

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 539.543.544

АДСОРБЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

© 2019 г. С. Н. Яшкин^{a,b,*}, Е. А. Яшкина^a, Д. А. Светлов^{c,**}, Б. А. Мурашов^{d,***}

^a Самарский государственный технический университет 443100, Самара, Россия

^b Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева 443086, Самара, Россия

^c Испытательная лаборатория по Самарской области ФГБУ «ЦЛАТИ по ПФО» 443093, Самара, Россия

^d ООО «Газпромнефть НТЦ» 190000, Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: snyashkin@mail.ru

** e-mail: dasvetlov@mail.ru

*** e-mail: borismurashov@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.02.2019 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

В условиях равновесной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) на колонках с графитированной термической сажой (ГТС) марки Carborack С НТ определены термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) тиофена и его производных. Показано, что значения ТХА существенно зависят от числа и природы заместителей в основном структурном фрагменте. Установлено, что поверхность ГТС характеризуется низкой структурной селективностью в отношении изомеров положения в ряду производных тиофена. Впервые установлен и исследован эффект полярного удерживания на графите из газовой фазы, обусловленный реализацией дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий полярных групп в адсорбате с легкополярзуемой поверхностью базисной грани графита. Сделан вывод о применимости модели двумерного идеального газа для описания подвижности сильнополярных молекул производных тиофена на поверхности графита и о существенных ограничениях этой модели применительно к адсорбции молекул тиофена, а также его метил- и галогенпроизводных.

Ключевые слова: производные тиофена, графитированная термическая сажа, газовая хроматография, термодинамические характеристики адсорбции, модель двумерного идеального газа, эффект полярного удерживания на графите

DOI: 10.1134/S0044453719120355

Адсорбция тиофена и некоторых его производных на поверхности графитоподобных материалов не раз становилась предметом исследований методом равновесной газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) на колонках с графитированной термической сажой (ГТС) [1–7]. Интерес к этой группе соединений обусловлен их относительно широким распространением среди других гетероциклических соединений, большим числом функциональных производных, а также проявлением разнообразных свойств, в том числе и различных видов биологической активности. Термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) в условиях равновесной ГАХ на колонках с ГТС были определены для тиофена [1, 2], алкил- и галогентиофенов [3, 4], арилтиофенов [5] и некоторых других соединений [6]. Кроме того, были рассчитаны параметры потенциальной функции

межмолекулярного взаимодействия атомов S с атомами С базисной грани графита, позволившие выполнить априорный расчет равновесных величин ТХА, а также осуществить хроматоструктурный анализ геометрии ряда тиофенсодержащих соединений, адсорбированных на плоской поверхности графита [5]. Среди серосодержащих соединений не тиофенового ряда, исследованных методом ГАХ на ГТС, следует отметить стереоизомерные пергидроотиоксантены и пергидро-4-тиа-s-индацены [8, 9]. С помощью ГАХ и молекулярно-статистических расчетов показаны уникальные возможности микронасадочных колонок с ГТС для полного разделения и идентификации отдельных изомеров этой группы соединений. В дополнение к экспериментальным исследованиям также были выполнены молекулярно-статистические расчеты равновесных

ТХА, которые позволили не только однозначно идентифицировать отдельные изомеры, но и определить вклад различных по устойчивости конформаций отдельных изомеров в суммарную энергию адсорбции.

Вместе с тем, несмотря на уникальные 2D-селективные характеристики графитоподобных адсорбентов, их высокую химическую инертность и термическую стабильность, количество работ по применению этой группы материалов в газовой хроматографии в настоящее время невелико. Значительный прогресс в этом направлении наметился после создания аналогов ГТС для ВЭЖХ – пористого графитоподобного материала Nupercarb. Колонки с этим адсорбентом широко применяются для разделения близких по свойствам структурных и пространственных изомеров разных классов органических соединений, включая и производные тиофена [10]. Как и в случае адсорбции из газовой фазы, при сорбции из водно-органических растворов ключевую роль играет способность молекул адсорбата к планарному расположению на плоской поверхности графита, что позволяет сделать вывод о доминировании 2D-структурной селективности несмотря на активную роль подвижной фазы при сорбции из среды жидких элюентов.

Цель настоящей работы – газохроматографическое определение равновесных значений ТХА молекул тиофена и его различных функциональных производных на поверхности ГТС. Представляла интерес оценка селективности и возможности разделения изомерных соединений производных тиофена на колонках с ГТС, а также исследование способности сильнополярных молекул замещенных тиофенов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с легко поляризуемой поверхностью графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное определение удельных удерживаемых объемов ($V_{A,1}$, см³/м²) для исследованных в работе адсорбатов проводили на газовом хроматографе “Кристалл-4000” с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем служил гелий (объемная скорость 18–25 см³/мин). В качестве несорбирующегося вещества использовали метан. Пробы веществ вводили не менее 5 раз в виде разбавленных паровоздушных смесей или сильно разбавленных растворов в этаноле и диэтиловом эфире. Разделение проводили на стеклянной микронабивной колонке, размером 1,00 м × 1,5 мм. В качестве адсорбента применяли Carborack C HT (Supelco) с удельной поверхностью 10 м²/г [11]. Масса адсорбента в колонке 2,08 г. Размер зерен адсорбента составлял 60–80 меш. Относительные времена удерживания ад-

