



УДК 539.543.544

## Исследование термодинамики сорбции производных адамантана на полимерных неподвижных фазах различной полярности в условиях газожидкостной хроматографии

Кудашева Н.В., Яшкин С.Н., Светлов А.А.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", Самара

Поступила в редакцию 20.02.2010 г.

### Аннотация

В продолжение проводимых нами исследований по изучению хроматографического поведения адамантана и его производных в настоящей работе методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в широком интервале температур в области предельно малых концентраций сорбата в газовой фазе исследованы закономерности сорбции производных адамантана на неподвижных жидких фазах (НЖФ) различной полярности. Определены термодинамические характеристики сорбции (ТХС) (константы распределения, стандартные энтальпии и энтропии сорбции). Показано влияние электронного и геометрического строения сорбатов, природы сорбента и температуры на закономерности сорбции в условиях равновесной газовой хроматографии. На основании данных ГЖХ-эксперимента определены значения энтальпий испарения для ряда производных адамантана.

**Ключевые слова:** производные адамантана, стандартные энтальпии и энтропии сорбции, энтальпии испарения, полимерные неподвижные жидкие фазы, соотношения "структура-удерживание"

Thermodynamic characteristic of sorption (partition constant, standard enthalpies and entropies of sorption) of adamantane's derivatives on polymer stationary liquid phases with different polarity were determined by gas-liquid chromatography (GLC) in a wide range of temperatures in conditions of limiting small concentration of sorbate in gas phase. The influence of electronic and geometrical structure of sorbates, nature of sorbents and temperature on values of sorption laws is investigated. The values of enthalpies of vaporization were determined for some adamantane's derivatives.

**Keywords:** adamantane's derivatives, standard enthalpies and entropies of sorption, enthalpies of vaporization, polymer stationary liquid phases, relationships "structure-retention"

### Введение

Из существующего многообразия экспериментальных методов определения термодинамических характеристик предельно разбавленных растворов неэлектролитов особого внимания заслуживает метод газожидкостной хроматографии, позволяющий быстро и эффективно определять константы распределения, стандартные энтальпии и энтропии сорбции, предельные

коэффициенты активности, избыточные термодинамические функции смешения молекул сорбатов. Кроме того, в ГЖХ успешно реализуется инверсионный вариант, основанный на изучении структуры и свойств неподвижных жидких фаз [1-3].

Целью настоящей работы стало определение термодинамических характеристик сорбции различных функциональных производных адамантана в условиях ГЖХ на полисилоксановых фазах (OV-101, SP-2250, SP-2340) и полиэтиленгликоле (Carbowax 20M).

## Эксперимент

При выполнении настоящей работы использован метод ГЖХ. Условия проведения эксперимента и основные характеристики использованных сорбентов были подробно описаны нами в работе [4].

В условиях линейной равновесной хроматографии значения удельных удерживаемых объемов  $V_g^T$  (см<sup>3</sup>/г) рассчитывали по формуле [5]:

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

где  $t_R$  - время удерживания сорбата (мин);  $t_M$  - время удерживания несорбирующегося вещества (мин);  $T_a$  - комнатная температура (К);  $T_c$  - температура колонки (К);  $P_i$  - давление газа-носителя на входе в колонку (атм);  $P_a$  - атмосферное давление (атм);  $P_w$  - давление паров воды при  $T_a$  (атм);  $F_{P_i, T_a}$  - объемная скорость газа-носителя при давлении  $P_i$  и температуре  $T_a$  (см<sup>3</sup>/мин);  $g$  - масса НЖФ в колонке (г). Погрешность экспериментального определения  $V_g^T$  не превышала 5% [2].

