

8. Кричевский И.Р., Казарновский Я.С. // Журн. физич. химии, 1953, 6. С. 1370.
9. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.
10. Sluyterman L.A. // J. Chromatogr., 1989, 470. P. 317.

*С.Ю.КУДРЯШОВ, Л.А.ОНУЧАК, А.В.ВАСИЛЬЕВА, А.В.ВОРОНКОВ
Самарский государственный университет,
И.К.МОИСЕЕВ**

Самарский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АДАМАНТАНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Графитированная термическая сажа (ГТС) является адсорбентом с плоской химически однородной поверхностью, адсорбция на которой чрезвычайно чувствительна к молекулярной структуре адсорбатов, что может быть использовано как для разделения близких по свойствам соединений, так и для изучения пространственного строения органических молекул [1, 2].

Адсорбция производных адамантана на твердых поверхностях практически не изучена, в то время как целый ряд работ посвящен изучению сорбции производных адамантана и некоторых других каркасных соединений различными неподвижными жидкими фазами [3-6]. В литературе имеются данные по адсорбции на поверхности ГТС лишь незамещенного адамантана [1, 7]. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование адсорбции адамантана и некоторых его функциональных производных на поверхности ГТС. Уникальное строение молекул исследуемых соединений (рис. 1) – наличие объемного жесткого высокосимметричного углеводородного каркаса, содержащего в случае замещенных адамантанов относительно небольшие по размерам функциональные группы с электроотрицательными атомами – является причиной ряда особенностей их хроматографического поведения.

Таким образом, с одной стороны, изучение адсорбции производных адамантана на поверхности ГТС позволяет выявить особенности межмолекулярных взаимодействий, в которые вступают данные соединения, и дополнить тем самым данные, полученные методом газожидкостной хроматогра-

* © Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Васильева А.В., Воронков А.В., Моисеев И.К., 1999

фии. С другой стороны, знание сорбционных свойств ГТС по отношению к исследуемым соединениям позволяет оптимизировать их хроматографическое разделение на углеродных адсорбентах, что весьма важно для каркасных соединений, при анализе которых требуется обеспечить высокую селективность (вследствие близости их физико-химических свойств) при повышенных температурах.

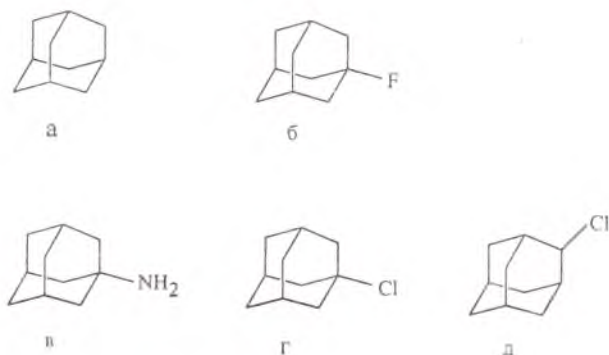


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых производных адамантана: а – адамантан, б – 1-фторадамантан, в – 1-аминоадамантан, г – 1-хлорадамантан, д – 2-хлорадамантан

Экспериментальная часть

Исследуемые в работе производные адамантана синтезированы на кафедре органической химии Самарского государственного технического университета.

Экспериментальные значения константы адсорбционного равновесия K_1 (константы Генри) для адамантана и его производных определяли газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянную колонку длиной 0.75 м и внутренним диаметром 1.5 мм, заполненную графитированной термической сажой Sterling MT массой 0.815 г, с диаметром зерен 0.16-0.20 мм и удельной поверхностью 7.60 м²/г. Измерения проводили при температуре от 140 до 240°C с интервалом примерно 10°, температура испарителя 300°C. Осуществляли непосредственный ввод в хроматографическую колонку малых проб твердого порошкообразного образца с помощью специального шприца. Масса вводимой пробы составляла 0.05-0.1 мг.

