

УДК 541.183

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ S,N-ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛГИДРАЗИНОВ С УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2019 г. К. Е. Полунин¹, Д. Д. Матюшин¹, А. В. Ульянов¹,
И. А. Полунина¹, А. К. Буряк¹, *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 23.11.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Синтезированы S,N-производные алкилгидразинов, в том числе 1,1-диметилгидразина, для количественного анализа микропримесей гидразинов в объектах окружающей среды. Молекулярно-статистическим методом рассчитаны значения термодинамических характеристик их адсорбции на графитированной термической саже. Обнаружена зависимость значений термодинамических функций S,N-производных алкилгидразинов от их молекулярной массы и стереохимических особенностей углеводородных радикалов. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом жидкостной хроматографии при исследовании взаимодействия S,N-производных 1,1-диметилгидразина с графитированным углеродным сорбентом Нуресcarb.

DOI: 10.1134/S0023291219030108

ВВЕДЕНИЕ

Производные гидразина широко используются в тонком органическом синтезе, при производстве лекарственных средств и полупроводников, являются компонентом ракетных топлив, образуются при разложении ядохимикатов и регуляторов роста растений. Среди гидразинов особое место занимает 1,1-диметилгидразин, или несимметричный диметилгидразин (НДМГ), — чрезвычайно токсичное физиологически активное соединение, которое характеризуется крайней неустойчивостью на воздухе и быстрым превращением в многочисленные более или менее токсичные соединения [1, 2].

В настоящее время задача идентификации НДМГ, а также продуктов его трансформации в объектах окружающей среды является весьма актуальной, так как существующие физико-химические методы анализа гидразинов имеют ряд недостатков — низкую чувствительность и селективность, необходимость долгой и трудоемкой пробоподготовки [3, 4]. Современная жидкостная хроматография является одним из наиболее высокочувствительных и селективных методов анализа гидразинов и НДМГ в природных объектах [5]. Среди различных вариантов анализа гидразинов особо выделяется вариант реакционной жидкостной хроматографии — обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматогра-

фия (ОФ ВЭЖХ) с предварительной дериватизацией аналита. Цель дериватизации состоит в повышении фактора удерживания гидразинов, эффективности и селективности разделения их смесей путем превращения полярных соединений в гидрофобные производные (дериваты). В качестве дериватизатора для НДМГ чаще всего применяют ароматические альдегиды, ацетон, пентафторбензоилхлорид и другие соединения [6]. Для повышения чувствительности методов определения аминсоединений и гидразинов предложено использовать соединения с изотиоцианатной группой [7, 8]. Преимуществом дериватизации гидразинов с помощью изотиоцианатов по сравнению с другими типами дериватирующих реагентов является отсутствие элиминирования воды или галогеноводородов, осложняющих последующее проведение хроматографического анализа [3–7].

Целью работы являлось теоретическое и экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) изотиоцианатных производных алкилгидразинов на углеродных сорбентах для создания физико-химических основ количественного анализа микропримеси НДМГ в объектах окружающей среды. Для проведения теоретических расчетов ТХА будут использованы различные варианты молекулярно-статистического метода, основанного на полуэмпи-

рической молекулярно-статистической теории адсорбции, разработанной Киселевым и Пошкусом [9]. Этот метод позволяет предсказать ТХА ряда химических веществ на однородной поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Экспериментальные исследования будут выполнены методом ВЭЖХ с неподвижными фазами на основе пористого графитированного углерода (ПГУ) – сорбента, поверхность которого образована кристаллическими слоями графита и является однородной в химическом и фазовом отношении [10]. Этот углеродный сорбент сочетает в себе свойства сорбентов как для обращенно-фазовой, так и нормально-фазовой ВЭЖХ. Он характеризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного строения молекул адсорбатов, что значительно увеличивает диапазон его селективности в отношении представителей различных классов органических соединений [10–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1,1-диметилгидразин (ГОСТ В 17803-72, Нефтеоргсинтез, РФ), который был дополнительно перегнан над гидроксидом натрия перед использованием. Чистые S,N-дериваты алкилгидразинов (4-R-1,1-R¹,R²-тиосемикарбазиды) были получены по методике [8] путем добавления 75 мкл свежеперегнанного НДМГ к раствору 150 мкл изотиоцианата в 10 мл дихлорметана. Смесь выдерживали 1 ч при 20°C без доступа воздуха до завершения реакции. Использовались реагенты 99%-ной чистоты от фирмы Aldrich (США): этилизотиоцианат, алилизотиоцианат, фенилизотиоцианат, 2,4-толуиленидиозотиоцианат, метилгидразин, 1,1-метилэтилгидразин, дихлорметан.

