



УДК 39.543.544

## Газохроматографическое определение предельных коэффициентов активности производных адамантана в полимерных неподвижных фазах различной полярности

Кудашева Н.В., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", Самара

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

### Аннотация

Методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в широком интервале температур в области предельно малых концентраций сорбата в газовой фазе определены предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения некоторых производных адамантана в полимерных неподвижных жидких фазах (НЖФ) различной полярности (OV-101, SP-2250, SP-2340 и Carbowax 20M). Исследовано влияние молекулярной структуры сорбатов, а также природы функциональных групп на значения коэффициентов активности и избыточных термодинамических функций смешения. Рассмотрена селективность исследованных НЖФ для разделения высоколипофильных производных адамантана в условиях ГЖХ.

**Ключевые слова:** производные адамантана, предельные коэффициенты активности, избыточные термодинамические функции смешения, полимерные неподвижные жидкие фазы, соотношения "структура-удерживание".

Activity coefficients at infinite dilution and excess thermodynamic functions of mixing of some adamantane's derivatives on polymer stationary liquid phases (SLP) with different polarity (OV-101, SP-2250, SP-2340 and Carbowax 20M) were determined by gas-liquid chromatography (GLC) in a wide range of temperatures in conditions of limiting small concentration of sorbate in gas phase. Influence of molecular structure of sorbates and the nature of functional groups on values of activity coefficients and excess thermodynamic functions of mixing is investigated. Selectivity investigated SLP for separation of high-lipophilicity derivatives of adamantane in conditions of GLC is considered

**Key words:** adamantane's derivatives, infinite dilution activity coefficients, excess thermodynamic function of mixing, polymer stationary liquid phases, relationships "structure-retention"

### Введение

Газожидкостная хроматография является универсальным методом физико-химического исследования, позволяющим быстро и эффективно определять параметры межмолекулярных взаимодействий молекул сорбатов с различными по химической природе сорбентами. К числу таких параметров можно отнести предельные коэффициенты активности и рассчитываемые на их основе избыточные термодинамические функции смешения [1-3]. В научной литературе широко

представлены работы, посвященные ГЖХ-исследованию термодинамики межмолекулярных взаимодействий между компонентами высокомолекулярной неподвижной жидкой фазы и низкомолекулярным сорбатом [4-7]. При этом наиболее часто решаются две важнейшие задачи: 1) непосредственное исследование физико-химических свойств растворов полимеров [8]; 2) определение закономерностей и механизмов хроматографического удерживания веществ с последующей оптимизацией процесса их разделения и идентификации [9]. Однако, при использовании высокомолекулярных соединений в качестве НЖФ возникает ряд существенных трудностей, связанных как с интерпретацией получаемых физико-химических величин, так и с методикой их определения из первичных хроматографических данных. Например, молекулярная масса полимерной НЖФ, используемая для расчета мольного предельного (раулевского) коэффициента активности, как правило, не может быть измерена с достаточной точностью, и поэтому определяемые значения коэффициентов активности носят приближенный характер, что не всегда позволяет их рационально использовать в описании свойств получаемых бесконечно разбавленных растворов "полимер-сорбат" [10]. Кроме того, при описании растворов низкомолекулярных сорбатов в полимерных НЖФ неприменимыми оказываются мольные коэффициенты активности, численные значения которых независимо от наблюдаемых отклонений от закона Рауля всегда намного меньше единицы. Также важно отметить, что для многих сорбатов отсутствуют надежные данные по равновесным значениям давления насыщенного пара для систем "пар - жидкость", а для полимерных фаз имеются трудности с корректной оценкой величины молекулярной массы (среднечисловая ( $\overline{M}_n$ ), либо средневесовая ( $\overline{M}_w$ )) [4], что вносит дополнительную погрешность в точность получаемых термодинамических характеристик исследуемых полимерных растворов. Вместе с тем, полимерные НЖФ занимают лидирующее положение в ГЖХ-анализе, и поэтому изучение термодинамики растворения веществ различного строения в таких фазах остается весьма актуальной задачей [11], поскольку термодинамические параметры сорбции непосредственно определяют селективность и эффективность разделения в хроматографической системе.

Проблеме определения и физико-химического обоснования коэффициентов активности низкомолекулярных сорбатов в полимерной жидкости посвящен ряд крупных исследований [6, 12-13], однако большинство из них носит описательный характер и не содержит глубокого теоретического анализа получаемых экспериментальных величин, основанного на современных представлениях о строении и свойствах растворов.

Большое распространение в ГЖХ получили полисилоксановые неподвижные жидкие фазы, благодаря их химической инертности, термической стойкости, хорошей растворяющей способности, низкой температуре стеклования, возможности широкого варьирования селективности, обусловленной относительной легкостью их химического модифицирования и т.д. [11]. В связи с этим целью настоящей работы явилось ГЖХ-определение термодинамических характеристик сорбции (коэффициентов активности и связанных с ними избыточных функций смещения) функциональных производных адамантана на полисилоксановых фазах различной полярности (OV-101, SP-2250, SP-2340) и полиэтиленгликоле марки Carbowax 20M.

