

УДК 544.723.2+543.544.5

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДсорбЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ ОКТАДЕЦИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2019 г. Б. Р. Сайфутдинов<sup>1,2, \*</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: sayf\_br@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2019 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 30.06.2019 г.

Изучена термодинамика адсорбции ряда замещенных 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на химически модифицированных кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> из водно-ацетонитрильных растворов с объемной долей ацетонитрила от 0.35 до 0.90 при температуре от 313.15 до 333.15 К. Установлены зависимости термодинамических характеристик адсорбции этих соединений на кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> от состава раствора. В случае Discovery C<sub>18</sub> характер зависимостей различных термодинамических характеристик адсорбции от состава жидкой фазы подобен характеру аналогичных зависимостей, наблюдаемых для ранее исследованного модифицированного кремнезема Ascentis®Phenyl. Наблюдается также сходство характеров зависимостей термодинамических характеристик адсорбции на адсорбенте Luna C<sub>18</sub> и ранее исследованном модифицированном кремнеземе Диасфер-110-C<sub>18</sub>. Механизм жидкофазной адсорбции 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на Luna C<sub>18</sub> изменяется, так же как и на Диасфер-110-C<sub>18</sub>, в области концентраций ацетонитрила 0.60–0.75 об. доли. Адсорбция исследованных гетероциклов на Luna C<sub>18</sub> из сред с объемной долей ацетонитрила более 0.75 происходит на динамически модифицированной ацетонитрилом поверхности без прямого взаимодействия с привитым слоем химически модифицированного кремнезема. В то же время механизм их адсорбции на Discovery C<sub>18</sub> остается неизменным по мере увеличения концентрации ацетонитрила в жидкой фазе.

DOI: 10.1134/S002329121906017X

### ВВЕДЕНИЕ

Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ), в которой распределение адсорбата происходит, как правило, между фазами водно-органического растворителя и химически модифицированного кремнезема (ХМК), в настоящее время является наиболее мощным и распространенным наряду с газовой хроматографией методом разделения органических соединений [1]. Для установления особенностей механизмов адсорбционного связывания в растворах молекул сложных многофункциональных органических соединений с поверхностью ХМК и оптимизации условий их разделения методом ОФ ВЭЖХ важно знать зависимость термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) от состава жидкой фазы [2].

Ранее [3, 4] нами исследована термодинамика адсорбции ряда 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из водно-органических растворов на ХМК с привитыми октадецильными группами Диасфер-110-C<sub>18</sub> [5] и привитыми фенилбутильными группами Ascentis®Phenyl [6]. Установлены зависимости стандартных дифференциальных молярных изменений энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при адсорбции исследованных соединений от состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O. В случае обоих ХМК установлено, что зависимости среда – свойство для энергии Гиббса имеют монотонный характер, в то время как для энтальпии и энтропии наблюдаются немонотонные зависимости среда – свойство, для которых характерно наличие экстремумов или точек перегиба. Если в случае адсорбента Ascentis®Phenyl зависимости ТХА от состава жидкой фазы изучены детально с использованием три-

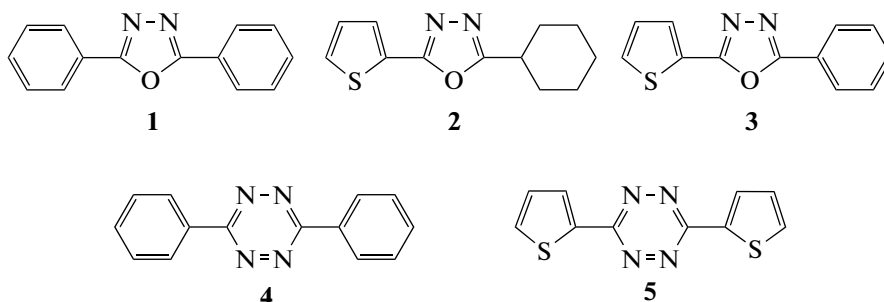


Рис. 1. Структурные формулы исследованных ароматических гетероциклических соединений 1–5.