сорбатов во всем исследованном интервале температур не зависели от концентрации адсорбата в газовой фазе, что свидетельствовало о достижении линейного участка изотермы адсорбции (область Генри). В пользу этого также свидетельствовали симметричные пики сорбатов на хроматограммах (рис. 1). Расчет основных ТХА осуществляли по стандартной методике, в соответствии с основным постулатом равновесной хроматографии: $V_{A,1}$ [12–15]. Для обработки первичных хроматографических данных применяли уравнение:

$$K_{1,c} = \lim_{\Gamma_i^{\text{gas}}, c_i^{\text{gas}} \rightarrow 0} \left(\frac{\Gamma_i^{\text{ads}} / \Gamma_{i,\text{st}}^{\text{ads}}}{c_i^{\text{gas}} / c_{i,\text{st}}^{\text{gas}}} \right) \equiv V_{A,1} = \frac{(t_R - t_M) F_{p_a, T_a} T}{m_A S_{N_2}} \frac{3(p_i/p_a)^2 - 1}{2(p_i/p_a)^3 - 1} \frac{p_a - p_w}{p_a} \quad (1)$$

где Γ_i^{gas} и $\Gamma_{i,\text{st}}^{\text{gas}}$ – равновесная и стандартная величины гиббсовской адсорбции (мкмоль/м²); c_i^{gas} и $c_{i,\text{st}}^{\text{gas}}$ – равновесная и стандартная концентрации адсорбата в газовой фазе соответственно (мкмоль/см³); t_R – время удерживания сорбата (мин); t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (мин); p_i – давление газа-носителя на входе в колонку (атм); p_a – атмосферное давление (атм); T – температура колонки (К); T_a – комнатная температура (К); p_w – давление паров воды при температуре T_a (атм); F_{p_a, T_a} – объемная скорость газа-носителя, измеренная с помощью пенного расходомера при давлении p_a и температуре T_a (см³/мин); m_A – масса адсорбента в колонке (г); S_{N_2} – величина удельной поверхности адсорбента, измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 К (м²/г). При определении ТХА использовали следующие величины для стандартного состояния адсорбата: $c_{i,\text{st}}^{\text{gas}} = 1$ мкмоль/см³ (в газовой фазе); $\Gamma_{i,\text{st}}^{\text{gas}} = 1$ мкмоль/м² (в адсорбированном состоянии) [14, 15].

Для определения значений молярных дифференциальных стандартных теплот $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (Дж/моль) и изменения энтропии $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (Дж/(моль К)) адсорбции использовали два известных приближения, основанных на зависимостях $\ln K_{1,c}$ от $1/T$ [16]:

$$-\Delta \bar{C}_{1,v}^s \approx 0;$$

$$\ln K_{1,c} = \frac{(\Delta \bar{S}_{1,c}^0)^s + R}{R} + \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} = A_1 + B_1/T, \quad (2)$$

$$-\Delta \bar{C}_{1,v}^s = \text{const} \neq 0;$$

$$\ln K_{1,c} = \frac{(\Delta \bar{S}_{1,c}^{\circ})^s - \Delta \bar{C}_{1,v}^s (\ln T_{av} + 1) + R}{R} + \frac{\bar{q}_{dif,1} + T_{av} \Delta \bar{C}_{1,v}^s}{RT} + \frac{\Delta \bar{C}_{1,v}^s}{R} \ln T = A_2 + B_2 T + C \ln T, \quad (3)$$

где $\Delta \bar{C}_{1,v}^s = \bar{C}_{ads}^{\circ} - \bar{C}_{gas,v}^{\circ}$ – разность между величинами мольной дифференциальной теплоемкости вещества в адсорбированном состоянии (\bar{C}_{ads}° , Дж/(моль К)) и мольной теплоемкости вещества в равновесной газовой фазе при $V = const$ ($\bar{C}_{gas,v}^{\circ}$, Дж/(моль К)); T_{av} – середина исследованного температурного интервала (К); R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)). Погрешность экспериментально определенных величин ТХА, приведенных в табл. 1, не превышала 3.5% для $K_{1,c}$, 1 кДж/моль и 6.0 Дж/(моль К) для величин $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ соответственно. Приведенные в табл. 2 некоторые физико-химические параметры исследованных соединений были взяты из справочной литературы [17–19], либо рассчитаны с помощью известных аддитивных схем [20, 21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены полученные в настоящей работе значения ТХА тиофена, бензола и их функциональных производных. Из представленных данных видно, что значения $\ln K_{1,c}$ и $\bar{q}_{dif,1}$ для производных тиофена заметно ниже соответствующих величин для производных бензола. Так, различие в величинах $\bar{q}_{dif,1}$ для бензола и тиофена составляет 3.5 кДж/моль, что превышает величину экспериментальной погрешности определения $\bar{q}_{dif,1}$. В ряду метил-, хлор-, бром- и иодпроизводных бензола и тиофена различие в величинах $\bar{q}_{dif,1}$ уменьшается от 3.2 до 1.9 кДж/моль соответственно. Причина наблюдаемых особенностей, вероятно, связана с тем, что значение ван-дер-ваальсова радиуса атома S, равное 0.185 нм [22], больше полутолщины бензольного кольца (0.177 нм) [23]. В связи с этим СН-группы в молекуле тиофена, находящиеся в непосредственной близости к атому S (2 и 5 положения кольца) оказываются приподнятыми над плоской поверхностью графита, что приводит к ослаблению их взаимодействия с адсорбентом и, как следствие, к уменьшению величин $\ln K_{1,c}$ и $\bar{q}_{dif,1}$. Вывод о том, что атом серы “приподнимает” плоскость тиофенового кольца над поверхностью графита подтверждает наличие двух отдельных зависимостей $\bar{q}_{dif,1} = f(\alpha_M)$ для монопроизводных бензола и тиофена (рис. 2): зависимость для производных тио-