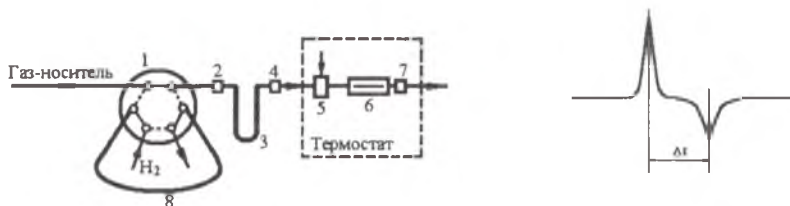


Рис. 2. Схема подключения устройства для измерения расхода на входе в колонку и пики, регистрируемые при прохождении дозы водорода через измерительную петлю: 1 – кран-дозатор, 2, 4 – камеры с чувствительными элементами, включенными в измерительный мост, 3 – измерительная петля, 5 – узел ввода пробы (испаритель), 6 – колонка, 7 – детектор (ПИД), 8 – сменная доза

Так как применение мыльно-пленочного расходомера было нежелательно (поскольку работа проводилась на стеклянной колонке в сочетании с пламенно-ионизационным детектором), объемную скорость газа-носителя (азота) определяли на входе в колонку с помощью специального устройства (расходомера), который представляет собой две камеры с чувствительными элементами, между которыми имеется измерительная петля (рис. 2). С помощью крана-дозатора в поток газа-носителя периодически дозируется порция водорода, прохождение которой фиксируется чувствительными элементами. Объемную скорость газа-носителя на входе в колонку рассчитывали по формуле

$$F_{P_1, T_a (T_a \neq T_c)} = \frac{V_{изм}}{\Delta t}, \quad (1)$$

где Δt – расстояние (в единицах времени) между максимумами пиков водорода; $V_{изм}$ – объем измерительной петли с учетом объема камер с чувствительными элементами (в нашем случае $V_{изм} = 6.6 \text{ см}^3$); T_c – температура колонки; T_a – комнатная температура.

Расчет величины объемной скорости газа-носителя, соответствующей сечению колонки, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление газа-носителя, осуществляли по формуле, полученной из условия стационарности потока идеального газа-носителя:

$$F_{\bar{P}, T_c (T_a \neq T_c)} = F_{P_1, T_c (T_a \neq T_c)} \cdot j \cdot \frac{P_1}{P_a} \cdot \frac{T_c}{T_a}, \quad (2)$$

где P_1 – давление газа-носителя на входе в колонку; P_a – атмосферное давление; $j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_1/P_a)^j - 1}{(P_1/P_a)^j - 1}$ – поправка на сжимаемость газа-носителя.

Значения линейной скорости газа-носителя при проведении измерений находились в диапазоне 1.9-4.2 см/с.

Время удерживания несорбирующегося вещества определяли по времени удерживания гомологов n-парафинов с C_6 по C_9 (при низких температурах), либо с C_6 по C_9 (при более высоких температурах) по известной методике [8, 9].

Константу K_1 изотермы адсорбции производных адамантана на ГТС рассчитывали по следующей формуле

$$K_1 = V_S^T = \frac{(t_R - t_M) F_{P, T_c}}{g_{ГТС} \cdot S_{ГТС}}, \quad (3)$$

где V_S^T – удельный удерживаемый объем на единицу площади поверхности ГТС для исследуемого соединения, t_R – время удерживания сорбата, t_M – время удерживания несорбирующегося вещества, $g_{ГТС}$ – масса ГТС в колонке, $S_{ГТС}$ – удельная поверхность ГТС, F_{P, T_c} – объемная скорость газа-носителя в колонке, вычисленная по формуле (2).

Дифференциальное изменение внутренней энергии $\overline{\Delta U}_a$, равное по абсолютной величине дифференциальной теплоте адсорбции при постоянном объеме \overline{q}_a , рассчитывали по следующей формуле:

$$\overline{\Delta U}_a = -\overline{q}_a = -R \frac{d \ln K_1}{d(1/T)}, \quad (4)$$

где R – газовая постоянная, $\frac{d \ln K_1}{d(1/T)}$ – угловой коэффициент наклона линейной зависимости $\ln K_1$ от обратной температуры.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\ln K_1$, построенные по экспериментальным значениям констант Генри K_1 для исследуемых со-

единений. Параметры A и B зависимостей $\ln K_1 = A + \frac{B}{T}$, а также дифференциальные теплоты адсорбции представлены в табл. 1. Молекулярная масса, поляризуемость и дипольный момент молекул исследуемых соединений приведены в табл. 2. Значения поляризуемости и дипольного момента рассчитаны с помощью полуэмпирического квантово-химического метода РМЗ (дополненный АМ1 [10]), считающегося наиболее точным из существующих полуэмпирических методов.