Сорбентом служил ПГУ, упакованный в колонку Hupercarb (Thermo Scientific, США), с размером зерна 5 мкм, диаметром пор 250 Å и объемом пор 0.7 м²/г. Удельная поверхность сорбента, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, составляла 120 м²/г (расчет по методу БЭТ).

Анализ S,N-производных гидразинов проводили с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1200 (Agilent, США), оснащенного диодно-матричным УФ-детектором Agilent G1315B. Для хроматографического разделения смесей применяли колонку Hupercarb размером 2.1 × 100 мм, заполненную ПГУ. Режим разделения смесей – изократический, элюент – раствор метанола в воде (50 об. %), скорость потока элюента – 0.5 мл/мин.

Молекулярно-статистические расчеты констант Генри и ТХА на идеальном графитоподобном сорбенте проводили в двух вариантах посредством вычисления конфигурационных интегралов

в адсорбированном и свободном состояниях. Потенциальная функция Φ межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом представляется в виде суммы атом-атомных потенциалов (ААП) межмолекулярного взаимодействия атомов С, Н, N и S в молекулах S,N-производных алкилгидразинов с атомами С базисной грани ГТС. В первом варианте молекулярно-статистического расчета (метод 1) молекула адсорбата рассматривается как жесткая структура, имеющая фиксированную геометрию. Для расчета параметров ААП используют потенциал в форме Бакингема–Корнера [9, 14]. Этот метод хорошо известен и широко применяется [9, 14–16]. При расчетах ТХА использовали программу, разработанную авторами [15]; значения поляризуемости α атомов N и S были получены из экспериментальных данных по молекулярной рефракции молекул первичных аминов, карбоновых кислот и тиолов [17]; величины диамагнитной восприимчивости χ атомов N, O и S взяты из справочника [18], а геометрические параметры рассматриваемых молекул получены из электронографических данных или на основании закономерностей изменения длин связей и углов для соединений этих классов [16, 19].

Молекулярно-статистический расчет ТХА во втором варианте (метод 2) выполнялся в приближении нежестких молекул, т.е. молекул, способных изменять конформацию при взаимодействии с поверхностью ГТС. Для расчета параметров ААП взаимодействия адсорбат–адсорбент использовали потенциал Леннард-Джонса [20, 21]; параметры для атомов адсорбата были взяты из работы [22]. Для каждого типа атомов молекулы деривата минимум потенциальной энергии принимался равным $\epsilon = \sqrt{\epsilon_{\text{атом}} \epsilon_{\text{С,графит}}}$, а равновесное расстояние r равным сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Для атомов углерода на поверхности ГТС, по данным [20], $\epsilon = 0.295$ кДж/моль, $r = 1.908$ Å.

Внутреннюю энергию рассчитывали в приближении, обычном для молекулярно-статистического метода: поверхность предполагалась плоской, однородной и равномерно заполненной атомами графита. Потенциал взаимодействия адсорбат–адсорбент рассчитывался в форме потенциала Леннард-Джонса, аналитически проинтегрированного по бесконечной двумерной поверхности:

$$\Phi = \vartheta \pi \sum_{i=0}^{i=N} \frac{1}{2d^4} A_i \xi \left(\frac{z_i}{d}, 4 \right) - \frac{1}{2d^4} B_i \xi \left(\frac{z_i}{d}, 10 \right),$$

где d – расстояние между слоями графита, N – количество атомов в молекуле, ϑ – плотность расположения атомов углерода на поверхности, A_i , B_i – параметры взаимодействия для i -ого атома, z_i – расстояние i -ого атома от плоскости графита.

Константа Генри K_1 для каждой конформации записывалась в виде

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2kT}{\Phi_z''} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \sin\Theta d\Theta d\Psi.$$

Здесь Φ – энергия взаимодействия адсорбат–адсорбент, Θ , Ψ – углы Эйлера вращения молекулы по отношению к поверхности адсорбента, T – температура. Для молекулы с n углами внутреннего вращения это выражение запишется в виде

$$K_1 = \frac{\frac{1}{4\pi} \int_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n} \iint \left(\frac{2kT}{\Phi_z''} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Phi + \Phi_{\text{int}}}{kT}\right) \sin\Theta d\Theta d\Psi d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n}{\int_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n} \exp\left(-\frac{\Phi_{\text{int}}}{kT}\right) d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n},$$

где α_i – i -ый угол вращения, а Φ_{int} – внутренняя энергия данной конформации.

Перебор конформаций выполнялся посредством алгоритма Метрополиса [20]. Произвольные шаги включали в себя поворот молекулы вокруг произвольной связи, перемещение произвольного атома (до 0.1 Å) и изменение длины произвольной связи (до 0.1 Å) с вероятностями 0.25, 0.5 и 0.25 соответственно. Вращению подвергались все одинарные связи кроме связей N–H и C–H.