## Эксперимент

Хроматографические измерения осуществляли в условиях равновесной газовой хроматографии на хроматографе "Цвет-100" в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. О равновесном характере процесса сорбции свидетельствовали симметричные пики сорбатов и независимость времен их удерживания от концентрации в вводимой пробе (область Генри) [14]. Газом-носителем служил гелий. Применялись стеклянные насадочные колонки, заполненные твердым носителем, содержащим необходимое количество НЖФ. Основные характеристики использованных НЖФ и параметры колонок приведены в таблицах 1-2. Пробы жидких при комнатной температуре веществ вводили в хроматограф 3-6 раз в виде разведенных паровоздушных смесей (1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантаны). Пробы твердых веществ вводили в хроматограф 3-6 раз в виде разбавленных растворов в соответствующих растворителях. Интервалы рабочих температур варьировались в зависимости от природы сорбатов и НЖФ (см. табл. 2). Температура испарителя на 20-40°C превышала соответствующее значение температуры колонки.

Таблица 1. Важнейшие характеристики рассмотренных в работе НЖФ [11]

НЖФ	Химическая формула	Константы Мак-Рейнольдса						$M_L$ , (г/моль)	$\rho_L^{298}$ , (г/см <sup>3</sup> )
		X	Y	Z	U	S	P		
OV-101	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \left[ \text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	17	57	45	67	43	229	30000	0.97
SP-2250	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \left[ \text{O}-\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	119	158	162	243	202	884	2600	1.12
SP-2340	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \left[ \text{O}-\underset{(\text{CH}_2)_3\text{CN}}{\overset{(\text{CH}_2)_3\text{CN}}{\text{Si}}}-\text{O} \right]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	520	757	659	942	800	3678	8000	1.08
CW-20M	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O} \left[ \text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O} \right]_n \text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$	322	536	368	572	510	2308	20000	1.13

Таблица 2. Параметры использованных в работе хроматографических колонок

Параметры колонок	OV-101	SP-2250	SP-2340	Carbowax 20M
Размер	2×1200 мм	2×800 мм	2×1300 мм	2×800 мм
Твердый носитель	Chromosorb W-HP, 80/100 mesh	Supelcoport, 100/120 mesh	Supelcoport, 80/100 mesh	Chromosorb WAW, 100/120 mesh
Массовая доля НЖФ	10%	10%	15%	10%
Интервал рабочих температур, К	353-513	363-513	343-503	373-523

Структурные формулы исследованных функциональных производных адамантана представлены на рис. 1.

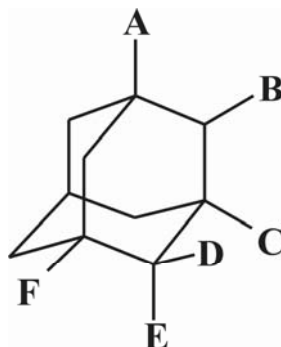


Рис. 1. Структурные формулы исследованных функциональных производных адамантана: А,В,С,Д,Е,Ф=Н (1); А=СН<sub>3</sub>, В,С,Д,Е,Ф=Н (2); В=СН<sub>3</sub>, А,С,Д,Е,Ф=Н (3); А,С=СН<sub>3</sub>, В,Д,Е,Ф=Н (4); А,Д=СН<sub>3</sub>, В,С,Е,Ф=Н (5); А,Е=СН<sub>3</sub>, В,С,Д,Ф=Н (6); А,В=СН<sub>3</sub>, С,Д,Е,Ф=Н (7); А,С,Ф=СН<sub>3</sub>, В,Д,Е=Н (8); А=Сl, В,С,Д,Е,Ф=Н (9); А=Br, В,С,Д,Е,Ф=Н (10); В=Br, А,С,Д,Е,Ф=Н (11); А,С=Br, В,Д,Е,Ф=Н (12); А,С,Ф=Br, В,Д,Е=Н (13); В=O, А,С,Д,Е,Ф=Н (14); А=OH, В,С,Д,Е,Ф=Н (15); В=OH, А,С,Д,Е,Ф=Н (16); А=СН<sub>3</sub>СО, В,С,Д,Е,Ф=Н (17)

Мольный предельный (раулевский) коэффициент активности сорбата ( $\gamma_i^\infty$ ) не может быть непосредственно измерен в условиях газохроматографического эксперимента, а определяется на основании удельного удерживаемого объема ( $V_g^T$ ), с которым связан соотношением:

$$\gamma_i^\infty = \frac{R \cdot T_c}{V_g^T \cdot M_L \cdot p_i^0}, \quad (1)$$

где  $T_c$  - температура колонки (К);  $p_i^0$  - давление насыщенного пара сорбата при  $T_c$  (Па),  $M_L$  - молекулярная масса неподвижной жидкой фазы (г/моль);  $R=8,314$  (Дж/моль·К);  $V_g^T$  - удельный удерживаемый объем (м<sup>3</sup>/г) [15].