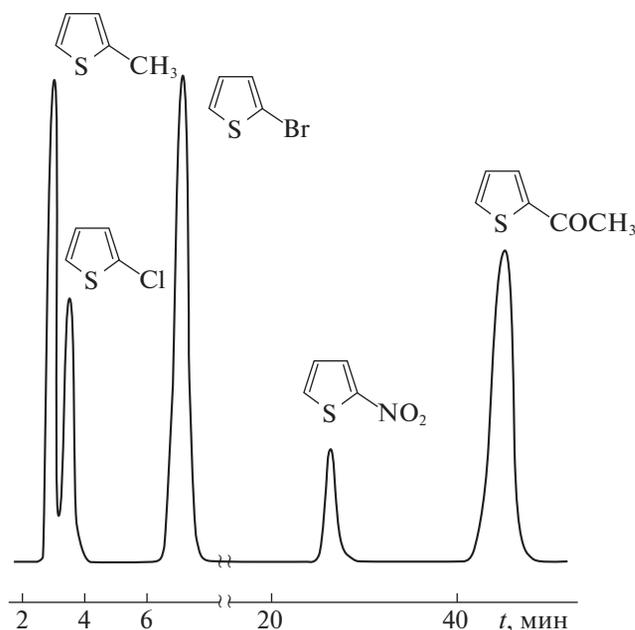


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси монозамещенных тиофенов ($T = 393$ К, $F_{p,T_a} = 25$ см³/мин) на колонке с Carborak С НТ.

фена в координатах графика $\bar{q}_{dif,1} = f(\alpha_M)$ располагается ниже соответствующей зависимости для производных бензола. Аналогичные эффекты наблюдались и ранее [24, 25], при изучении адсорбции других ароматических соединений с объемными заместителями на поверхности графита. Различия в адсорбции основных структурных фрагментов (бензольного и тиофенового колец) оказывают влияние и на вклады функциональных групп в величину $\bar{q}_{dif,1}$. Из табл. 3 видно, что величины $\delta \bar{q}_{dif,1}$, равные вкладу различных заместителей в теплоту адсорбции, в ряду производных тиофена выше по сравнению с соответствующими производными бензола.

В отличие от монозамещенных бензола, в ряду монозамещенных тиофена возможна изомерия положения, обусловленная различием в относительном расположении атома S и заместителя в кольце (2- и 3-изомеры соответственно). Из данных табл. 1 следует, что 2- и 3-изомеры характеризуются близкими значениями ТХА, что не позволяет добиться их удовлетворительного разделения на использованных в данной работе микронасадочных колонках с ГТС. Несмотря на это, значения $\ln K_{1,c}$ для 2-изомера немного выше величин $\ln K_{1,c}$ для 3-изомера (например, 2- и 3-метилтиофены). Однако увеличение ван-дер-ваальсова радиуса заместителя приводит к тому, что различие в величинах $\ln K_{1,c}$ для 2-/3-изомеров практически исчезает (например, 2- и 3-бромтиофены). В случае дизамещенных производных

Таблица 1. Экспериментальные значения ТХА молекул тиофена и его функциональных производных на поверхности Carborack C НТ ($\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль; $-\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ и $\Delta\bar{C}_{1,v}^s$, Дж/(моль К))