Интегрирование по углам Эйлера внутреннего вращения и координатам относительно центра масс молекулы выполнялось методом Монте-Карло с равномерным распределением значений переменных от $-\pi$ до π . Таким образом, константа Генри записывалась как

$$K_1 = \frac{1}{N_{\text{step}}} \sum \left[\left(\frac{2kT}{\Phi_z''} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \right].$$

Здесь N_{step} – количество шагов алгоритма Монте-Карло. При этом углы Эйлера вращения молекулы как целого распределены равномерно, а внутренние переменные распределены термодинамически посредством алгоритма Метрополиса.

Внутренняя энергия конформаций, необходимая для применения алгоритма Метрополиса, рассчитывалась с использованием параметров взаимодействий MMFF94 [23] и соответствующих правил. Все расчеты выполняли при помощи собственного программного обеспечения и собственной имплементации MMFF94, которая была предварительно протестирована с помощью тестового набора MMFF94 Validation Suite [24]. Для каждой молекулы выполнялось 10^6 шагов алгоритма Метрополиса; изменения результата при дальнейшем увеличении числа шагов составляли не более 0.05 в единицах логарифма константы Генри адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена схема дериватизации алкилгидразинов **2** избытком изотиоцианатов **1**, которая приводит к образованию 4-R-1,1-R¹,R²-тиосемикарбазидов (**3а–3ж**). Данная реакция протекает до конца, а ее продукты относительно стабильны [6]. Соединения **3а–3в** являются S,N-дериватами НДМГ, в которых заместитель R в положении N-4 представлен этильным, аллильным или фенильным радикалом – Et, All и Ph соответственно. Соединения **3г** и **3е** являются S,N-дериватами метилгидразина с аллильным и фенильным заместителем в положении N-4, а соединения **3д** и **3ж** – S,N-дериватами 1,1-метилэтилгидразина с аллильным и фенильным заместителем в положении N-4.

Отметим, что по данным [6–8], алкильные заместители в изотиоцианатах обеспечивают их более высокую летучесть по сравнению с ароматическими аналогами.

Важным методом оценки хроматографического поведения веществ является молекулярно-статистический расчет ТХА. Ранее было показано, что этот метод, разработанный для газовой хроматографии и не учитывающий взаимодействие элюента с сорбентом и сорбатом, можно использовать для предварительной оценки удерживания аналитов на углеродных сорбентах в условиях ВЭЖХ [13, 14]. Хроматографические колонки на основе ПГУ обладают характеристиками удерживания и селективности, отличными от аналогичных характеристик колонок на основе гидрофобизованного силикагеля и полимерных фаз [10]. Это затрудняет идентификацию соединений, основанную на известных закономерностях удерживания веществ на неполярных сорбентах [15]. Молекулярно-статистические расчеты упрощают планирование эксперимента, позволяют оценить возможность разделения компонентов смеси.

В табл. 1 приведены результаты расчетов ТХА S,N-производных алкилгидразинов на однород-

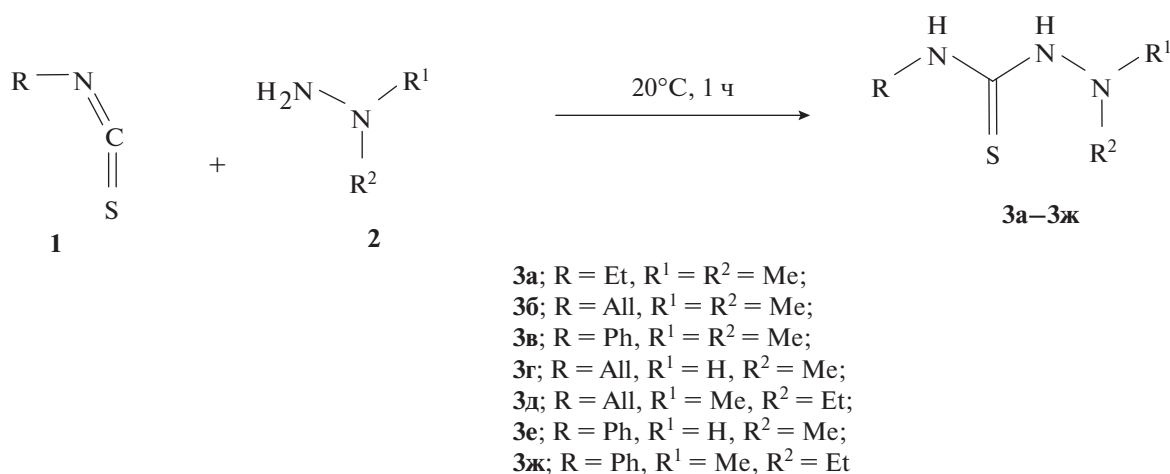


Рис. 1. Схема получения S,N-derivатов НДМГ (**3а–3в**) и других алкилгидразинов (**3г–3ж**) с помощью изотиоцианатов.