Значения удельных удерживаемых объемов  $V_g^T$  (см<sup>3</sup>/г) рассчитывали по формуле [15]:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{P_i, T_a}}{g} \cdot \frac{T_c}{T_a} \cdot \frac{3 \cdot (P_i/P_a)^2 - 1}{2 \cdot (P_i/P_a)^3 - 1} \cdot \frac{P_a - P_w}{P_a}, \quad (2)$$

где  $t_R$  - время удерживания адсорбата (мин);  $t_M$  - время удерживания несорбирующегося вещества (мин);  $P_i$  - давление газа-носителя на входе в колонку (атм);  $P_a$  - атмосферное давление (атм);  $T_a$  - комнатная температура (К);  $T_c$  - температура колонки (К);  $F_{P_i, T_a}$  - объемная скорость газа-носителя при давлении  $P_i$  и температуре  $T_a$  (см<sup>3</sup>/мин);  $g$  - масса НЖФ в колонке (г),  $P_w$  - давление паров воды при  $T_a$  (атм).

Наряду с мольным предельным коэффициентом активности в хроматографической практике широкое распространение получил массовый предельный коэффициент активности ( $\Omega_i^\infty$ ), рассчитываемый по формуле [13]:

$$\Omega_i^\infty = \frac{R \cdot T_c}{V_g^T \cdot M_i \cdot p_i^0}, \quad (3)$$

где  $M_i$  - молярная масса сорбата (г/моль).

Из температурных зависимостей  $\gamma_i^\infty$  ( $\Omega_i^\infty$ ) для рассмотренных в работе сорбатов были определены значения парциальной молярной избыточной энтальпии смешения ( $\overline{H}_i^{E,\infty}$ ) и парциальной молярной избыточной энтропии смешения ( $\overline{S}_i^{E,\infty}$ ) [13]:

$$\ln \gamma_i^\infty = \frac{\overline{H}_i^{E,\infty}}{RT} - \frac{\overline{S}_i^{E,\infty}}{R}. \quad (4)$$

Значения парциальной молярной избыточной энергии Гиббса сорбата ( $\overline{G}_i^{E,\infty}$ ) для конкретной НЖФ при температуре колонки  $T_c$  определяли по формуле:

$$\overline{G}_i^{E,\infty} = RT \ln \Omega_i^\infty = \overline{H}_i^{E,\infty} - T \cdot \overline{S}_i^{E,\infty}. \quad (5)$$

Погрешность экспериментального определения удельного удерживаемого объема ( $V_g^T$ ) не превышала 5 %. Соответствующую статистическую обработку данных проводили с помощью методики, подробно описанной в литературе [16].

## Обсуждение результатов

Определенные в настоящей работе молярные ( $\gamma_i^\infty$ ) и массовые ( $\Omega_i^\infty$ ) коэффициенты активности исследованных функциональных производных адамантана и некоторых углеводов состава  $C_{10}H_n$  приведены в табл. 3. Необходимые значения давлений насыщенных паров в равновесных системах "жидкость - пар" для изученных производных адамантана были рассчитаны нами ранее на основании принципа соответственных состояний с применением Ли-Кеслеровской формы уравнения Питцера [17], а для углеводов состава  $C_{10}H_n$  использованы справочные данные [18]. Анализ приведенных в табл. 3 значений коэффициентов активности показывает, что для всех исследованных соединений величины  $\gamma_i^\infty$  намного меньше единицы (результат высоких значений  $M_L$  в формуле (1)), что не позволяет сделать адекватного вывода о характере отклонений получаемых растворов "полимер-сорбат" от идеального состояния, для которого принимается  $\gamma_i^\infty=1$ . Подобная неопределенность преодолевается, если вместо молярного коэффициента активности используется массовый, на что неоднократно указывалось в научной литературе [12]. Нужно отметить, что использование  $\Omega_i^\infty$  также не лишено недостатков, поскольку его значения для сорбатов с высокими значениями молекулярной массы также могут оказаться существенно меньше единицы.

Однако подобным влиянием значений  $M_i$  на величину  $\Omega_i^\infty$  в случае сорбатов с близкими  $M_i$  можно пренебречь, а относительную разницу в значениях  $\Omega_i^\infty$  для систем "сорбат-полимер" с участием таких соединений следует считать результатом проявления различных по энергии типов межмолекулярных взаимодействий. Так, для НЖФ ОV-101 в ряду 1-(2-)метиладамантаны – 1-хлорадамантан – 2-адамантанон – 1-(2-)гидроксиадамантаны значения  $\Omega_i^\infty$  заметно возрастают, что свидетельствует об уменьшении сродства полярных молекул сорбатов к неполярной НЖФ. С другой

стороны, для сильнополярной НЖФ Carbowax 20M наблюдается обратная зависимость: для сорбатов с близкими  $M_i$  с ростом полярности молекул значения  $\Omega_i^\infty$  монотонно уменьшаются. На рис.2 приведена корреляционная зависимость между величинами групповой электроотрицательности заместителей ( $\chi$ ) [19] и  $\Omega_i^\infty$  для соответствующих производных адамантана на НЖФ OV-101 и Carbowax 20M.

Таблица 3. Мольные ( $\Gamma_i^\infty$ ) и массовые ( $\Omega_i^\infty$ ) предельные коэффициенты активности при бесконечном разбавлении исследованных функциональных производных адамантана при  $T_c=403.15$  К.