Адсорбат	ΔT , К	$\ln K_{1,c}$ [см ³ /м ²]		По уравнению (2)		По уравнению (3)		
		T_{av}	$T = 373$ К	$\bar{q}_{\text{dif},1}$	$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$	$\bar{q}_{\text{dif},1}$	$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$	$\Delta\bar{C}_{1,v}^s$
Тиофен (1)	333–373	0.401	–0.305	30.8	93.5	30.8	93.4	109.0
2-Метилтиофен (2)	353–413	1.080	1.395	37.4	96.9	37.3	96.9	48.0
3-Метилтиофен (3)	353–413	1.025	1.338	37.0	96.4	37.0	96.4	38.8
2-Хлортиофен (4)	353–433	1.035	1.677	39.1	99.4	39.0	99.1	65.4
2-Бромтиофен (5)	353–433	1.709	2.392	41.4	99.4	41.3	99.2	62.9
3-Бромтиофен (6)	353–433	1.706	2.393	41.4	99.5	41.3	99.3	47.5
2-Иодтиофен (7)	373–433	2.251	3.324	44.5	100.1	44.5	100.1	24.6
2,4-Динитро-5-иодотиофен (8)	470–530	2.055	6.773	57.6	106.4	57.6	106.5	88.3
2,2'-Битиофен (9)	440–520	3.144	7.601	61.9	111.3	61.9	111.2	70.2
2-Нитротиофен (10)	393–483	1.527	3.364	46.7	102.2	46.4	101.6	35.6
2-Ацетилтиофен (11)	413–493	1.612	4.354	48.1	101.2	48.1	101.0	47.0
2-Ацетамидотиофен (12)	443–503	2.329	6.449	60.4	116.5	60.5	116.9	78.6
2,4-Динитротиофен (13)	443–513	3.052	7.246	59.2	106.8	59.1	106.7	96.4
2,5-Динитротиофен (14)	443–513	3.062	7.272	59.4	107.2	59.1	106.7	174.6
2-Нитро-3-бромтиофен (15)	433–493	2.687	6.305	57.6	110.4	57.6	110.4	54.2
2-Ацето-5-нитротиофен (16)	443–503	2.796	6.776	58.3	108.3	57.3	106.2	41.2
2-Иодо-5-нитротиофен (17)	443–503	3.364	7.423	59.5	106.0	59.6	106.2	59.8
Бензол (18)	333–373	1.124	–0.279	34.4	96.3	34.3	96.2	68.7
Толуол (19)	353–433	1.582	2.233	40.4	98.1	40.5	98.3	38.0
Хлорбензол (20)	353–433	1.758	2.460	42.2	101.1	42.2	101.1	23.2
Бромбензол (21)	373–463	1.600	3.142	43.9	100.0	43.3	98.6	26.7
Иодбензол (22)	373–473	2.289	4.105	46.5	99.2	46.4	99.1	41.6
Нитробензол (23)	373–463	2.654	4.339	47.6	100.0	47.5	99.9	54.1

тиофена величины ТХА практически неразличимы, в чем легко убедиться, сопоставив величины ТХА для молекул 2,4- и 2,5-динитротиофенов.

Анализ величин $\ln K_{1,c}$ показывает (табл. 1), что ГТС может быть использована для эффективного разделения рассмотренных производных тиофена с различными функциональными группами. Приведенная на рис. 1 хроматограмма разделения модельной смеси подтверждает этот вывод. Вместе с тем, соединения с близкими величинами молекулярной поляризуемости (метил- и хлортиофены, а также изомеры положения 2-; 5-; 13-14) характеризуются практически одинаковыми значениями ТХА, и поэтому смеси этих соединений не могут быть разделены на использованных в работе микронасадочных колонках с Carborack C НТ. Таким образом, поверхность ГТС характе-

ризуется низкой структурной селективностью в отношении изомеров положения в ряду моно- и дизамещенных производных тиофена, что хорошо согласуется с низкой *орто-/мета-/пара-*селективностью в ряду соответствующих производных бензола [24].

При переходе к производным, содержащим несколько различных заместителей (в частности, молекулы 2-иод-5-нитротиофен, 2-нитро-3-бромтиофен, 2-ацето-5-нитротиофен) наблюдается аддитивность вкладов заместителей в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (незначительное различие между экспериментальными и рассчитанными по вкладам значениями $\bar{q}_{\text{dif},1}$ укладывается в рамки погрешности ее газохроматографического определения). Исключение из этой закономерности – молекула

Таблица 2. Некоторые физико-химические параметры и теплоты адсорбции исследованных производных тиофена на Carborack C HT

Адсорбат	$\alpha_M, \text{Å}^3$	μ, D	T_c, K	$P_c, \text{бар}$	$T_c/\sqrt{P_c}, \text{K}/\text{бар}^{0.5}$	$\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{кДж/моль}$			$\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$	
						эксп.	расчет по		(4)	(5)
							(4)	(5)		
1	9.8	0.54	580	59.6	75.1	30.8	32.7	33.5	-1.9	-2.6
2	11.7	0.67	609	49.0	86.9	37.4	37.4	38.8	0.0	-1.4
3	11.7	0.82	613	49.0	87.5	37.0	37.4	39.0	-0.4	-2.0
4	11.7	1.48	636	52.3	87.9	39.2	37.4	39.2	1.8	0.0
5	12.8	1.35	677	57.4	89.3	41.4	40.2	39.8	1.2	1.6
6	12.8	1.13	690	57.4	91.0	41.4	40.2	40.6	1.2	0.8
7	14.9	1.20	725	51.8	100.8	44.6	45.2	44.9	-0.6	-0.4
8	18.4	5.23	—	37.0	—	57.6	53.7	—	3.9	—
9	18.9	0.96	807	40.2	127.4	62.0	54.9	56.8	7.1	5.2
10	12.4	4.22	751	50.1	106.1	46.7	39.1	47.3	7.6	-0.6
11	13.7	3.37	729	43.6	110.4	48.1	42.4	49.2	5.7	-1.1
12	15.4	2.69	874	44.0	131.7	60.4	46.5	58.7	13.9	1.6
13	15.0	3.70	833	42.6	127.7	59.2	45.4	56.9	13.8	2.3
14	15.0	2.17	801	42.6	122.8	59.4	45.4	54.8	14.0	4.7
15	15.4	5.36	748	47.1	109.1	57.6	46.5	54.6	11.1	3.0
16	15.0	3.03	817	42.0	126.0	58.3	45.6	56.2	12.7	2.1
17	17.5	5.96	828	43.2	126.0	59.5	51.5	56.2	8.0	3.3