ной поверхности идеального графитоподобного сорбента при температуре 298 К. Расчет параметров ААП межмолекулярного взаимодействия был выполнен методом 1 для жестких молекул адсорбата и методом 2 для нежестких молекул с учетом внутреннего вращения.

Приведенные в табл. 1 значения энергии Гиббса, рассчитанные с учетом внутреннего вращения (2), почти для всех веществ несколько меньше, чем при расчетах по методу 1. Это связано с тем, что в методах 1 и 2 используются разные параметры ААП из-за особенностей программного обеспечения. Это отличие не представляется существенным, т.к. данные величины ТХА используются лишь для качественного предсказания возможности разделения аналитов и порядка их элюирования. Однако при расчете по методу 2 значения ТХА для соединений **3а**, **3б**, **3г**, **3д** оказываются сильно переоцененными по сравнению со значениями ТХА для соединений **3в**, **3е**, **3ж**, содержащих фенильную группу.

Сравнение значений ΔG° , ΔH° и ΔS° для S,N-производных алкилгидразинов, приведенных в табл. 1, позволяет установить, что по мере увеличения молекулярной массы соединений значения ТХА увеличиваются. Например, для S,N-derivатов НДМГ **3а**, **3б** и **3в** заместитель R в положении N-4 (рис. 1) увеличивается от C₂H₅ до C₃H₅ и C₆H₅. Соединения с фенильным радикалом (**3в**, **3е–3ж**) адсорбируются достаточно сильно, даже если заместитель R¹ представлен только атомом водорода. Однако важна и стереохимия заместителя; так, разветвленное производное **3д** (4-аллил-1,1-метилэтилтиосемикарбазид) взаимодействует с углеродным сорбентом сильнее, чем имеющее ту же молекулярную массу, но менее разветвленное производное **3в** (4-фенил-1,1-димилтиосемикарбазид).

Известно, что в состоянии *sp*²-гибридизации в аллильном и фенильном радикалах атом углерода и связанные с ним заместители лежат в одной плоскости, тогда как алкильный радикал (*sp*³-ги-

Таблица 1. Расчетные значения термодинамических характеристик адсорбции S,N-производных алкилгидразинов при 298 К на однородной графитоподобной поверхности ГТС, полученные без учета (1) и с учетом внутреннего вращения (2)

Термодинамические функции	S,N-производные алкилгидразинов*						
	3а	3б	3в	3г	3д	3е	3ж
– ΔH° , кДж/моль (1)	72.7	78.9	85.5	78.0	93.3	85.2	97.2
– ΔH° , кДж/моль (2)	54.1	57.7	84.7	63.3	63.3	90.5	90.4
– ΔS° , (Дж моль)/К (1)	129.4	131.2	135.0	134.1	144.4	136.9	140.9
– ΔS° , (Дж моль)/К (2)	115.2	117.9	136.0	122.7	122.2	139.2	142.1
– ΔG° , кДж/моль (1)	34.2	39.8	45.3	38.0	50.3	44.3	55.2
– ΔG° , кДж/моль (2)	19.8	22.6	44.1	26.7	26.9	49.0	48.0

*Данные приведены в соответствии с обозначениями этих производных на рис. 1.

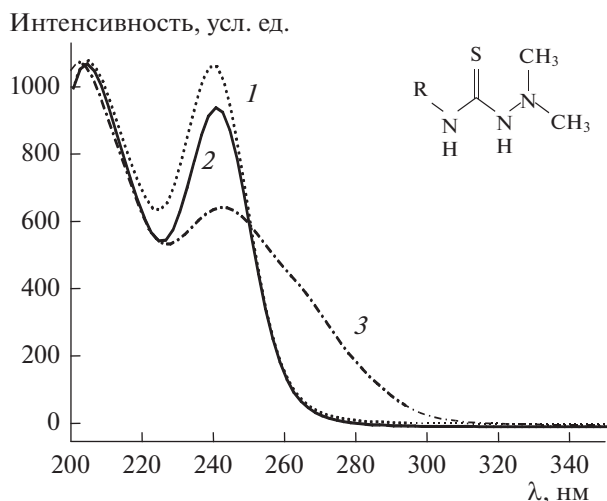


Рис. 2. УФ-спектры поглощения дериватов НДМГ: 1 – 4-этил-1,1-диметилтиосемикарбазид **3а**, 2 – 4-аллил-1,1-диметилтиосемикарбазид **3б**, 3 – 4-фенил-1,1-диметилтиосемикарбазид **3в**.