надцати растворов MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава [4], то в случае кремнезема с привитыми октадецильными группами Диасфер-110-С<sub>18</sub> зависимости ТХА от состава жидкой фазы исследованы недостаточно с использованием всего пяти растворов MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава [3]. В связи с этим актуальным является детальное установление зависимости ТХА исследованных гетероциклических соединений на ХМК с привитыми октадецильными группами от состава жидкой фазы с использованием большего числа составов раствора MeCN–H<sub>2</sub>O.

Цель работы – установление зависимости термодинамических характеристик жидкофазной адсорбции ряда 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на химически модифицированных кремнеземах Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> от состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамику жидкофазной адсорбции ароматических гетероциклов изучали в динамических условиях на жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series, укомплектованном детектором на диодной матрице, дегазатором подвижной фазы и краном-дозатором Rheodyne с петлей на 20 мкл.

В качестве адсорбатов использовали 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (вещество **1**), 2-(тиенил-2)-5-циклогексил-1,3,4-оксадиазол (**2**), 2-(тиенил-2)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (**3**), 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин (**4**) и 3,6-ди(тиенил-2)-1,2,4,5-тетразин (**5**) (см. рис. 1). Строение этих соединений подтверждено данными масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии, а их чистота доказана хроматографически.

Адсорбенты – коммерческие ХМК с привитыми октадецильными группами Luna C<sub>18</sub> (Phenomenex, США) и Discovery C<sub>18</sub> (Supelco Analytical, США), различающиеся природой групп, использованных для дополнительного модифицирования остаточных силанольных групп (эндкеппинга). Так, октадецилсиликагель Luna C<sub>18</sub>, по данным производителя, характеризуется повышенной

гидрофобностью, что свидетельствует о неполярном эндкеппинге [7]. В то же время ХМК Discovery C<sub>18</sub> менее гидрофобен по сравнению с другими октадецилсиликагелями [8]. В эксперименте использовали адсорбенты, упакованные в коммерческие стальные хроматографические колонки с размерами 150 мм × 2.0 мм и 250 мм × 4.6 мм соответственно. Исследованные адсорбенты имели следующие характеристики: размер частиц – 3 и 5 мкм, удельная поверхность – 400 и 200 м<sup>2</sup>/г, размер пор – 100 и 180 Å, содержание углерода – 17.5 и 12% соответственно [7, 8].

Хроматографические эксперименты выполняли в изократическом режиме, используя подвижные фазы MeCN–H<sub>2</sub>O с объемной долей MeCN Ф от 0.35 до 0.90 с шагом 0.05 при адсорбции на колонке Discovery C<sub>18</sub> и от 0.40 до 0.90 с шагом 0.05 при адсорбции на колонке Luna C<sub>18</sub>. Объемная скорость потока бинарного растворителя составляла 500 мкл/мин. При изменении концентрации MeCN в подвижной фазе колонку промывали соответствующим растворителем в течение 1.0–1.5 ч для достижения системой равновесия. Использовали MeCN квалификации “HPLC-grade” (Panreac, Испания) и деионизированную H<sub>2</sub>O.

Пробы растворов гетероциклов концентрации 10<sup>−4</sup> моль/л в соответствующем бинарном растворителе объемом 20 мкл вводили в поток этого растворителя с помощью инжектора Rheodyne. В результате концентрация адсорбатов в объемном растворе не превышала 3.3 мкмоль/л, что позволяло изучать их адсорбцию в области предельно малых (не более 5 нмоль/м<sup>2</sup>) заполнений поверхности адсорбента (область Генри). Косвенным подтверждением близости условий эксперимента к области Генри являлась наблюдаемая правильная гауссова форма пика [9].