Сорбат	$\ln(p_i^o, \text{Па})$ 403.15 К	OV-101		SP-2250		SP-2340		Carbowax 20M	
		$\gamma_i^\infty \cdot 10^3$	$\Omega_i^\infty$	$\gamma_i^\infty \cdot 10^3$	$\Omega_i^\infty$	$\gamma_i^\infty \cdot 10^3$	$\Omega_i^\infty$	$\gamma_i^\infty \cdot 10^3$	$\Omega_i^\infty$
1	9.758	13.10	2.89	157.21	3.00	–	–	40.89	6.00
2	9.700	12.24	2.44	165.30	2.85	–	–	46.10	6.12
3	9.299	13.47	2.68	162.66	2.81	–	–	43.87	5.83
4	9.621	12.52	2.29	175.51	2.78	–	–	54.47	6.63
5	9.271	12.53	2.29	249.65	3.95	–	–	45.14	5.49
6	9.242	12.90	2.35	256.97	4.07	–	–	46.46	5.66
7	9.071	13.12	2.40	170.94	2.71	–	–	43.25	5.27
8	9.327	15.66	2.64	228.95	3.34	–	–	79.10	8.87
9	8.598	24.29	4.27	128.61	1.96	128.07	6.00	27.42	3.21
10	8.080	17.44	2.43	130.15	1.57	129.82	4.83	26.06	2.42
11	7.571	22.43	3.13	157.88	1.91	175.50	6.53	34.22	3.18
12	6.887	18.59	1.90	96.51	0.85	190.58	5.18	13.62	0.93
13	5.835	21.99	1.77	–	–	–	–	–	–
14	7.182	26.26	5.24	154.87	2.68	65.35	3.48	21.01	2.80
15	8.064	32.49	6.40	258.21	4.41	81.13	4.26	17.17	2.26
16	7.491	42.31	8.34	324.25	5.54	108.61	5.71	23.12	3.04
17	5.579	45.78	7.70	311.95	4.55	194.32	8.72	51.43	5.77
18	10.251	14.20	3.00	314.58	5.76	–	–	135.72	19.12
19	9.967	12.69	2.75	181.66	3.42	–	–	52.25	7.56
20	9.712	12.78	2.78	167.42	3.15	–	–	47.07	6.81
21	9.515	9.81	2.10	165.44	3.07	–	–	61.12	8.73
22	9.093	50.22	11.75	134.88	2.74	–	–	–	–

Примечание: **18** – *n*-декан; **19** – *транс*-декалин; **20** – *цис*-декалин; **21** – циклодекан; **22** – нафталин.

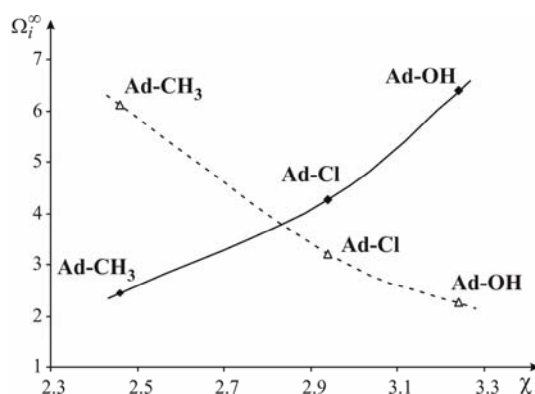


Рис.2. Корреляционная зависимость величин электроотрицательности заместителей ( $\chi$ ) и  $\Omega_1^\infty$  (403.15 К) для производных адамантана на НЖФ OV-101 (сплошная линия) и Carbowax 20M (пунктирная линия)

В ряду изученных алкиладамантанов с ростом полярности НЖФ значения  $\Omega_1^\infty$  монотонно увеличиваются, а в ряду кислородсодержащих соединений, напротив, уменьшаются. В случае галогенпроизводных самые высокие значения  $\Omega_1^\infty$  наблюдаются для поли(цианопропил)силоксановой НЖФ (SP-2340), а самые низкие для поли(фенилметил)силоксановой НЖФ (SP-2250). Близкие к единице значения  $\Omega_1^\infty$  для галогенадамантанов на SP-2250 свидетельствуют о малых отклонениях полученных растворов от идеального состояния и о высоком сродстве молекул сорбатов с данными функциональными группами к фрагментам НЖФ. Известно, что атомы галогенов могут легко вступать в индукционные и ориентационные межмолекулярные взаимодействия, характерные для легкополяризуемых фенилсодержащих полисилоксановых НЖФ [11]. Существенные отклонения от идеальности в случае НЖФ SP-2340 могут быть объяснены тем, что несущие отрицательный заряд атомы галогенов в молекулах сорбатов и содержащие повышенную электронную плотность CN-фрагменты полимерной цепи сорбента будут отталкиваться друг от друга, что, в итоге, будет ослаблять их взаимодействие. Высказанное предположение хорошо согласуется с предложенной в работе [20] Гайселером с соавт. классификацией взаимодействующих в хроматографической системе различных функциональных групп.