Согласно основному постулату равновесной газовой хроматографии, сорбционное равновесие в системе "газовая фаза-НЖФ" характеризуется с помощью констант распределения ( $K_{c,i}$ , "газ - раствор в НЖФ") и констант Генри ( $K_{H,i}$ , бар) десорбции сорбатов из раствора в НЖФ в газовую фазу, которые рассчитывали с помощью известных выражений [5]:

$$\lim_{a_{liq}, c_{gas} \rightarrow 0} \left[ \frac{a_{liq} / a_{liq, st}}{c_{gas} / c_{gas, st}} \right] = K_{c,i} \equiv V_g^T \cdot c_L^T, \quad (2)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left[ \frac{p_i^*}{x_i} \right] = K_{H,i} \equiv \frac{\mathfrak{R} \cdot T_{col}}{V_g^T \cdot M_L}, \quad (3)$$

где  $c_L^T$  - плотность НЖФ при температуре колонки  $T_{col}$  (г/см<sup>3</sup>);  $\mathfrak{R}$  - универсальная газовая постоянная (0.083144472 л·бар/(моль·К));  $M_L$  - молекулярная масса НЖФ (г/моль);  $p_i^*$  - парциальное давление сорбата в газовой фазе (бар);  $x_i$  - мольная доля сорбата в НЖФ. При определении термодинамических характеристик удерживания использовали следующие стандартные состояния сорбата:  $c_{gas, st} = 1$  мкмоль/см<sup>3</sup> и  $p_{st} = 1$  бар (для газовой фазы);  $a_{liq, st} = 1$  мкмоль/см<sup>3</sup> (для НЖФ).

Для определения стандартных энтальпий ( $\Delta_{sp} \overline{H}_i^0$ , кДж/моль) и энтропий

( $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$ , Дж/(моль·К)) сорбции, а также изменения стандартной теплоемкости при переходе молекул сорбата из газовой фазы в растворенное в НЖФ состояние ( $\Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0 = \bar{C}_{p,i}^0(\text{sorb}) - \bar{C}_{p,i}^0(\text{gas})$ , Дж/(моль·К)) исследовали зависимости величин  $\ln(p_{st}/K_{H,i})$  от  $1/T$ . В первом приближении пренебрегали зависимостью величин  $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$  и  $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$  от температуры (полагая  $\Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0 = 0$ ), а соответствующую функциональную зависимость  $\ln(p_{st}/K_{H,i}) = f(1/T)$  аппроксимировали прямой [2]:

$$\ln(p_{st}/K_{H,i}) = \frac{\Delta_{sp} \bar{S}_i^0}{R} - \frac{\Delta_{sp} \bar{H}_i^0}{RT} = A_1 + B_1/T, \quad (4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)).

Во втором приближении значения ТХС рассчитывали из температурных зависимостей  $\ln(p_{st}/K_{H,i})$  от  $1/T$ , учитывая влияние температуры на  $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$  и  $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$ , согласно выражению [5]:

$$\ln(p_{st}/K_{H,i}) = \frac{-\Delta_{sp} \bar{H}_i^0 + \Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0 \cdot T_{av}}{RT} + \frac{\Delta_{sp} \bar{S}_i^0 - \Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0 \cdot (1 + \ln T_{av})}{R} + \frac{\Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0 \cdot \ln T}{R} = \quad (5)$$

$$= A_2 + B_2/T + C_2 \cdot \ln T,$$

где  $T_{av}$  – середина исследованного интервала рабочих температур колонки.

Погрешность определения величин  $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$  и  $\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$  не превышала  $\pm 1$  кДж/моль и  $\pm 4.5$  Дж/(моль·К), соответственно.

## Обсуждение результатов

Значения ТХС производных адамантана сильно зависят от типа заместителя в молекуле, его положения в адамантановом фрагменте и природы НЖФ (табл.1). На всех изученных НЖФ производные с метильными группами характеризуются самыми низкими значениями ТХС, что свидетельствует о реализации преимущественно дисперсионных межмолекулярных взаимодействий с их участием. Рост молекулярной поляризуемости и величин дипольных моментов сорбатов в целом приводит к существенному увеличению удерживания, как на неполярных, так и на полярных НЖФ (рис.1).

Относительно высокие значения величин  $p_{st}/K_{H,i}$  на неполярной НЖФ OV-101 объясняются доминирующим вкладом в удерживание высоколипофильного адамантанового фрагмента, что также подтверждается меньшими по сравнению с другими НЖФ вкладами заместителей в величины  $\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$ . Последнее приводит к тому, что исследованные неполярные НЖФ характеризуются меньшей селективностью разделения производных адамантана в отличие от полярных НЖФ.