Температуру колонки *T* варьировали в интервале от 313.15 до 333.15 К с шагом 10 К. Перед проведением динамической адсорбции гетероциклов колонку термостатировали в течение 30 мин. Для измерения времени их удерживания использовали хроматограммы, записанные при 254 нм для

**Таблица 1.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энергии Гиббса при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Discovery C<sub>18</sub> при 323.15 К

№	$\Phi$ , об. доля											
	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a G^\circ$ , кДж/моль											
1	10.4	9.1	8.0	7.2	6.4	5.7	5.2	4.7	4.3	4.0	3.7	3.5
2	10.8	9.6	8.5	7.6	6.8	6.1	5.5	5.0	4.6	4.2	3.9	3.7
3	9.6	8.4	7.5	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4	4.1	3.7	3.5	3.3
4	12.1	10.7	9.4	8.4	7.4	6.6	5.9	5.3	4.8	4.3	3.9	3.6
5	12.1	10.7	9.4	8.4	7.4	6.6	5.9	5.2	4.8	4.3	3.9	3.6

**Таблица 2.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энтальпии при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Discovery C<sub>18</sub> при 323.15 К

№	$\Phi$ , об. доля											
	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a H^\circ$ , кДж/моль											
1	12.9	11.4	9.8	9.0	8.4	7.4	6.9	6.4	6.5	6.3	5.7	4.8
2	10.8	9.6	8.5	8.1	8.3	7.2	6.8	6.3	6.9	6.6	6.1	5.5
3	12.1	10.5	9.2	8.5	8.4	7.1	6.5	5.9	6.1	5.6	5.2	4.4
4	19.3	17.0	14.9	13.2	12.4	10.6	9.6	8.7	8.5	7.2	6.6	5.2
5	19.4	17.0	14.9	13.1	12.4	10.9	9.6	8.6	8.4	7.3	6.3	5.2

1,3,4-оксадиазолов и при 313 нм – для 1,2,4,5-тетразинов. Мертвый объем, определенный по системному пику [10], составляет для колонки Discovery C<sub>18</sub> 1.651 мл, а для колонки Luna C<sub>18</sub> – 0.496 мл.

Методика расчета стандартных дифференциальных молярных изменений энергии Гиббса ( $\Delta_a G^\circ$ , кДж/моль), энтальпии ( $\Delta_a H^\circ$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta_a S^\circ$ , Дж/(моль К)) при адсорбции исследованных гетероциклов, а также стандартное

состояние и принятые допущения описаны в статье [4].

Расчитанные значения ТХА на ХМК Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> в режиме ОФ ВЭЖХ представлены в табл. 1–6.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в табл. 1, 4 данных следует, что адсорбционное равновесие для всех 1,3,4-ок-

**Таблица 3.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энтропии при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Discovery C<sub>18</sub> при 323.15 К

№	$\Phi$ , об. доля											
	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a S^\circ$ , Дж/(моль К)											
1	7.7	7.0	5.5	5.7	6.2	5.4	5.4	5.3	6.7	7.3	6.2	4.2
2	–0.1	0.1	0.2	1.6	4.8	3.4	3.9	4.2	7.0	7.2	6.8	5.5
3	7.7	6.5	5.5	5.6	7.6	5.5	5.0	4.5	6.4	5.8	5.2	3.3
4	22.3	19.6	16.9	14.9	15.6	12.5	11.3	10.7	11.5	9.1	8.3	5.1
5	22.5	19.5	17.0	14.6	15.5	13.2	11.3	10.3	11.2	9.3	7.5	5.1

**Таблица 4.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энергии Гиббса при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К

№	$\Phi$ , об. доля										
	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a G^\circ$ , кДж/моль										
1	11.5	10.1	9.0	7.9	6.9	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	0.8
2	12.0	10.6	9.5	8.5	7.5	6.6	5.7	4.9	3.9	3.0	2.1
3	10.8	9.4	8.3	7.3	6.3	5.2	4.0	3.1	2.1	0.9	-0.2
4	13.3	11.7	10.5	9.3	8.2	7.2	6.0	5.1	3.9	2.8	1.6
5	13.2	11.6	10.3	9.2	8.0	7.0	5.9	4.8	3.9	2.6	1.3

**Таблица 5.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энтальпии при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К