бридизация) имеет “трехмерное” строение. Различие в стереохимии заместителей S,N-производных НДМГ должно сказаться на способности соединений **3а**, **3б** и **3в** вплотную подходить к поверхности углеродного сорбента, что при прочих равных условиях энергетически более выгодно.

Исследования хроматографического поведения S,N-дериватов НДМГ в условиях ВЭЖХ проводили, как сказано выше, на сорбенте ПГУ, упакованном в колонку Нурегcarb. В УФ-спектрах S,N-дериватов НДМГ (рис. 2) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 240–250 нм, которая использовалась для определения целевых компонентов на хроматограмме. Максимумы поглощения дериватов в этой области сдвинуты относительно поглощения реагента-дериватизатора в длинноволновую область [5], поэтому даже большой избыток реагента не мешает определению целевых компонентов.

Как видно на рис. 3, наблюдается увеличение логарифма коэффициента удерживания k' S,N-дериватов НДМГ на ПГУ при увеличении числа атомов углерода n_C в заместителе R от 3 до 6. То есть усиление удерживания S,N-производных НДМГ на ПГУ происходит в последовательности, предсказанной теоретически: **3а** → **3б** → **3в**. Наблюдаемая на рис. 3 линейная зависимость может быть описана уравнением $y = 0.6178x - 1.2832$ с высокой степенью корреляции, $r^2 = 0.9996$.

На рис. 4, приведена корреляционная зависимость логарифма коэффициента удерживания $\ln k'$ дериватов НДМГ от константы Генри $\ln K_1$ адсорбции из газовой фазы, рассчитанной молекулярно-статистическим методом в вариантах 1 и 2. Наблюдаемые линейные зависимости могут быть

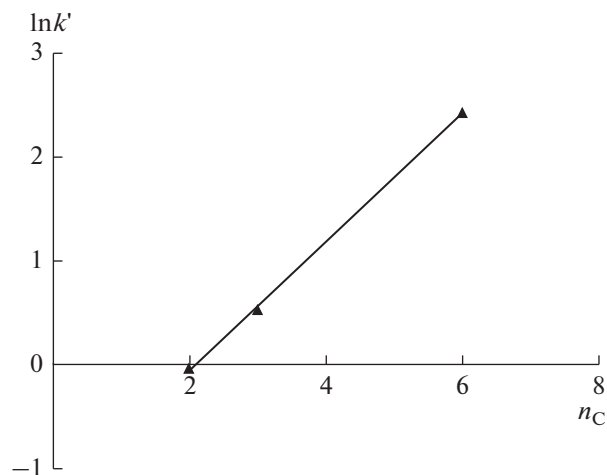


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента удерживания $\ln k'$ (ВЭЖХ, ПГУ) S,N-дериватов НДМГ (**3а–3в**) от числа атомов углерода n_C в них.

описаны следующими уравнениями: $y = -0.2213x - 7.8187$ с коэффициентом детерминации $r^2 = 0.9095$ (вариант расчета 1 без учета внутреннего вращения) и $y = -0.0958x - 1.7844$ с коэффициентом детерминации $r^2 = 0.9861$ (вариант расчета 2 с учетом внутреннего вращения молекулы). Данные зависимости позволяют найти экспериментальные значения $\ln k'$ по числу атомов углерода и рассчитанной константе Генри адсорбции $\ln K_1$.

Как отмечается в [6], основной вклад в удерживание на ПГУ вносят неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбатов с плоской поверхностью графита. Вместе с тем, имеются сведения о реализации на поверхности ПГУ дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий молекул адсорбатов с базисной гранью графита [6]. В силу этого поверхность ПГУ харак-

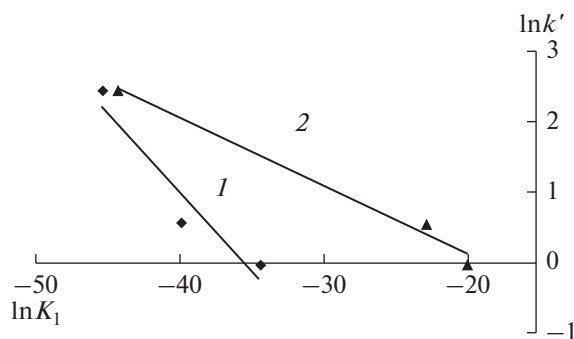


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента удерживания $\ln k'$ (ВЭЖХ, ПГУ) дериватов НДМГ от константы Генри $\ln K_1$ адсорбции из газовой фазы, рассчитанных без учета внутреннего вращения (1) и с его учетом (2).