Указанная закономерность не распространяется на алкилзамещенные адамантана, для которых, напротив, увеличение полярности НЖФ приводит к уменьшению фактора разделения. С увеличением полярности НЖФ разница в ТХС адамантана и метиладамантанов с узловыми  $\text{CH}_3$ -группами заметно уменьшается, а при переходе к НЖФ Carbowax 20M вообще происходит обращение порядка элюирования этих соединений.

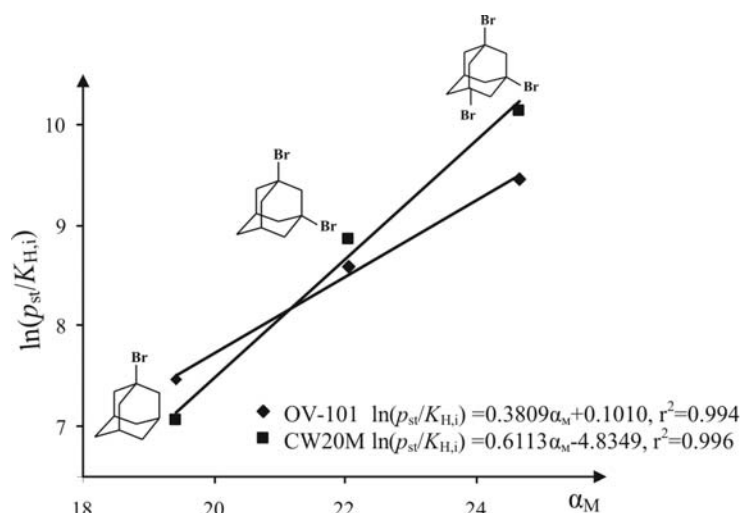


Рис. 1. Зависимость  $\ln(p_{st}/K_{H,i}) = a \cdot \alpha_M + b$  для молекул бромадамантанов на НЖФ OV-101 Carbowax 20M

Таблица 1. Значения ТХС для исследованных производных адамантана на НЖФ OV-101, SP-2250, SP-2340 и Carbowax 20M

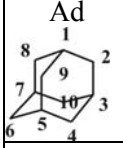
Сорбат	$p_{st}/K_{H,i}$	$T_{av}$	$\Delta_{sp} \bar{H}_i^0$	$\Delta_{sp} \bar{S}_i^0$	$\Delta_{sp} \bar{C}_{p,i}^0$					
						OV-101			SP-2250	
 Ad	473.37	403	-34.95	-35.9	106	36.369	393	-37.93	-64.1	57
1-CH <sub>3</sub>	500.75	403	-35.43	-36.2	92	37.070	393	-38.13	-64.5	22
2-CH <sub>3</sub>	747.93	403	-37.85	-39.7	93	56.236	393	-39.74	-64.9	57
1,3-CH <sub>3</sub>	529.85	403	-35.94	-37.1	132	37.786	433	-38.29	-64.7	48
1,2-CH <sub>3</sub>	876.34	403	-38.94	-40.5	124	65.460	393	-39.88	-64.1	87
1,4-CH <sub>3</sub> (cis, trans)	751.26	403	-37.75	-38.4	88	37.699	393	-37.82	-63.7	26
1,3,5- CH <sub>3</sub>	568.37	403	-37.03	-39.2	130	38.885	393	-38.19	-63.9	90
1,3-CH <sub>3</sub> - 5-Et	1142.91	403	-41.29	-44.0	80	70.157	393	-42.62	-70.1	100
1-Br	1734.09	463	-38.41	-33.5	56	233.325	458	-42.52	-60.5	102
2-Br	2296.55	428	-42.00	-40.0	71	326.224	443	-45.68	-65.4	53
1,3-Br	5378.72	463	-44.84	-40.0	54	1009.81	478	-49.84	-66.4	121
1,3,5-Br	12816.51	473	-50.07	-45.8	131	3292.583	478	-58.12	-76.9	20
1-Cl	1171.55	428	-38.97	-38.0	53	143.497	443	-41.27	-61.5	37
1-OH	968.38	413	-39.22	-40.2	109	120.956	443	-42.40	-64.9	96
2-OH	1319.22	413	-41.09	-42.1	113	170.848	443	-43.84	-65.6	119
1,3-OH	2012.84	423	-43.50	-44.7	148	402.366	443	-40.96	-73.7	148
1-NH <sub>2</sub>	872.25	418	-38.98	-39.7	123	106.266	443	-41.48	-59.3	58
2-NH <sub>2</sub>	1213.07	418	-40.76	-41.3	119	162.346	443	-44.89	-62.1	128
1-NO <sub>2</sub>	3555.14	424	-45.66	-45.6	118	1097.885	468	-48.69	-67.4	79
2=O	1341.60	428	-38.72	-36.7	145	227.501	443	-45.14	-67.0	62
1-CN	1930.50	428	-41.89	-41.2	98	380.927	443	-47.73	-69.3	55