№	$\Phi$ , об. доля										
	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a H^\circ$ , кДж/моль										
1	14.9	12.6	12.2	12.1	12.2	12.1	14.2	14.9	17.8	24.8	31.0
2	12.7	11.1	10.7	10.9	11.3	12.2	12.4	14.7	17.1	17.1	25.7
3	14.4	13.0	12.0	12.0	12.3	14.1	16.2	17.8	20.5	26.7	47.0
4	20.4	17.7	15.5	15.7	14.7	15.0	15.3	16.6	18.6	19.3	28.3
5	21.4	20.5	16.7	16.4	16.3	16.3	15.6	13.8	19.8	19.9	26.7

сациазолов и 1,2,4,5-тетразинов сдвинуто в сторону образования адсорбционных комплексов на поверхности обоих ХМК при адсорбции из растворов MeCN–H<sub>2</sub>O всех составов ( $\Delta_a G^\circ < 0$ ). Кроме того, адсорбция исследованных веществ носит экзотермический характер ( $\Delta_a H^\circ < 0$ ) (табл. 2, 5) и всегда сопровождается иммобилизацией молекул-адсорбатов, выражающейся в уменьшении вариантности системы ( $\Delta_a S^\circ < 0$ ) (табл. 3, 6). Вследствие экзотермического характера процесса

адсорбции сила адсорбционного связывания гетероциклов с обоими ХМК ослабевает с ростом температуры колонки (рис. 2).

Согласно данным табл. 1, 2 при адсорбции исследованных соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава на ХМК Discovery C<sub>18</sub> величины  $\Delta_a G^\circ$  и  $\Delta_a H^\circ$  по абсолютному значению уменьшаются при возрастании концентрации MeCN в объемном растворе. Величины  $\Delta_a S^\circ$  по абсолютной величине также практически монотонно

**Таблица 6.** Стандартные дифференциальные молярные изменения энтропии при адсорбции исследованных гетероциклических соединений из сред MeCN–H<sub>2</sub>O с разной объемной долей MeCN  $\Phi$  на адсорбенте Luna C<sub>18</sub> при 323.15 К

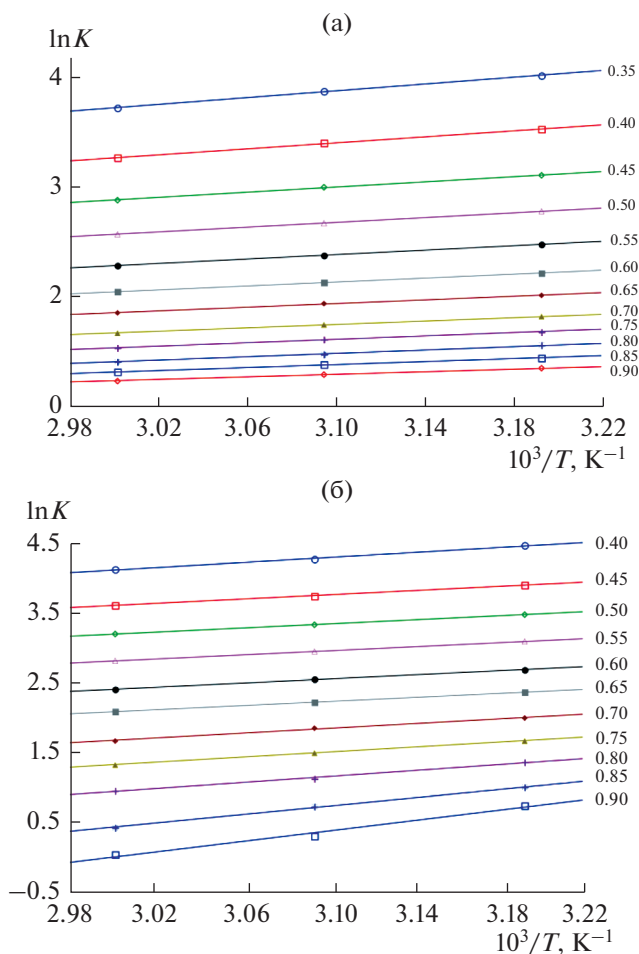
№	$\Phi$ , об. доля										
	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
	$-\Delta_a S^\circ$ , Дж/(моль К)										
1	10.5	7.9	10.0	13.0	16.7	19.1	28.6	33.8	45.6	70.8	93.1
2	1.9	1.5	3.8	7.6	11.7	17.3	20.9	30.5	40.7	43.7	72.9
3	11.1	11.2	11.4	14.5	18.8	27.7	37.6	45.6	57.1	79.9	147.2
4	21.9	18.4	15.6	19.6	20.2	24.1	28.7	35.7	45.3	51.2	83.0
5	25.3	27.5	19.8	22.5	25.8	28.9	30.0	27.5	49.4	53.6	78.8