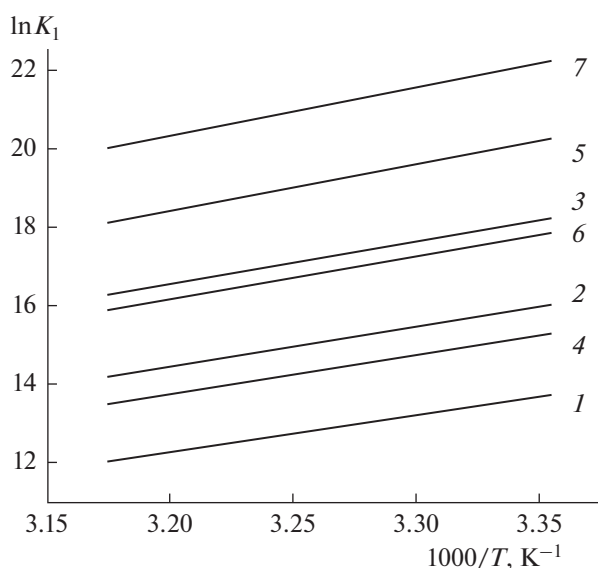


Рис. 5. Зависимости теоретически рассчитанных значений $\ln K_1$ от обратной температуры для адсорбции S,N-derivатов НДМГ на ГТС из газовой фазы: 1 – 3а, 2 – 3б, 3 – 3в, 4 – 3г, 5 – 3д, 6 – 3е, 7 – 3ж.

теризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного строения молекул S,N-derivатов НДМГ с различной стереохимией. Кроме того, аллильный и фенильный заместители влияют на распределение электронной плотности в молекуле в гораздо большей степени, чем этильный заместитель.

Таким образом, установлено, что хроматографическое удерживание S,N-производных НДМГ на углеродных сорбентах зависит от их молекулярной массы и стереохимических особенностей.

На рис. 5 и 6 приведены теоретически рассчитанные и экспериментально полученные методом ВЭЖХ температурные зависимости значений константы Генри и их коэффициента удерживания адсорбции различных derivатов НДМГ на углеродных сорбентах. Видно, что для

Таблица 2. Экспериментально определенные значения ТХА S,N-derivатов НДМГ на сорбенте ПГУ колонки Нурсарб

Дериват НДМГ	ТХА		
	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ/R + \ln \phi^*$	$V \times 10^3, K^{-1}$
3а	13.3	5.5	21
3б	14.5	5.4	23
3в	16.0	4.1	26

* Неопределенность, связанная с тем, что производитель не указал свободный объем хроматографической колонки Нурсарб.

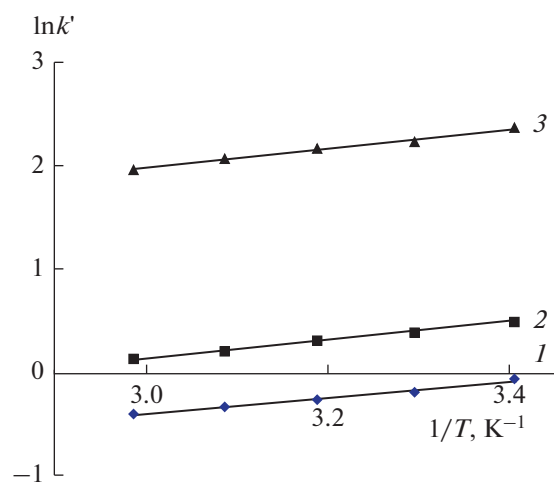


Рис. 6. Зависимости экспериментально полученных значений $\ln k'$ от обратной температуры для адсорбции S,N-derivатов НДМГ на ПГУ: 1 – 3а, 2 – 3б, 3 – 3в.

всех соединений в широком температурном диапазоне, 298–318 К, эти зависимости линейны (для варианта ВЭЖХ коэффициент детерминации $r^2 = 0.9874–0.9993$). При повышении температуры удерживание соединений закономерно снижается, но изменения селективности процесса не наблюдается.

Ввиду значительных различий в значениях $\ln K_1$ смесь derivатов НДМГ (3а–3ж), как предсказывают расчеты, может быть разделена на углеродном сорбенте во всем исследованном диапазоне температуры. Это было подтверждено экспериментально (рис. 6, 7).