Таблица 1 (продолжение)

<i>1-OCH<sub>3</sub></i>	2028.95	428	-43.13	-43.8	58	274.196	443	-45.93	-67.7	76
<i>1-COCH<sub>3</sub></i>	2610.70	448	-42.52	-40.6	106	369.553	458	-47.37	-68.6	65
<i>1-COCH<sub>3</sub>-3-OH</i>	5216.02	448	-47.16	-46.4	99	630.205	478	-52.96	-73.5	160
	Carbowax 20M					SP-2340				
<i>Ad</i>	141.46	383	-30.95	-35.6	37	-	-	-	-	-
<i>1-CH<sub>3</sub></i>	132.92	383	-30.94	-36.1	42	-	-	-	-	-
<i>2-CH<sub>3</sub></i>	208.52	383	-33.32	-38.3	44	-	-	-	-	-
<i>1,3-CH<sub>3</sub></i>	121.74	383	-30.61	-35.9	35	-	-	-	-	-
<i>1,2-CH<sub>3</sub></i>	200.35	383	-35.94	-41.8	45	-	-	-	-	-
<i>1,4-CH<sub>3</sub></i> ( <i>cis, trans</i> )	208.52	383	-32.57	-37.0	42	-	-	-	-	-
<i>1,3,5-CH<sub>3</sub></i>	112.55	383	-30.40	-36.2	82	-	-	-	-	-
<i>1,3-CH<sub>3</sub>-5-Et</i>	214.64	383	-34.27	-40.4	45	-	-	-	-	-
<i>1-Br</i>	1155.02	463	-38.44	-36.8	26	238.499	413	-41.73	-57.9	96
<i>2-Br</i>	1452.06	463	-39.51	-37.6	43	293.557	428	-42.18	-57.6	46
<i>1,3-Br</i>	7008.11	488	-47.23	-43.6	67	1440.397	483	-44.86	-51.3	101
<i>1,3,5-Br</i>	25132.34	488	-54.42	-50.7	283	-	-	-	-	-
<i>1-Cl</i>	673.04	453	-35.93	-35.2	44	144.096	428	-39.27	-56.2	139
<i>1-OH</i>	1832.95	453	-45.21	-50.6	93	387.831	433	-46.46	-65.9	100
<i>2-OH</i>	3127.52	463	-48.24	-53.1	124	513.847	433	-47.96	-67.3	94
<i>1,3-OH</i>	7470.54	483	-58.36	-62.3	128	6197.918	488	-57.04	-69.0	36
<i>1-NH<sub>2</sub></i>	1987.24	448	-43.52	-46.9	110	148.939	413	-42.19	-63.2	52
<i>2-NH<sub>2</sub></i>	3789.22	448	-44.30	-47.8	123	208.992	413	-43.68	-64.0	43
<i>1-NO<sub>2</sub></i>	7470.54	468	-45.70	-41.4	31	1481.738	483	-45.00	-51.5	122
<i>2=O</i>	1596.65	468	-40.40	-39.0	13	539.144	428	-44.21	-57.6	61
<i>1-CN</i>	2777.86	468	-43.37	-41.8	62	924.827	428	-46.93	-59.6	32
<i>1-OCH<sub>3</sub></i>	3664.98	463	-48.44	-52.1	69	707.880	428	-50.61	-71.1	52
<i>1-COCH<sub>3</sub></i>	2207.45	453	-42.74	-42.1	37	615.040	433	-47.55	-64.8	99
<i>1-COCH<sub>3</sub>-3-OH</i>	26722.11	488	-58.40	-60.2	104	9140.490	488	-58.06	-68.2	14