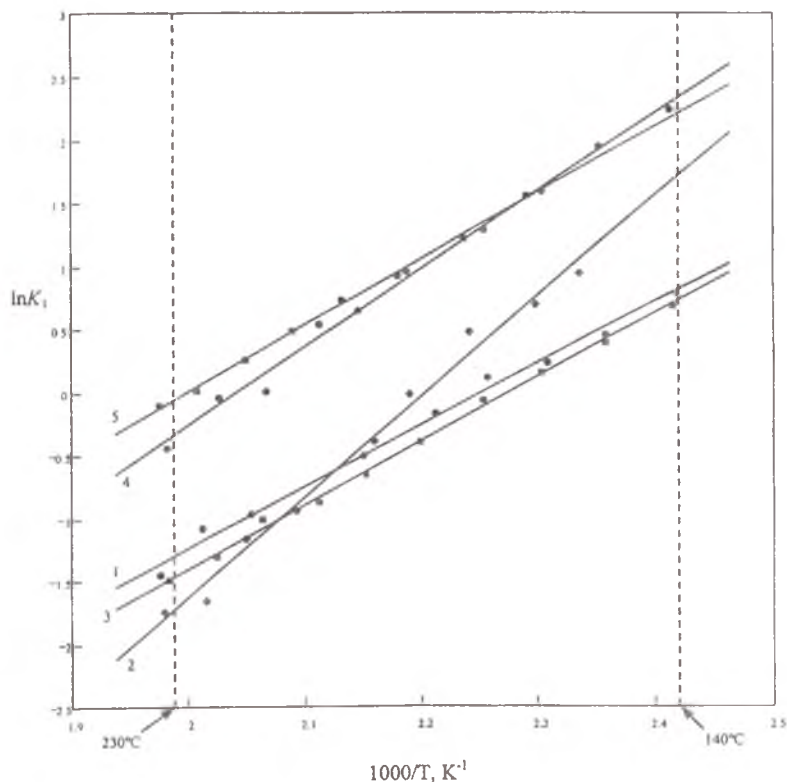


Рис. 3. Зависимость логарифма константы K_1 от обратной температуры для исследуемых соединений: 1 – алмадан, 2 – 1-фторадамантан, 3 – 1-аминоадамантан, 4 – 1-хлорадамантан, 5 – 2-хлорадамантан

Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры порядок элюирования веществ из колонки (и соответственно значения константы K_1) изменяется: при 140°C $K_1(\text{AdNH}_2)^* < K_1(\text{Ad}) < K_1(\text{AdF}) < K_1(2\text{-AdCl}) < K_1(1\text{-AdCl})$; при 230°C $K_1(\text{AdF}) < K_1(\text{AdNH}_2) < K_1(\text{Ad}) < K_1(1\text{-AdCl}) < K_1(2\text{-AdCl})$.

Таблица 1

Параметры А и В зависимостей $\ln K_1 = A + \frac{B}{T}$ и дифференциальные теплоты адсорбции для исследуемых соединений.

Вещество	-А	В	$-\overline{\Delta U}_a$, кДж/моль
Адамантан	11.04	4899	40.7
1-Фторадамантан	17.55	7961	66.2
1-Аминоадамантан	11.55	5070	42.1
1-Хлорадамантан	12.65	6191	51.4
2-Хлорадамантан	10.50	5252	43.6

Таблица 2

Физико-химические параметры молекул исследуемых соединений

Вещество	Молекулярная масса M_r	Поляризуемость α , Å ³	Дипольный момент μ , D
Адамантан	136.24	16.80	0
1-Фторадамантан	154.23	16.71	1.88
1-Аминоадамантан	151.25	18.15	1.30
1-Хлорадамантан	170.68	18.73	1.82
2-Хлорадамантан	170.68	18.73	1.61

При адсорбции на поверхности ГТС общая энергия притяжения «адсорбат-адсорбент» складывается из энергии дисперсионного и индукционного взаимодействий, причем вклад индукционного взаимодействия тем больше, чем больше дипольный момент молекулы адсорбата. При адсорбции фторадамантана, молекулы которого сильно полярны ($\mu=1.88$ D), но мало поляризуемы ($\alpha=16.71$ Å³), вклад индукционного взаимодействия больше, чем для остальных соединений, однако он быстро падает с ростом температуры. Это, видимо, и является причиной того, что при высоких температурах фторадамантан удерживается в колонке меньше, чем остальные сорбаты. Меньшее по сравнению с незамещенным адамантаном удерживание ами-

* Ad – обозначение адамантильного радикала.