2,4-динитро-5-йодтиофена, для которой рассчитанная по вкладам величина $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (~ 76 кДж/моль) оказывается существенно выше экспериментальной величины, равной 57.6 кДж/моль. Объяснением этого факта, по-видимому, может быть большой ван-дер-ваальсов размер атома I (0.215 нм [22]), приподнимающий плоское тиофеновое кольцо с двумя сопряженными NO_2 -группами над поверхностью графита, в результате чего энергия межмолекулярного взаимодействия “адсорбат–графит” резко уменьшается.

Особый интерес в свете поставленной в настоящей работе задачи, представляет изучение характера межмолекулярных взаимодействий различных по полярности производных тиофена с поверхностью графита. Известно, что по классификации А.В. Киселева, ГТС принадлежит к адсорбентам I типа [24], на поверхности которых могут реализовываться только дисперсионные межмолекулярные взаимодействия. Надежным критерием реализации преимущественно дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в адсорбции служит наличие корреляции между величинами $\bar{q}_{\text{dif},1}$ адсорбатов и их молекулярной

поляризуемостью (α_M). Действительно, в случае молекул тиофена, метилтиофенов, галогентиофенов (группа слабополярных соединений, для которых величина $\mu \leq 1.5 \text{ D}$), а также *n*-алканов корреляция экспериментальных значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (рис. 3) с величинами α_M характеризуется высоким коэффициентом детерминации ($r^2 = 0.98$). При этом отклонения величин $\bar{q}_{\text{dif},1}$ этих соединений от зависимости $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$ для *n*-алканов невелики. Все это свидетельствует о доминирующем вкладе дисперсионных межмолекулярных взаимодействий молекул тиофена, метилтиофе-

Таблица 3. Вклады различных функциональных групп в величины теплот адсорбции ($\delta\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{кДж/моль}$) монопроизводных тиофена и бензола на поверхности Carborack C HT

Производные	CH_3 -	Cl-	Br-	I-	NO_2 -
Тиофена	6.5	8.2	10.5	13.7	15.6
Бензола	6.2	7.5	9.0	12.1	13.2

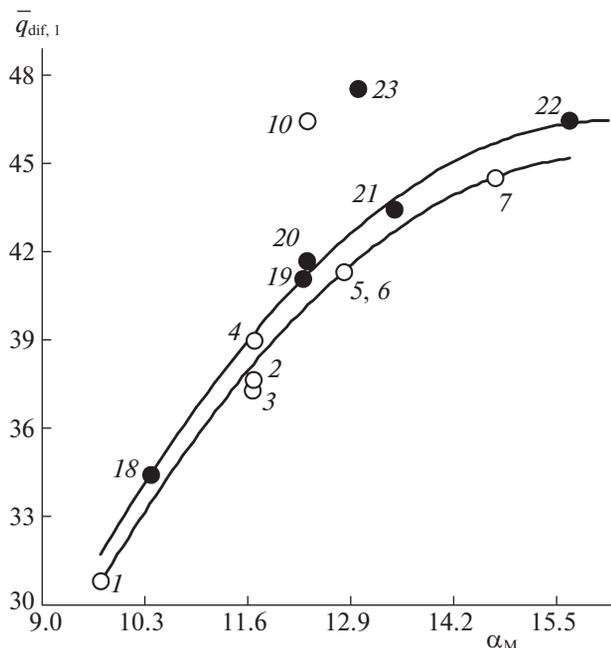


Рис. 2. Зависимости теплот адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль) от молекулярной поляризуемости (α_M , \AA^3) в ряду монопроизводных тиофена (○) и бензола (●).

нов и галогентиофенов с поверхностью базисной грани графита.

Совершенно иная картина наблюдается в случае адсорбции молекул, содержащих сильнополярные функциональные группы (нитро-, ацетил-, ацетамидо- и др. (группа сильно полярных соединений, для которых $\mu \geq 2.5 \text{ D}$)). Как видно из рис. 3 значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ этих соединений плохо коррелируют с величиной α_M . Соответствующие им точки в координатной плоскости $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$ лежат значительно выше прямой, соответствующей *n*-алканам и малополярным производным тиофена. Столь неожиданное адсорбционное поведение нитро-, ацетил- и других сильнополярных производных тиофена свидетельствует о проявлении дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемой особенности может быть тот факт, что полярные (NO_2 -, CH_3CO - и др.) группы наряду с дисперсионными взаимодействиями способны вступать в специфическое индукционное взаимодействие с легко поляризуемой системой π -электронов поверхности графита. Подобное взаимодействие относительно недавно было обнаружено при исследовании адсорбции сильнополярных адсорбатов на графитоподобной поверхности в условиях ВЭЖХ [26–28]. Такое взаимодействие получило