На фазе SP-2340 для метиладамантанов различия в ТХС сопоставимы с экспериментальной погрешностью их определения, что не позволило провести адекватного анализа хроматографического поведения этих соединений на данной фазе (табл.1). Таким образом, для разделения неполярных молекул алкиладамантанов в большей степени подходят неполярные НЖФ, а для их качественного группового анализа предпочтительнее выбор полярной НЖФ, поскольку отмеченное обращение элюирования этих соединений на НЖФ Carbowax 20M наблюдается только для данной группы углеводов.

Удерживание функциональных производных адамантана на полярных НЖФ определяется числом, расположением и электронным строением заместителя, оказывающем существенное влияние на распределение электронной плотности в молекуле и определяющим весь спектр физико-химических свойств соединения. Интересная закономерность наблюдается в ряду производных, содержащих полярные группы (Br-, OH- и NH<sub>2</sub>-) в узловом (1-) и мостиковом (2-) положениях адамантанового каркаса. Имеющие более высокие значения дипольных моментов 1-производные независимо от природы НЖФ характеризуются меньшими по сравнению с соответствующими 2-производными значениями величинами хроматографического удерживания (рис.2) и, соответственно, меньшими значениями ТХС (табл.1), тогда как для аналогичных производных других углеводов (в частности, производных циклогексана, бензола и др.) закономерность обратная.

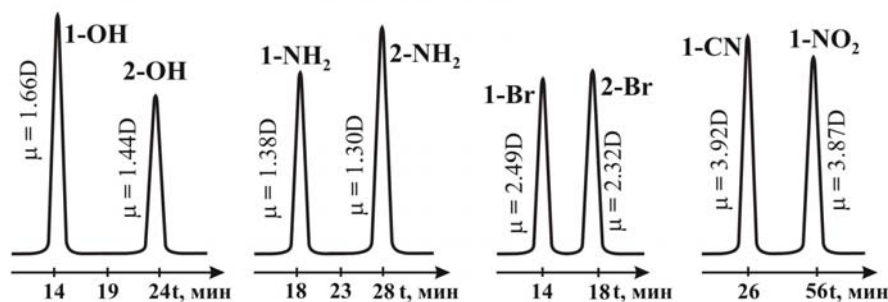


Рис. 2. Хроматограммы разделения некоторых функциональных производных адамантана на НЖФ Carbowax 20M ( $T_{col}=433$  K)

Возможным объяснением данного феномена является особая роль узловых водородных атомов каркаса в удерживании производных адамантана. На рис.3 показана зависимость  $\ln(p_{st}/K_{H,i})$  от числа таких атомов водорода ( $n_{H(узл.)}$ ) для молекул адамантана и его метилпроизводных на НЖФ Carbowax 20M, из которой следует, что с увеличением  $n_{H(узл.)}$  значения ТХС в ряду указанных соединений также возрастают. Вероятно, это связано со способностью таких атомов к дополнительным специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Причина указанной особенности состоит в характерном для высокосимметричных каркасных углеводородов типе распределения электронной плотности, обусловленном гиперконъюгативным взаимодействием орбиталей внутри адамантанового каркаса [6]. Очевидно, что при удерживании на полярной НЖФ помимо основного вклада заместителя в удерживание, заметным оказывается также вклад узловых атомов водорода. Поскольку у 2-производных таких атомов 4, а у 1-производных 3, то удерживание последних оказывается слабее. Влиянием стерического фактора объяснить наблюдаемую “аномалию” нельзя, поскольку значения стерических констант  $E_S$  для 1-адамантил- и 2-адамантил-радикалов примерно одинаковы (-1.51 и -1.53, соответственно).