Использованные в работе насадочные колонки с рассмотренными полимерными НЖФ не позволяют разделить стереоизомерные молекулы (например, *цис*-/*транс*-1,4-диметиладамантаны), для которых в условиях ГЖХ необходимо использовать длинные капиллярные колонки [21-22]. Вместе с тем на использованных относительно коротких насадочных колонках удается добиться удовлетворительного разделения соответствующих изомеров положения (1- и 2-замещенные). При этом селективность разделения соответствующих изомеров может быть оценена с помощью фактора разделения ( $\alpha_{1/2}$ ), равного отношению коэффициентов активности для данной НЖФ. Так, из данных табл.3 следует, что для эффективного разделения монометиладамантанов в большей степени пригодна неполярная НЖФ OV-101, для которой величина фактора селективности  $\alpha_{1/2}$  наиболее отлична от единицы (0.91); для разделения изомерных 1- и 2-бромадамантанов в большей степени пригодна НЖФ SP-2340 ( $\alpha_{1/2}=0.73$ ), а в случае изомерных адамантанолов наибольшее различие в величинах  $\Omega_1^\infty$  наблюдается для НЖФ Carbowax 20M ( $\alpha_{1/2}=0.74$ ). Аналогичным образом могут быть рассчитаны

значения факторов разделения и для любых других пар рассмотренных соединений. Таким образом, селективность разделения близких по свойствам изомерных производных адамантана определяется их функциональной принадлежностью и степенью сродства молекул сорбатов к молекулам НЖФ. Отметим, что в литературе полностью отсутствуют данные по величинам как мольных, так и массовых коэффициентов активности для функциональных производных адамантана. Вместе с тем, имеющиеся данные по некоторым углеводородам состава  $C_{10}H_n$  (*n*-декан, нафталин) [6] хорошо согласуются со значениями  $\Omega_i^\infty$ , полученными в настоящей работе для этих соединений. Последнее непосредственно указывает на корректность определенных в данной работе величин  $\Omega_i^\infty$  для адамантана и его производных.

В работе установлено, что с увеличением температуры значения предельных коэффициентов активности уменьшаются для каждой из рассмотренных пар "сорбат – полимерная НЖФ", что находится в хорошем согласии с известными литературными данными для многих других аналогичных систем [4-6, 13]. Температурные зависимости  $\ln \Omega_i^\infty = f(1/T)$  для некоторых функциональных производных адамантана представлены на рис. 3. Полученные зависимости являются линейными и характеризуются достаточно высокими коэффициентами корреляции: например, для 1-гидроксиадамантана ( $r^2=0.9985$ , число температурных точек  $N=11$ ), для 1-бромадамантана ( $r^2=0.9935$ , число температурных точек  $N=11$ ), для 2-адамантанона ( $r^2=0.9925$ , число температурных точек  $N=8$ ). Линейный характер полученных графиков позволяет с достаточной точностью определить соответствующие величины избыточных термодинамических функций смешения, которые в рамках рассматриваемого температурного интервала можно считать постоянными величинами.

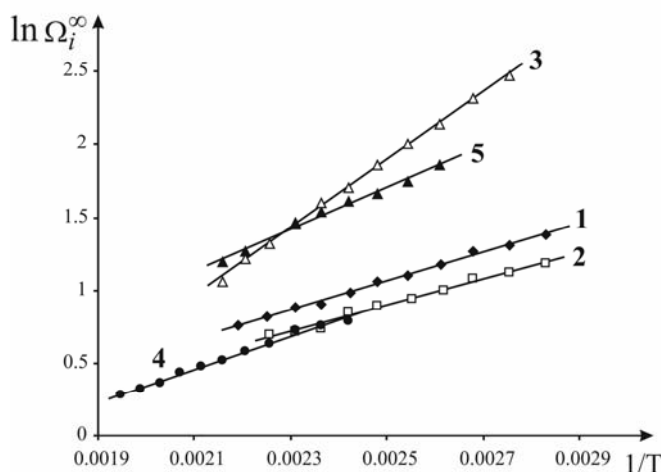


Рис. 3. Зависимости  $\ln \Omega_i^\infty = f(1/T)$  для некоторых исследованных функциональных производных адамантана на НЖФ ОV-101: адамантан (1), 1-метиладамантан (2), 1-гидроксиадамантан (3), 1-бромадамантан (4), 2-адамантанон (5).

В таблице 4 приведены рассчитанные на основании температурных зависимостей величин  $\Omega_i^\infty$  значения избыточных термодинамических функций смешения. Нужно отметить, что независимо от типа коэффициента активности ( $\gamma_i^\infty$



или  $\Omega_i^\infty$ ) величины  $\overline{H}_i^{E,\infty}$  остаются постоянными, по значениям которых можно судить о дополнительном количестве теплоты (выделившемся или поглотившемся) при образовании одного моля бесконечно разбавленного раствора сорбата в полимерной матрице. Из данных табл. 4 видно, что для всех исследованных в работе производных адамантана независимо от природы НЖФ значения  $\overline{H}_i^{E,\infty} > 0$ , что свидетельствует о дополнительном поглощении тепла при растворении молекул сорбатов в НЖФ относительно бесконечно разбавленного идеального раствора, для которого величина  $\overline{H}_i^{E,\infty} = 0$ . Для незамещенного адамантана и его алкилпроизводных значения  $\overline{H}_i^{E,\infty}$  постепенно увеличиваются в ряду SP-2250 < OV-101 < Carbowax 20M. В случае бромпроизводных подобная тенденция сохраняется, а для кислородсодержащих сорбатов наблюдается иная последовательность в изменении величин  $\overline{H}_i^{E,\infty}$ : SP-2250 ~ SP-2340 < Carbowax 20M < OV-101. Таким образом, образование растворов с положительными значениями  $\overline{H}_i^{E,\infty}$ , вероятно, связано с необходимостью энергетических затрат на создание между полимерными молекулами полости для растворяющейся каркасной молекулы, поскольку они не могут внедриться в пространство между молекулами сорбента.