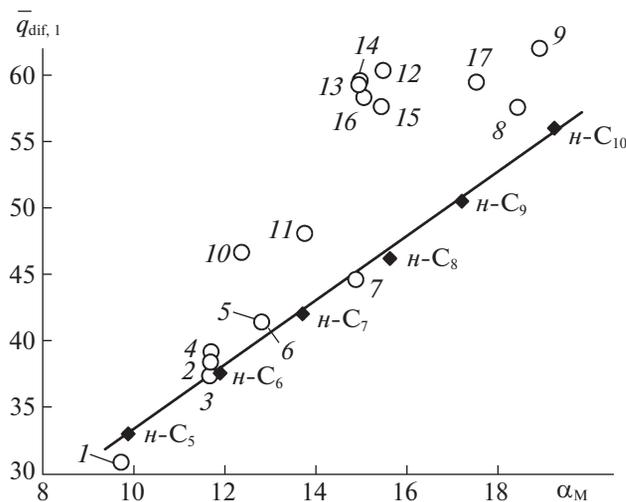


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль) от молекулярной поляризуемости (α_M , \AA^3) исследованных производных тиофена.

название “*эффект полярного удерживания на графите*” (обнаружен на графитоподобном адсорбенте Нурегсарб для ВЭЖХ) [28]. На рис. 4 схематично показана деформация делокализованной системы *p*-электронов под действием сильнополярной группы.

В настоящей работе предпринята попытка количественной оценки эффекта полярного удерживания. С помощью зависимости $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$, полученной для *n*-алканов:

$$\bar{q}_{\text{dif},1} = 2.4383\alpha_M + 8.9158, \quad (4)$$

на основании известных величин α_M были рассчитаны теоретические значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$, соответствующие вкладу только дисперсионных взаимодействий в теплоту адсорбции. Полученные значения приведены в табл. 2 (колонка I). Из табл. 2 видно, что значения $\delta\bar{q}_{\text{dif},1} = \bar{q}_{\text{dif},1}(\text{теор.}) - \bar{q}_{\text{dif},1}(\text{эксп.})$ в случае молекул тиофена, метилтиофенов и галогентиофенов сопоставимы с погрешностью экспериментального определения $\bar{q}_{\text{dif},1}$. Напротив, для соединений 8–17 это различие изменяется в интервале от 3.9 до 14.0 кДж/моль. Таким образом, в случае адсорбатов с сильнополярными группами (в частности, нитротииофенов) при адсорбции на ГТС имеет место специфическое взаимодействие, вклад которого в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$ увеличивается с ростом числа таких групп. Найденные значения $\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$ могут служить количественной характеристикой “*эффекта полярного удерживания на графите*” рассмотренных сильнополярных производных тиофена на графите.

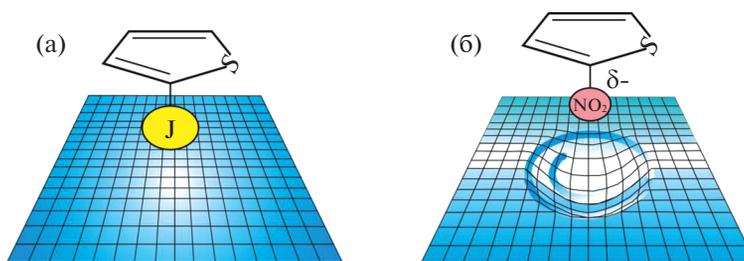


Рис. 4. Схематичное изображение недеформированной поверхности графита в случае неспецифической адсорбции (а) и деформации делокализованной системы p -электронов под действием сильнополярной группы (б).

Наряду с величиной α_M в корреляциях “свойство—удерживание” широкое распространение получил параметр $T_c/\sqrt{P_c}$, где T_c и P_c – критические константы веществ. Уравнение, связывающее $T_c/\sqrt{P_c}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ получено в работе [29]:

$$\bar{q}_{\text{dif},1} = DT_c/\sqrt{P_c}, \quad (5)$$

где $D = 0.446 \text{ кДж бар}^{0.5}/\text{К}$ в случае графита. Рассчитанные по уравнению (5) значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ (теор.) приведены в табл. 2 (колонка II). На рис. 5 приведена полученная зависимость $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(T_c/\sqrt{P_c})$. Видно, что местоположение точек для сильнополярных соединений относительно точек для малополярных производных тиофена отличается от аналогичного графика в координатах $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\alpha_M)$ (рис. 3). Также были рассчитаны значения $\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$ (табл. 2, колонка II). Из представленных данных видно, что величины $\delta\bar{q}_{\text{dif},1}$, полученные на основе параметра $T_c/\sqrt{P_c}$, гораздо хуже различают молекулы рассмотренных адсорбатов по их способности к специфическим взаимодействиям с поверхностью графита. Причина этого заключается в том, что значения T_c и P_c не только содержат информацию о способности веществ к дисперсионным взаимодействиям, но и отражают весь спектр возможных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому при определении вклада специфических взаимодействий в суммарную теплоту адсорбции в качестве коррелируемого параметра наилучшим образом подходит молекулярная полярность (α_M).