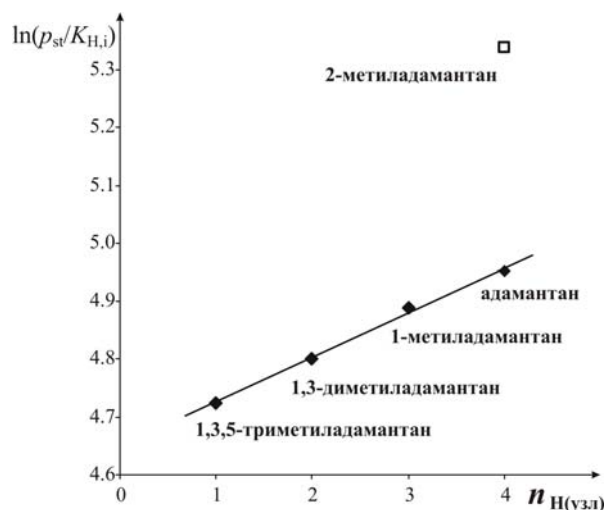


Рис. 3. Зависимость  $\ln(p_{st}/K_{H,i})$  (НФ: Carbowax 20M,  $T=403$  K) некоторых метиладамантанов от числа узловых атомов H в адамантановом каркасе  $n_{H(узл.)}$ .

Сравнительный анализ значений  $|\Delta_{sp} \bar{S}_i^0|$  (табл.1) показывает, что для всех производных адамантана на НЖФ SP-2250 и SP-2340 эти величины в среднем на 25 э.е. превышают соответствующие значения на фазах OV-101 и Carbowax 20M.

Возможной причиной роста значений  $\left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^o \right|$  является увеличение в ряду OV-101/SP-2340/SP-2250 плотности этих НЖФ. По-видимому, при переходе объемной адамантилсодержащей конформационно жесткой молекулы сорбата из газовой фазы в растворенное состояние в случае более плотных НЖФ происходит большая потеря степеней свободы, что в итоге приводит к росту величин  $\left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^o \right|$ . Значения плотностей НЖФ при  $T=403$  К соответственно равны:  $0.8585 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (OV-101),  $1.0574 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (SP-2250) и  $0.9396 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (SP-2340) [7-9].

Для НЖФ Carbowax 20M несмотря на высокие значения плотности ( $c_L^{403}=1.0256 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) [10], значения  $\left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^o \right|$  в ряду исследованных соединений сопоставимы со значениями, полученными для НЖФ OV-101. Возможная причина заключается в структуре этой фазы, между отдельными фрагментами молекул которой возможна реализация специфических и водородных взаимодействий, приводящих к существенному упорядочиванию молекул НЖФ относительно друг друга. Разрыв таких связей в результате конкурентных межмолекулярных взаимодействий “сорбат–сорбент”, а также необходимость создания некоторой полости при растворении объемных сорбатов будет способствовать тому, что вклад в величину  $\left| \Delta_{sp} \bar{S}_i^o \right|$ , относящийся к изменению состояния НЖФ при сорбции, частично скомпенсирует суммарное уменьшение энтропии.

Соотношение между энтальпийным ( $\Delta_{sp} \bar{H}_i^o / RT$ ) и энтропийным ( $\Delta_{sp} \bar{S}_i^o / R$ ) вкладами в свободную энергию сорбции для производных адамантана на различных сорбентах при 403 К показано на рис.4. Для всех исследованных НЖФ доминирующее влияние на сорбцию производных адамантана оказывает энтальпийный фактор, который для фаз OV-101 и Carbowax 20M выражен в большей степени. На представленном графике также приведены значения, полученные для производных адамантана на графитированной термической саже (ГТС) с адсорбционным механизмом удерживания [11]. Сопоставление полученных результатов ГЖХ и ГАХ позволяет сделать вывод, что для всех производных адамантана в условиях проведенного эксперимента ГЖХ характерен распределительный вариант удерживания, а вкладом в удерживание на межфазной поверхности раздела “газ–НЖФ” можно пренебречь даже в случае алкиладамантанов на НЖФ Carbowax 20M.