ноадаммантана можно объяснить стерическими препятствиями: атом азота в аминогруппе оказывается экранированным атомами водорода, таким образом, вследствие менее плотного прилегания молекул аминоадаммантана к поверхности ГТС, энергия их взаимодействия с поверхностью ГТС оказывается меньшей, чем для адаммантана.

Интересно отметить, что селективность ГТС по отношению к изомерным хлорадаммантанам увеличивается с ростом температуры, причем более полярный 1-хлорадаммантан при высоких температурах элюируется раньше, чем 2-хлорадаммантан (рис. 3). Селективность

$$\alpha = \frac{t'_{R_{2-AdCl}}}{t'_{R_{1-AdCl}}} = \frac{K_{1_{2-AdCl}}}{K_{1_{1-AdCl}}}$$

достигающая при 230°C величины 1.32, вполне достаточна для разделения этих изомеров на высокоэффективных колонках.

Важным термодинамическим параметром, характеризующим взаимодействие «адсорбат-адсорбент» является теплота адсорбции при малом заполнении поверхности. Теплота адсорбции (а также значения константы Генри K_1), полученная нами для адаммантана, практически совпадает с данными, приведенными в работе [7] (40.7 и 39.1 кДж/моль соответственно). Для остальных исследованных нами впервые соединений теплоты адсорбции больше, чем для адаммантана, причем для фторадаммантана теплота адсорбции максимальна (66.2 кДж/моль), что, как указывалось выше, связано с большим вкладом индукционного взаимодействия в общую энергию взаимодействия «адсорбат-адсорбент». Адсорбция хлорадаммантанов в большей степени осуществляется за счет дисперсионных сил, поэтому теплоты адсорбции для них увеличиваются не так значительно (51.4 кДж/моль для 1-хлорадаммантана и 43.6 кДж/моль для 2-хлорадаммантана).

Таким образом, предложенная нами методика определения констант Генри K_1 , включающая ввод в колонку пробы твердого вещества, определение объемной скорости газа-носителя в колонке по результатам ее измерений на входе в колонку с помощью специального устройства и расчет времени удерживания несорбирующегося вещества по удерживанию *n*-алканов, позволяет получать достаточно надежные данные для таких относительно труднолетучих соединений, как адаммантан и его производные. В целом адсорбция на поверхности ГТС достаточно сложным образом зависит как от пространственного, так и от электронного строения молекул исследуемых соединений.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция» (код проекта K0357).

Библиографический список

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
3. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 2. С. 328.
4. Burkhard J., Vais J., Vodicka S., Landa S. // J. Chromatogr. 1969. V. 42. P. 207.
5. Hala S., Eyem J., Burkhard J., Landa S. // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 203.
6. Ianku J., Polp M. // J. Chromatogr. 1974. V. 89. P. 319.
7. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D., Poshkus D.P. // Chromatographia, 1979. V. 12. № 12. P. 799-802.
8. Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 10. С. 2036.
9. Вигдергауз М.С., Петрова Е.И. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 8. С. 1476.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.

*С.С.ШТЫКОВА, А.П.ГУМЕНЮК, С.П.МУШТАКОВА**
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РОДИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА

Введение

Платиновые металлы, в том числе и родий, вследствие значительной склонности к комплексообразованию, могут существовать в растворе в виде нескольких комплексных форм. Такие формы определяют многие химические свойства родия, в частности, его каталитическую активность в аналитических реакциях. Соотношение и тип одновременно существующих комплексных частиц зависят от ряда факторов: кислотности среды и природы аниона кислоты, концентрации родия, температуры и др. Среди множества комплексных соединений родия наибольшее значение имеют хлоридные комплексы. В связи с этим в течение нескольких десятилетий они интенсивно изучались методами полярографии, спектрофотометрии, потенциометрии, ионообменной хроматографии, ионофореза на бумаге [1]. Анализ

* © Штыкова С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П., 1999