свойства молекул сорбатов будут проявляться по-разному. Целью данной работы явилось изучение геометрического и электронного строения анилина и его метильных производных посредством адсорбции на графитированной термической саже (ГАХ) и сорбции на различных по полярности неподвижных жидких фазах (ГЖХ).

В работе экспериментально определены и молекулярно-статистическим методом рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции (ГХА) анилина, N-метиланилина, *o*-/*m*-/*n*-метиланилинов, N,N-диметиланилина, 2,6-/2,3-/3,5-диметиланилинов, а также бензиламина и циклогексиламина. Установлено, что наблюдаемая в ряду анилин-N-метиланилин-N,N-диметиланилин sp^3 - sp^2 -регибридизация атома N приводит к неаддитивному вкладу CH_3 -групп в общую энергию адсорбции в данном ряду соединений. Показано, что адсорбционный потенциал атома N в N,N-диметиланилине заметно меньше по сравнению с молекулой анилина. Кроме того, было найдено, что атом N в циклогексилаmine характеризуется самым высоким значением энергии взаимодействия с базисной гранью графита среди изученных в работе соединений. Таким образом, сопряжение неподеленной пары электронов атома N приводит к падению его адсорбционного потенциала на ГТС. Об этом также свидетельствуют и данные по удерживанию молекулы