Метод газовой хроматографии успешно применяется для определения энтальпии испарения ( $\Delta_{vap} \bar{H}_i^o$ ) чистых веществ в случае, когда использование традиционных калориметрических или эффузионных методов затруднительно. В настоящей работе расчет величин  $\Delta_{vap} \bar{H}_i^o$  из данных ГХ-эксперимента проводился по разнице избыточной энтальпии смешения  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  и энтальпии сорбции  $\Delta_{sp} \bar{H}_i^o$  ( $\Delta_{vap} \bar{H}_i^o = \bar{H}_i^{E,\infty} - \Delta_{sp} \bar{H}_i^o$ ). Надежность полученных величин  $\Delta_{vap} \bar{H}_i^o$  была оценена путем их сравнения с известными величинами энтальпий испарения, пересчитанных к средней температуре хроматографического эксперимента с помощью методов, основанных на температурной зависимости  $\Delta_{vap} \bar{H}_i^o$  (например, приближение Ватсона) [12]. Удовлетворительное соответствие между литературными и

полученными в настоящей работе значениями  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для исследованных производных адамантана указывает на корректность использованного в настоящей работе газохроматографического метода и на надежность экспериментально полученных термодинамических характеристик сорбции (табл.1).

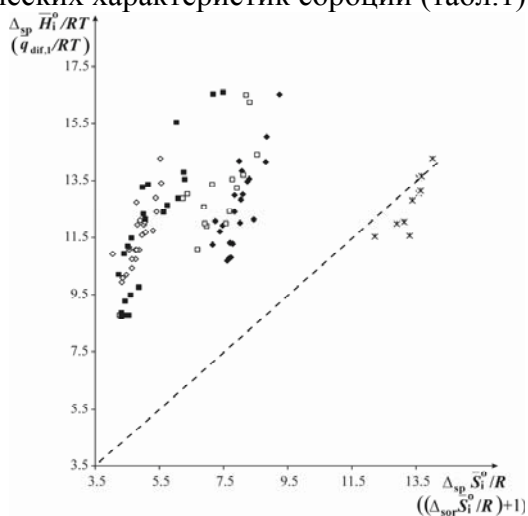


Рис. 4. Соотношение между энтальпийным ( $\Delta_{\text{sp}}\overline{H}_i^0/RT$ ) и энтропийным ( $\Delta_{\text{sp}}\overline{S}_i^0/R$ ) вкладами в свободную энергию сорбции для производных адамантана на разных сорбентах при 403 К:  $\diamond$  - OV-101;  $\blacklozenge$  - SP-2250;  $\square$  - SP-2340;  $\blacksquare$  - Carbowax 20M;  $*$  - графитированная термическая сажа [11]

Наибольшее различие между значениями  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$ , рассчитанными указанными выше способами, наблюдается для молекулы 1-адамантола. Возможной причиной этого факта может быть неточность имеющихся справочных данных по значениям  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для 1-адамантола (табл.3). Для молекул 1-адамантола и 2-адамантона энтальпии испарения при  $T=298$  К очень близки и составляют 60.8 и 60.7 кДж/моль, соответственно [13]. Вместе с тем, для пар молекул 2-пропанол – диметилкетон, 2-бутанол – метилэтилкетон, циклогексанол – циклогексанон значения  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  при  $T=298$  К, определенные методами калориметрии и эбуллиоскопии, для молекул спиртов в среднем на 15 кДж/моль превышают соответствующие значения  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для молекул кетонов. В связи с этим, ожидаемое значение  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для 1-адамантола должно быть больше, чем для 2-адамантона. По этой причине значения величин  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для 1-адамантола, полученные в настоящей работе, представляются более реалистичными, т.к. оказываются заметно больше соответствующих величин  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  для молекулы 2-адамантона (при  $T=298$  К 66.45 кДж/моль для 1-адамантола и 58.83 кДж/моль для 2-адамантона).

Таблица 2. Сопоставление значений  $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}_i^0$  (кДж/моль) для некоторых производных адамантана, полученных различными методами при разных температурах