В табл. 2 приведены экспериментально определенные значения ТХА S,N-derivатов НДМГ на сорбенте ПГУ. Для оценки влияния температуры на удерживание derivатов НДМГ 3а–3в в условиях ВЭЖХ был использован температурный коэффициент $V = [(k'_1 - k'_2) - 1]/(T_2 - T_1)$, позволяющий определить изменение коэффициента емкости при изменении температуры на 1 К. Минимальное влияние температура оказывает на удерживание 4-этил-1,1-диметилтиосемикарбазида 3а на колонке Нурсарб с ПГУ, максимальное – на удерживание 4-фенил-1,1-диметилтиосемикарбазида 3в. В первом случае воспроизводимость времен удерживания будет наилучшей, что важно для качественного анализа образца.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что вычисленные для адсорбции из газовой фазы значения теплот адсорбции derivатов НДМГ в 8–10 раз превышают экспериментально определенные значения их теплот адсорбции на сорбенте ПГУ в условиях ВЭЖХ. Необходимо отметить, что значения ТХА, полученные

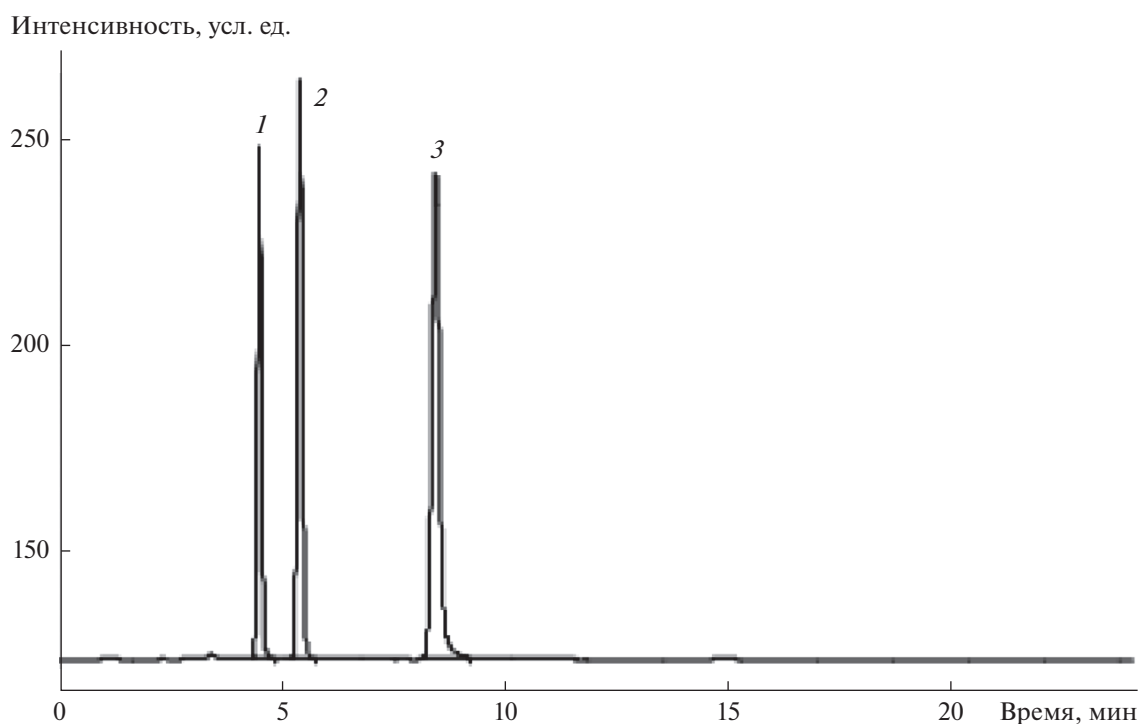


Рис. 7. Хроматограмма разделения смеси S,N-производных НДМГ на колонке Нурсcarb с ПГУ (элюент: водный раствор метанола, 50 об. %): 1 — 3а, 2 — 3б, 3 — 3в.

молекулярно-статистическим методом, при температуре 298 К являются лишь условными характеристиками применительно к методу ВЭЖХ. В газовой фазе, рассматриваемой в молекулярно-статистическом методе, учитываются только взаимодействия сорбат–сорбент и внутримолекулярные взаимодействия. Молекулярно-статистический метод позволяет дать качественную оценку возможности разделения данных соединений на углеродном сорбенте и предсказать порядок их элюирования. Однако он не учитывает влияния элюента на адсорбцию в условиях ВЭЖХ, когда наблюдается конкуренция между взаимодействиями сорбата с сорбентом и элюента с сорбатом и сорбентом. Поэтому теоретически рассчитанные значения ТХА количественно не связаны с характеристиками удерживания в условиях жидкостной хроматографии, однако в некоторых случаях это обстоятельство (наличие элюента) может не влиять на качественные закономерности, установленные для гомологических рядов соединений одного класса [13, 14, 19, 21].