В отличие от величин  $\overline{H}_i^{E,\infty}$  численные значения  $\overline{S}_i^{E,\infty}$  сильно зависят от вида коэффициента активности. Так, величины  $\overline{S}_i^{E,\infty}$ , рассчитанные из зависимостей  $\ln \gamma_i^\infty = f(1/T)$  в несколько раз превышают аналогичные значения, рассчитанные по зависимости  $\ln \Omega_i^\infty = f(1/T)$ . Подробному изучению причин наблюдаемых различий авторы планируют посвятить отдельное исследование. Отметим лишь, что при растворении производных адамантана в полимерных НЖФ величина всегда  $\overline{S}_i^{E,\infty} > 0$ , что может быть обусловлено объемным строением адамантового фрагмента, являющегося причиной повышенной неупорядоченности получаемых растворов "сорбат-полимер" относительно идеального раствора. Относительно высокими значениями  $\overline{S}_i^{E,\infty}$  характеризуются растворы производных адамантана в НЖФ OV-101 и Carbowax 20M.

Из теории растворов известно, что характер отклонения от идеального состояния ( $\ln \Omega_i^\infty = 1$  [23]) может быть обусловлен различными комбинациями энтальпийного и энтропийного факторов. Если выполняется условие, при котором  $\overline{H}_i^{E,\infty} < 0$  и  $\overline{S}_i^{E,\infty} > 0$ , то в системе всегда будут наблюдаться отрицательные отклонения от идеальности, т.к. согласно (4) в этом случае  $\ln \Omega_i^\infty < 0$ , а  $\Omega_i^\infty < 1$ . Напротив, если  $\overline{H}_i^{E,\infty} > 0$  и  $\overline{S}_i^{E,\infty} < 0$ , то в системе всегда будут наблюдаться положительные отклонения от идеальности, поскольку в этом случае  $\ln \Omega_i^\infty > 0$ , а  $\Omega_i^\infty > 1$ . Для обоих вариантов характерно согласованное влияние энтальпийного и энтропийного факторов на тип отклонения от идеальности [24]. Вместе с тем, зачастую наблюдается несогласованное влияние указанных факторов (например, как в нашем случае,  $\overline{H}_i^{E,\infty} > 0$  и  $\overline{S}_i^{E,\infty} > 0$ ), в результате чего возникает необходимость в

глубоком термодинамическом анализе характера отклонений от идеальности в системах "сорбат-НЖФ".

Таблица 4. Избыточные термодинамические функции смешения  $\overline{H}_i^{E,\infty}$  (кДж/моль),  $\overline{S}_i^{E,\infty}$  (Дж/моль·К) и  $\overline{G}_i^{E,\infty}$  (при 403.15 К, Дж/моль) для исследованных функциональных производных адамантана, рассчитанные по зависимости  $\ln \Omega_i^\infty = f(1/T)$

Сорбат	OV-101			SP-2250			SP-2340			Carbowax 20M		
	$\overline{H}_i^{E,\infty}$	$\overline{S}_i^{E,\infty}$	$\overline{G}_i^{E,\infty}$	$\overline{H}_i^{E,\infty}$	$\overline{S}_i^{E,\infty}$	$\overline{G}_i^{E,\infty}$	$\overline{H}_i^{E,\infty}$	$\overline{S}_i^{E,\infty}$	$\overline{G}_i^{E,\infty}$	$\overline{H}_i^{E,\infty}$	$\overline{S}_i^{E,\infty}$	$\overline{G}_i^{E,\infty}$
1	9.20	14.26	3.45	5.24	3.95	3.65	–	–	–	13.97	19.83	5.98
2	7.90	12.36	2.92	4.63	2.87	3.47	–	–	–	13.35	18.08	6.06
3	8.85	13.89	3.25	6.14	6.79	3.40	–	–	–	14.47	21.26	5.90
4	6.82	10.17	2.72	4.74	3.31	3.41	–	–	–	13.95	18.97	6.30
5	8.19	13.68	2.67	7.31	6.70	4.61	–	–	–	14.70	21.63	5.98
6	8.33	13.79	2.77	7.43	6.76	4.70	–	–	–	14.44	20.59	6.14
7	8.20	13.21	2.87	5.99	6.64	3.31	–	–	–	14.02	19.34	6.22
8	8.70	13.68	3.18	7.00	7.56	3.95	–	–	–	16.87	23.82	7.27
9	8.17	13.16	2.86	5.90	8.83	2.34	9.69	8.92	6.09	10.85	17.25	3.90
10	9.45	16.06	2.98	5.40	9.63	1.52	7.32	5.23	5.21	9.52	16.25	2.97
11	11.51	19.06	3.83	7.23	12.56	2.17	11.41	12.58	6.34	12.56	21.53	3.88
12	7.04	12.13	2.15	1.49	5.01	0.53	8.55	7.53	5.51	3.97	10.49	0.26
13	4.66	6.81	1.91	–	–	–	–	–	–	–	–	–
14	13.12	18.60	5.62	6.52	8.03	3.28	8.14	9.74	4.21	10.25	16.86	3.45
15	19.37	32.70	6.19	15.27	25.97	4.80	10.80	14.75	4.85	10.71	19.46	2.86
16	22.61	38.63	7.04	18.36	32.44	5.28	14.22	20.79	5.84	14.12	26.73	3.34
17	17.58	26.52	6.89	12.25	17.78	5.08	13.48	15.49	7.24	16.65	26.73	5.87
18	7.84	10.14	3.75	6.75	2.60	5.70	–	–	–	12.28	6.03	9.85
19	7.85	11.06	3.39	5.80	4.44	4.01	–	–	–	13.16	15.66	6.85
20	7.38	9.79	3.43	5.21	3.66	3.73	–	–	–	12.51	14.99	6.47
21	8.67	15.33	2.49	10.58	17.08	3.69	–	–	–	15.90	21.42	7.26
22	12.24	9.74	8.31	7.10	9.37	3.32	–	–	–	–	–	–