Подвижность молекул исследованных производных тиофена на поверхности Carborack С НТ оценена в рамках модели двумерного идеального газа с помощью величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.), рассчитанных по формуле [30]:

$$\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s(\text{теор.}) = R\ln(MT_{\text{ав}})^{0.5} + 56.95 + R. \quad (6)$$

В рамках этой модели принимается, что при адсорбции молекул на плоской поверхности молекула теряет лишь одну степень свободы поступа-

тельного движения, направленного перпендикулярно поверхности. Рассчитанные таким образом значения $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.) приведены в табл. 4. Видно, что $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (эксп.) заметно ниже $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.), что свидетельствует о сохранении части колебательных степеней свободы при переходе адсорбата из равновесной газовой фазы в адсорбированное на ГТС состояние. Следует отметить, что наибольшие различия в величинах $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (эксп.) и $\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ (теор.) наблюдаются в случае соединений, для которых реализуются преимущественно дисперсионные взаимодействия с поверхностью графита. Вместе с тем, для соединений с несколькими функциональными группами (8, 12–17) и битиофена (9) величина $\delta\Delta(\bar{S}_{1,c}^0)^s$ сопоставима с экспериментальной погрешностью

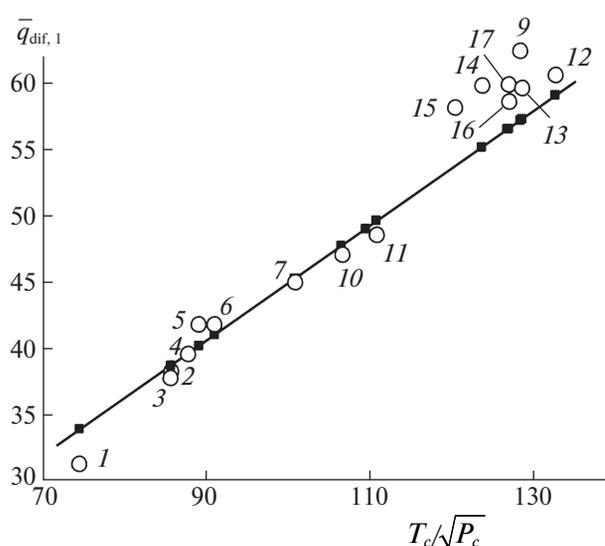


Рис. 5. Зависимость теплоты адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль) от критических параметров ($T_c/\sqrt{P_c}$, К/бар^{0.5}) исследованных производных тиофена (светлые точки – эксперимент; темные – расчет (уравнение (5))).

Таблица 4. Сравнение значений $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ (эксп. и теор.) для исследованных производных тиафена

Адсорбат	M	$T_{ав}, K$	$-\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$		$\delta\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$
			эксп.	теор.	
1	84.1	353.0	93.5	108.0	-14.5
2	98.0	383.0	96.9	109.1	-12.2
3	98.0	383.0	96.4	109.1	-12.7
4	118.6	393.0	99.4	110.0	-10.6
5	163.0	393.0	99.4	111.3	-11.9
6	163.0	393.0	99.5	111.3	-11.8
7	210.0	403.0	100.1	111.7	-11.6
8	300.0	500.0	106.4	114.8	-8.4
9	167.0	480.0	111.3	112.2	-0.9
10	129.1	438.0	102.2	110.8	-8.6
11	126.2	453.0	101.2	110.8	-9.6
12	141.2	473.0	116.5	111.4	5.1
13	174.1	478.0	106.8	112.4	-5.6
14	174.1	478.0	107.2	112.4	-5.2
15	208.0	463.0	110.4	113.0	-2.6
16	157.2	473.0	108.3	111.9	-3.6
17	255.0	473.0	106.2	113.9	-7.7

определения величины $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ (границы экспериментальной погрешности обозначены пунктирной линией на рис. 6), что делает модель двумерного идеального газа применимой к описа-

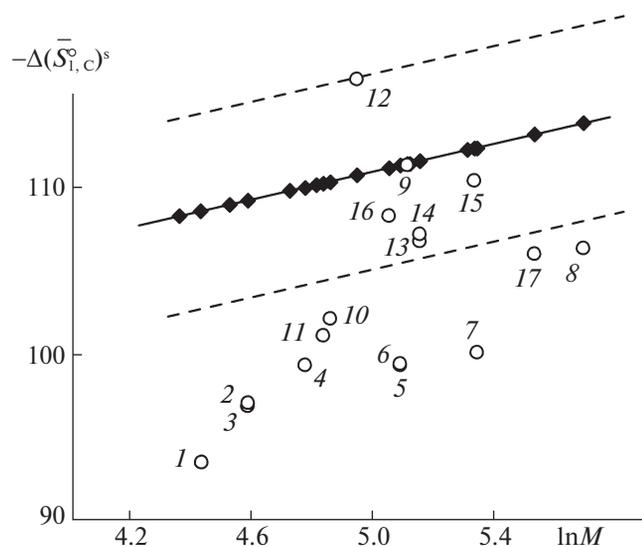


Рис. 6. Зависимость величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ (светлые точки — эксперимент; темные — расчет (уравнение (6))) от молекулярной массы исследованных производных тиафена.