Для выявления причины наблюдаемого различия в значениях ТХА, полученных теоретически и экспериментально, была рассчитана зависимость логарифма константы Генри от углов внутреннего вращения исходно выбранной конформации S,N-производного НДМГ 3а (метод 1). Варьирование углов внутреннего вращения 4-этил-1,1-диметилтиосемикарбазида приводит к изменению $\ln K_1$ в

диапазоне 12–19 единиц (мкм). С одной стороны, такое изменение весьма существенно при определении структуры молекулы, а с другой стороны, этих изменений недостаточно для объяснения значительного различия в значениях теплот адсорбции производного НДМГ, полученных экспериментально и рассчитанных теоретически. В варианте жидкостной хроматографии на сорбенте ПГУ возможно неплоское расположение молекул производного на поверхности твердой фазы за счет его взаимодействия с элюентом. В связи с этим можно утверждать, что для молекул, не содержащих бензольного кольца, влияние внутреннего вращения не очень велико. Наиболее существенный вклад в величину адсорбции на углеродной поверхности вносит не конформация молекулы, а ее ориентация как целого относительно поверхности, а наблюдаемое расхождение результатов расчетов связано только с выбором различных параметров ААП при использовании программного обеспечения.

В то же время для молекул, содержащих в своем составе бензольное кольцо, наблюдается значительно меньшее различие в значениях ТХА, рассчитанных методами 1 и 2. Это свидетельствует о том, что вблизи плоской поверхности сорбента стабилизируются конформации с меньшим углом между бензольным кольцом и плоским фрагментом, образуемым атомом серы и двумя атомами азота, соединенными с одним и тем же

атомом углерода. Равновесный угол в газовой фазе может существенно отличаться от такового вблизи поверхности, так как чем ближе расположение плоских фрагментов молекулы к копланарному, тем сильнее потенциальная энергия взаимодействия сорбат–сорбент.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия S,N-derivатов различных алкилгидразинов позволили дать адекватную оценку возможности использования углеродных сорбентов для анализа, идентификации и разделения алкилгидразинов. Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции S,N-derivатов алкилгидразинов на модельном углеродном сорбенте, проведенные методами 1 и 2, удовлетворительно предсказали хроматографическое поведение дериватов в реальных условиях ВЭЖХ. Таким образом, созданы физико-химические основы методики идентификации и количественного анализа микропримеси токсичного НДМГ в объектах окружающей среды в виде его изотиоцианатных производных в условиях жидкостной хроматографии с углеродными сорбентами.

ВЫВОДЫ

Синтезированы S,N-производные алкилгидразинов, в том числе 1,1-диметилгидразина, для количественного анализа микропримесей гидразинов в объектах окружающей среды.

Молекулярно-статистическим методом рассчитаны значения термодинамических характеристик их адсорбции на графитированной термической саже. Обнаружена зависимость значений термодинамических функций S,N-производных алкилгидразинов от их молекулярной массы и стереохимических особенностей углеводородных радикалов. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом ВЭЖХ при исследовании взаимодействия S,N-производных НДМГ с пористым графитированным углеродом колонки Nupercarb.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt W.E.* Hydrazine and Its Derivatives. 2nd Ed. New York: Wiley, 2001.
2. *Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 102.
3. *Смоленков А.Д., Родин И.А., Шнигун О.А.* // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. С. 133.
4. *Brinkman G.H.W., Dijk A.G., Wagenaar R.* // J. Chromatogr. A. 1996. V. 723. P. 355.
5. *Smolenkov A.D., Shpigun O.K.* // Talanta. 2012. V. 102. P. 93.
6. *Blau K., Halket J.M.* Handbook of Derivatives for Chromatography. Chichester: Wiley, 1993.
7. *Савельев Ю.В., Храновский В.А., Веселов В.Я., Греков А.П., Савельева О.А.* // Журн. орг. химии. 2003. Т. 39. С. 105.
8. *Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 517.
9. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
10. *West C., Elfakir C., Lafosse M.* // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 3201.
11. *Pereira L.* // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2008. V. 31 P. 1687.
12. *Милушкин А.Л., Лактюшина А.А., Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. С. 56.
13. *Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Colloids Surf. A. 2011. V. 383. P. 73.
14. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
15. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Афреймович А.Я.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 2553.
16. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788.
17. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
18. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. СПб.: Специальная литература. 1999.
19. *Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. С. 681.
20. *Матюшин Д.Д., Буряк А.К.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. С. 204.
21. *Матюшин Д.Д., Буряк А.К.* // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 73. (в печати).
22. *Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1157.
23. *Halgren T.A.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 490.
24. <http://www.ccl.net/ccca/data/MMFF94>.