На рис.4(а) при  $T=403.15$  К сопоставлены энтальпийные ( $\overline{H}_i^{E,\infty}$ ) и энтропийные ( $T \cdot \overline{S}_i^{E,\infty}$ ) вклады в величину  $\Omega_i^\infty$ , из которого следует, что для всех исследованных производных адамантана на полимерных НЖФ различной полярности доминирующее влияние оказывает энтальпийный фактор ( $\overline{H}_i^{E,\infty} > 0$ ), ответственный за положительные отклонения от идеального состояния. Для исследованных в работе изологов адамантана (углеводороды состава  $C_{10}H_n$ : *n*-декан, *цис*-/*транс*-декалины, циклодекан и нафталин) на изученных полимерных НЖФ наблюдается аналогичная закономерность (рис.4(б)).

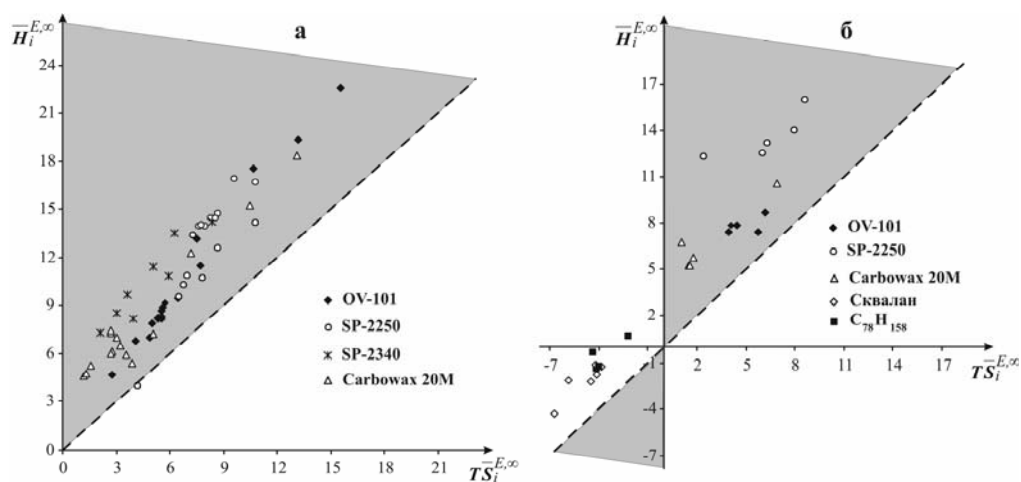


Рис. 4. Соотношение между энтальпийным ( $\overline{H}_i^{E,\infty}$ ) и энтропийным ( $T \cdot \overline{S}_i^{E,\infty}$ ) вкладами в величину  $\Omega_i^\infty$  для растворов производных адамантана в исследованных полимерных фазах при  $T_c=403.15$  К (пунктирная линия соответствует квазиидеальному раствору, в котором  $\Omega_i^\infty=1$ ; заштрихованная область соответствует значениям  $\Omega_i^\infty$ , для которых энтальпийный вклад доминирует)

Однако, в случае углеводородных НЖФ ( $C_{30}H_{62}$  (Сквалян) [25],  $C_{78}H_{158}$ ) [26], как видно из рис.4(б), доминирующее влияние на значения  $\Omega_i^\infty$  оказывает энтропийный фактор также приводящий к  $\Omega_i^\infty > 1$ . Важно отметить, что для систем " $C_{10}H_n - C_{30}H_{62}$  ( $C_{78}H_{158}$ )" величины  $\gamma_i^\infty < 1$ , в то время как значения  $\Omega_i^\infty > 1$ , что может приводить к различным трактовкам характера отклонений от идеальности. Видимо, совместное использование двух типов коэффициентов активности ( $\gamma_i^\infty$  и  $\Omega_i^\infty$ ) для одной системы не совсем корректно, и поэтому в практике термодинамического анализа растворов посредством ГЖХ-метода уместно придерживаться следующих рекомендаций [12]: выбор мольной доли  $x_i$  (в случае  $\gamma_i^\infty$ ) как реперной функции для корректировки активности является подходящим тогда, когда раствор образован молекулами сопоставимых размеров (случай регулярных растворов); если же размеры молекул сорбата и сорбента на несколько порядков отличны друг от друга, то целесообразнее применение массового коэффициента активности.