нию адсорбции данных соединений на графите. Можно предположить, что реализующееся выше специфическое взаимодействие полярных групп с поверхностью графита препятствует реализации колебаний перпендикулярно плоской поверхности адсорбента. Таким образом, в адсорбированном состоянии молекулы тиафенов с полярными группами более “прижаты” к плоской поверхности Carborack C HT по сравнению с малополярными соединениями. Можно заключить, что для малополярных молекул производных тиафена модель двумерного идеального газа оказывается достаточно грубым приближением. Последнее хорошо согласуется с результатами работы [7] по анализу величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ для молекул незамещенного тиафена и 2,2’-битафена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях равновесной ГАХ на ГТС марки Carborack C HT в широком интервале температур впервые определены значения ТХА молекул тиафена и его различных производных; показано, что значения ТХА существенно зависят от числа и природы заместителей в основном структурном фрагменте. Установлено, что поверхность ГТС характеризуется низкой структурной селективностью в отношении изомеров положения в ряду производных тиафена.

Изоструктурные исследованным производным тиафена и близкие по физико-химическим характеристикам замещенные бензолы характеризуются более высокими значениями ТХА, что обусловлено меньшей площадью контакта производных тиафена с графитоподобной поверхностью вследствие больших ван-дер-ваальсовых размеров атома S. На основании хроматографически определенных теплот адсорбции нитро-, ацето- и ацетамидотиафенов впервые установлен и исследован эффект полярного удерживания на графите из газовой фазы, обусловленный реализацией дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий полярных групп в адсорбате с легкополяризуемой поверхностью базисной грани графита; определен количественный вклад этого эффекта в значения теплот адсорбции.

Показано, что модель двумерного идеального газа удовлетворительно описывает экспериментальные значения $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$ в случае адсорбции полярных молекул производных тиафена на поверхности Carborack C HT, однако для описания подвижности молекул тиафена и его метил- и галогенпроизводных эта модель имеет серьезные ограничения и не может быть использована для априорного расчета величин $\Delta(\bar{S}_{1,c}^{\circ})^s$.

Авторы выражают искреннюю признательность А.В. Юдашкину и В.В. Мешковой за предоставленные для исследования образцы некоторых изученных производных тиофена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-43-630634 p_a) и Министерства науки и высшей школы РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО "СамГТУ" ("Термодинамика межмолекулярных взаимодействий в системах с 2D- и 3D-типами структурной селективности" № 4.6328.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А.В., Мигунова И.А., Яшин Я.И.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 5. С. 1235.
2. *Elkington P.A., Curthoys G.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 78. № 7. P. 2321.
3. *Буряк А.К., Даллакян П.Б., Киселев А.В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 350.
4. *Даллакян П.Б.* Связь структуры некоторых гетероциклических соединений с их адсорбцией на графитированной термической саже: Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 22 с.
5. *Даллакян П.Б., Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1277.
6. *Даллакян П.Б., Киселев А.В.* // Там же. 1985. Т. 59. № 5. С. 1278.
7. *Лопаткин А.А., Даллакян П.Б.* // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1333.
8. *Adeeva V.G., Bobyleva M.S., Kulikov N.S., Kharchenko V.G.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1992. № 6. P. 965.
9. *Kulikov N.S., Bobyleva M.S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2000. № 3. P. 571.
10. *Емельянова Н.С.* Адсорбция тиофенсодержащих гетероциклов из растворов на пористом графитированном углероде и гексадецилсиликагеле в условиях жидкостной хроматографии: Автореф. дис.... канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2013. 21 с.
11. *Bernes S., Davila-Jimenez M.M., Elizalde-Gonzalez M.P. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 85. P. 347.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
13. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Новоселова О.В., Яшкина Е.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 12. С. 2422.
14. *Лопаткин А.А.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 85.
15. *Яшкин С.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. Т. 63. № 3. С. 582.
16. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Мурашов Б.А.* // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 3. С. 463.
17. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. V. 44. Thiophene and Its Derivatives / Ed. by S. Gronowitz. New-York: John Wiley & Sons, Inc, 1991. P. 1–294.
18. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons / Ed. by C.L. Yaws. Amsterdam: Elsevier, 2014. 991 p.
19. *Айвазов Б.В., Петров С.М., Хайруллина В.Р., Япрынцева В.Г.* Физико-химические константы сераорганических соединений. М.: Химия, 1964. 280 с.
20. *Todeschini R., Consonni V.* Handbook of Molecular Descriptors. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 667 p.
21. <http://www.chemspider.com>
22. *Зефиоров Ю.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 122.
23. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 78.
24. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.
25. *Яшкин С.Н., Мурашов Б.А., Климочкин Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 758.
26. *West C., Elfakir C., Lafosse M.* // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 19. P. 3201.
27. *Pereira L.* // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2008. V. 31. № 11. P. 1687.
28. *Knox J.H., Ross P.* // Advances in Chromatogr. 1997. V. 37. P. 73.
29. *Березин Г.И.* // Докл. АН. 1974. Т. 217. № 4. С. 843.
30. *Лопаткин А.А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.