Сорбат	$\Delta_{\text{vap}} \overline{H}_i^{\circ a}$	$\Delta_{\text{vap}} \overline{H}_i^{\circ}$ (ГЖХ)								
		OV-101			SP-2250			Carbowax 20M		
		I <sup>б</sup>	II <sup>б</sup>	III <sup>г</sup>	I	II	III	I	II	III
Ad	48.20 (298 K)	42.85 (403 K)	44.15 (403K)	-1.30	43.41 (393 K)	43.13 (393 K)	0.28	43.95 (383 K)	44.95 (383 K)	-1.00
1,3- CH <sub>3</sub>	45.91 (360 K)	43.65 (403 K)	42.74 (403 K)	0.91	44.19 (393 K)	42.99 (393 K)	1.20	44.72 (383 K)	44.61 (383 K)	0.11
1,3,5- CH <sub>3</sub>	51.74 (298 K)	46.16 (403 K)	45.73 (403 K)	0.43	46.74 (393 K)	45.19 (393 K)	1.55	47.31 (383 K)	47.30 (383 K)	0.01
1-OH	60.8 (298 K)	53.64 (413 K)	58.62 (413 K)	-4.98	51.49 (443 K)	57.70 (443 K)	-6.21	50.74 (453 K)	55.91 (453 K)	-5.17
2=O	60.7 (298 K)	53.47 (428 K)	51.82 (428 K)	1.65	52.53 (443 K)	51.64 (443 K)	0.89	50.89 (468 K)	50.70 (468 K)	0.19

Примечание: <sup>a</sup> литературные данные [13], <sup>б</sup> найденные по формуле Ватсона

$$\Delta_{\text{vap}} \overline{H}_{i(2)}^{\circ} = \Delta_{\text{vap}} \overline{H}_{i(1)}^{\circ} \cdot \left( \frac{1 - T_{r(2)}}{1 - T_{r(1)}} \right)^{0.378} \text{ на основании литературных данных [13], } ^{\text{в}} -$$

$$\Delta_{\text{vap}} \overline{H}_i^{\circ} = \overline{H}_i^{\text{E},\infty} - \Delta_{\text{sp}} \overline{H}_i^{\circ}, \quad \text{г } \delta = \Delta_{\text{vap}} \overline{H}_i^{\circ \text{в}} - \Delta_{\text{vap}} \overline{H}_i^{\circ \text{б}}.$$

## Заключение

В настоящей работе впервые в условиях ГЖХ определены термодинамические характеристик сорбции ряда функциональных производных адамантана на полимерных НЖФ различной природы и полярности. Установлено, что численные значения ТХС зависят от числа и природы заместителей в адамантановом каркасе. На сорбцию изученных соединений доминирующее влияние оказывает энтальпийный фактор. Показано, что метод ГЖХ пригоден для определения величин энтальпии испарения для легковозгоняющихся молекул производных адамантана.

## 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. Кудашева Н.В., Яшкин С.Н. Газохроматографическое определение предельных коэффициентов активности производных адамантана в полимерных неподвижных фазах различной полярности // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009, Т.9, Вып.5, С.726-738.
5. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир. 1993. 208 с.
6. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. 264 с.
7. 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.

8.Kuo C.M., Clarson S.J. Investigation of the interactions and phase behavior in poly(dimethylsiloxane) and poly(methylphenylsiloxane) blends // *Macromolecules*, 1992, V.25, №5, P.2192-2195.

9.Dimathieu C., Chehimi M.M., Lipskier J.-F. Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology // *Sensors and Actuators B*, 2000, V.62, №1, P.1-7.

10. Poole C.F., Li Q, Kiridena W., Koziol W.W. Selectivity equivalence of poly(ethylene glycol) stationary phases for gas chromatography // *J. Chromatogr. A*, 2000, V.898, №2, P.211-226.

11. Яшкин С.Н., Новоселова О.В., Светлов Д.А. Термодинамические характеристик адсорбции и закономерности удерживания производных адамантана на графитированной термической саже в условиях газодсорбционной хроматографии // *Журн. физ. хим.*, 2008, Т.82, №5, С.968-974.

12. Reinhard M., Drefahl A. Handbook of estimating physicochemical properties of organic compounds. Wiley, New York. 1998. 254 p.

13. Chikos J.S., Acree W.E. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2003, V.32, №2, P.519-878.

---

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

**Яшкин Сергей Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры «Аналитическая и физическая химия» ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара

**Светлов Алексей Алексеевич** – ассистент кафедры «Аналитическая и физическая химия», ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара

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

**Yashkin Sergey N.** – Ph.D. in physical chemistry, the lecturer of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara

**Svetlov Aleksey A.** – assistant of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara