

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРОВ
АЛКИЛАДАМАНТАНОВ НА УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТАХ
С ПЛОСКОЙ ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Новоселова О.В.

Самарский государственный технический университет

Адамantan и его алкильные производные являются наиболее термодинамически устойчивыми предельными трициклическими углеводородами входящими в состав нефти. Исследования последних лет показали, что по относительному содержанию алкиладамантанов в нефти можно судить о её возрасте и генезисе. Вместе с тем, существуют значительные трудности с определением и идентификацией отдельных изомеров, которые в случае алкилпроизводных адамантана характеризуются практически идентичным набором физико-химических характеристик. Также отметим, что даже при удовлетворительном хроматографическом разделении таких изомеров, возникают проблемы с их идентификацией, обусловленной близостью масс-спектрометрических характеристик. Решение обозначенной выше проблемы оказывается возможным при одновременном использовании результатов газохроматографического эксперимента с данными молекулярно-статистических расчетов основных термодинамических характеристик адсорбции (констант адсорбционного равновесия – констант Генри, теплот и энтропий адсорбции) на поверхности плоского неспецифического адсорбента – графитированной термической сажи (ГТС). Поверхность ГТС характеризуется чрезвычайной селективностью к геометрической структуре изомеров, что позволяет разделять изомеры на относительно коротких адсорбционных хроматографических колонках (до 3 м).

В настоящей работе газохроматографическим методом проанализированы изомерные метиладамантаны состава $C_{11}H_{18}$ и $C_{12}H_{20}$. Показано, что на колонках с ГТС (1.5-2.5 м) удается полностью разделить изученные изомеры. Для однозначного отнесения пиков на полученных хроматограммах были выполнены молекулярно-статистические расчеты, учитывающие особенности молекулярной структуры алкиладамантанов. Так, например, в расчетах была учтена установленная ранее адсорбционная неэквивалентность атомов С в каркасе [1], а также показано, что метильные группы в 1- и 2-положениях адамантильного фрагмента характеризуются различным адсорбционным потенциалом (1- CH_3 -группа вносит меньший вклад в ТХА по сравнению с 2- CH_3 -группой). Установлено, что представленные смесью энантиомеров 2,4-диметиладамантан (2) и 2,6-диметиладамантан (4) не могут быть разделены на колонке с ГТС. Разделение таких изомеров оказывается возможным с использова-

нием оптически активным неподвижных фаз в условиях ГЖХ. Полученные результаты имеют большое практическое значение, т.к. открывают возможности применения углеродных адсорбентов в промышленном выделении указанных соединений из нефти, взамен использовавшегося ранее метода аддуктообразования алкиладамантанов с тиомочевинной.

1. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Курбатова С.В., Буряк А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000, 49, С.849-853.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) В ХЛОРОФОРМ ПРОИЗВОДНЫМИ АНТИПИРИНА

Нечаева Е. М., Дегтев М. И.

Пермский государственный университет

Агентство по охране окружающей среды относит ртуть и ряд других тяжелых металлов к приоритетным загрязнителям. Ртуть наряду с кадмием и бериллием является одним из самых токсичных неорганических загрязнителей с чрезвычайно низкими предельно допустимыми концентрациями. На практике при определении ртути в сложных по составу объектах необходимо, как правило, предварительно отделять мешающие элементы и концентрировать ее, применяя метод жидкостной экстракции.

В сообщении приведены закономерности экстракции ионов ртути (II) из хлоридных растворов в хлороформ в присутствии антипирина (АП) и его производных: диантипирилметана (ДАМ), пропил- (ПДАМ), бутил- (БДАМ), гексил- (ГДАМ) и нонилдиантипирилметана (НДАМ).

Оптимальными условиями выделения ионов ртути для всех указанных реагентов являются, моль/л HCl: 0,25 – АП; 0,5 – ДАМ, ПДАМ, ГДАМ; 0,5-1,0 – БДАМ и 0,1-2,0 – НДАМ. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты экстракционная емкость реагентов уменьшается, что связано с их переходом в двухкислотную соль R·2HCl, не извлекающую ионы металлов.

По значениям pH полуэкстракции ртути исследуемые реагенты расположены в ряд: АП(1,35) < ДАМ(1,55) < ПДАМ(1,60) < БДАМ(1,63) < ГДАМ(1,65) < НДАМ(1,70). Изотермы экстракции ртути в хлороформ при оптимальной кислотности среды свидетельствуют о высокой емкости реагентов. Так для 0,1 моль/л растворов реагентов в хлороформе экстракционная емкость составила (г/л): 1,61 (АП); 9,33 (ДАМ); 9,43 (ПДАМ); 9,52 (БДАМ); 9,63 (ГДАМ) и 9,70 (НДАМ).

Состав извлекаемых соединений в хлороформ установлен методом изолярических серий $\sum R, Hg = 1 \cdot 10^{-3}$ моль и молярных отношений. Результаты обоих методов (Hg:R=1:2) были подтверждены билогариф-