## Заключение

В настоящей работе впервые в условиях ГЖХ определены значения мольных и массовых коэффициентов активности функциональных производных адамантана в растворах полимерных НЖФ различной полярности. Установлен характер отклонения предельно разбавленных растворов исследованных соединений от идеальности, а также определены избыточные термодинамические функции смешения, позволяющие сделать вывод о природе межмолекулярных взаимодействий в растворах каркасных молекул с различными заместителями. Сделан вывод о селективности разделения производных адамантана на различных по полярности НЖФ.

## Список литературы

1. Laub R.J., Pecsok R.L. Physicochemical application of gas chromatography. John Wiley&Sons, New York. 1978. 300 p.
2. Conder J.R., Young C.L. Physicochemical measurement by gas chromatography. John Wiley&Sons, New York. 1979. 632 p.
3. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия. 1982. 240 с.
4. Galin M. Gas-chromatographic investigation of the thermodynamic interactions of poly(dimethylsiloxane) or poly(diethylsiloxane) with some solvents // *Macromolecules*. 1977. V.10. №6. P.1239-1244.
5. Humpa O., Uhdeová, Roth M. Thermodynamics of poly(methylphenylsiloxane)-alkane systems by gas-liquid chromatography // *Macromolecules*. 1991. V.24. №9. P.2514-2517.
6. Santiuste J.M. Contribution to the study of solute-stationary phase retention interactions in terms of activity coefficients obtained by gas-liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V.441. №1. P.63-72.
7. Sorensen E., Hao W., Alessi P. Infinite dilution activity coefficients in poly(ethylene glycol) // *Fluid Phase Equilibria*. 1990. V.56. P.249-256.
8. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка. 1988. 184 с.
9. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. М.: Мир. 1991. 582 с.
10. Martire D.E. Dependence of solute retention parameters on stationary phase molecular weight in gas-liquid chromatography // *Anal. Chem*. 1974. V.46. №6. P.626-633.
11. Rotzsche H. Stationary phases in gas chromatography. Elsevier. New York. 1991. 410 p.
12. Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. Application of gas-liquid chromatography to the thermodynamics of polymer solutions // *Macromolecules*. 1971. V.4. №3. P.356-359.
13. Santiuste J.M. Solute-solvent interactions between a range of solutes and trifluoropropyl siloxane stationary phases in terms of gas-liquid chromatography activity coefficients // *Chromatographia*. 2002. V.56. №1/2. P.81-90.
14. Иогансен А.В., Киселев А.В., Сакодынский К.И., Карнаухов А.П., Буянова Н.Е., Яшин Я.И. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия. 1973. 256 с.
15. Онучак Л.А., Буланова А.В., Егорова К.В., Арутюнов Ю.И. Номенклатура в хроматографии. Основные понятия. Терминология. Термодинамические характеристики сорбционного процесса. Самара. Изд-во "Самарский университет". 1999. 35 с.
16. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986. 272 с.
17. Яшкин С.Н., Кудашева Н.В. Определение равновесных параметров "жидкость - пар" для адамантана и его функциональных производных. Сообщение 2. Критические параметры и давления насыщенных паров // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т.52. №8. (в печати).
18. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry (15-th edition). New York. Donnelley R.R.& Sons. 1999. 1291 p.
19. Campanelli A.R., Domenicano A., Ramondo F., Hargittai I. Group electronegativities

from benzene ring deformations: a quantum chemical study // J. Phys. Chem. A. 2004. V.108. №22. P.4940-4948.

20. Geisler G., Seidel H. Die Wasserstoffbrückenbindung. Berlin. Akademie-Verlag. 1977. P.15-16.

21. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука. 1989. 264 с.

22. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Новоселова О.В., Яшкина Е.А. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции алкиладамантанов на графитированной термической саже // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т.57. №12. С.2422-2432.

23. Blokhina S.V., Usol'tseva N.V., Ol'khovicha M.V., Sharapova A.V. Thermodynamics of solution in liquid crystalline poly(propyleneimine)dendrimers by inverse gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2008. V.1215. №1-2. P.161-167.

24. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. М.: УРСС. 2003. 248 с.

25. Новоселова О.В. Термодинамика сорбции насыщенных карбоциклических углеводородов в условиях газовой хроматографии. Дисс. канд. хим. наук. Самара. СамГТУ. 2008. 200 с.

26. Dallos A., Kresz R. Infinite dilution activity coefficients, specific retention volumes and salvation thermodynamics of hydrocarbons in C<sub>78</sub>H<sub>158</sub> branched alkane solvent // Fluid Phase Equilibria. 2006. V.248. P.78-88.

---

**Яшкин Сергей Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры «Аналитическая и физическая химия» ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара, тел. 8 (846) 3322251

**Кудашева Наталья Владимировна**, ассистент кафедры «Аналитическая и физическая химия», ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара, тел. 8 (846) 3322251.

**Yashkin Sergey N.**, Ph. D. in physical chemistry, the lecturer of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara, e-mail: [physchem@samgtu.ru](mailto:physchem@samgtu.ru)

**Kudasheva Natalia V.** – assistant of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara, e-mail: [physchem@samgtu.ru](mailto:physchem@samgtu.ru)