уменьшаются по мере роста  $\Phi$  при адсорбции неполярных 1,2,4,5-тетразинов **4** и **5** и не монотонно, но в целом уменьшаются по модулю, с увеличением  $\Phi$  для полярных 1,3,4-оксадиазолов **1** и **3** с конформационно-жесткими заместителями. Зависимость  $\Delta_a S^\circ$  от состава объемного раствора для циклогексилсодержащего конформационно-гибкого 1,3,4-оксадиазола **2** имеет более сложный характер, отражающий сложную перестройку структуры привитого слоя ХМК при изменении состава среды MeCN–H<sub>2</sub>O [11] (табл. 3).

Для объяснения такого поведения величин ТХА гетероциклических соединений на ХМК при изменении состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O ранее нами предложена следующая физико-химическая модель жидкофазной адсорбции из водно-органических сред на гидрофобной твердой поверхности в условиях ОФ ВЭЖХ [3]. При переходе молекулы адсорбата из объемного раствора в поверхностный слой происходит разрушение сольватной оболочки молекулы адсорбата и, как следствие, высвобождение молекул MeCN в объемный раствор. С одной стороны, это требует определенных энергетических затрат, с другой – приводит к возникновению новых межмолекулярных контактов в среде растворителя, за счет чего может высвободиться энергия. Помимо этого, разрушение сольватной оболочки молекулы адсорбата сообщает адсорбционной системе дополнительное число степеней свободы и, тем самым, увеличивает ее вариантность в результате высвобождения молекул MeCN в объемный раствор.

Наряду с процессами в объемном растворе в силу конкурентного характера жидкофазной адсорбции на границе фаз происходит вытеснение молекул преадсорбированного MeCN, и молекулы адсорбата начинают взаимодействовать с поверхностью адсорбента. Первый процесс также требует энергетических затрат и сообщает адсорбционной системе дополнительное число степеней свободы. Второй процесс приводит к выделению энергии и уменьшению вариантности системы.

Все эти процессы вносят свой вклад в эффективные величины ТХА из растворов, такие как  $\Delta_a G^\circ$ ,  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$ . Поэтому увеличение содержания MeCN в подвижной фазе вызывает два следствия. Во-первых, возрастают энергетические затраты на разрушение сольватных оболочек и вытеснение преадсорбированного растворителя из поверхностного слоя. Во-вторых, сообщение адсорбционной системе большего числа дополнительных степеней свободы при высвобождении молекул MeCN в объемный раствор из сольватных оболочек и поверхностного слоя. Эти следствия, с одной стороны, уменьшают энергетический выигрыш за счет адсорбционного связывания молекулы адсорбата с поверхностью ХМК, с другой стороны, в определенной мере компенсируют уменьшение энтро-



**Рис. 2.** Зависимости логарифма константы распределения от обратной температуры при адсорбции гетероцикла **1** из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава на адсорбентах Discovery C<sub>18</sub> (а) и Luna C<sub>18</sub> (б). Цифры у кривых – значения объемной доли MeCN в растворителе MeCN–H<sub>2</sub>O.

пии адсорбционной системы за счет связывания молекулы адсорбата с поверхностью ХМК. В результате увеличение содержания MeCN в подвижной фазе вызывает в общем случае уменьшение абсолютных значений ТХА из растворов на ХМК. Некоторое увеличение величин  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  по модулю при больших содержаниях MeCN в растворе, ранее наблюдавшееся нами при адсорбции на ХМК Диасфер-110-С<sub>18</sub>, объясняется переходом к неконкурентной адсорбции из-за динамического модифицирования поверхности ХМК молекулами MeCN при его больших концентрациях в объемном растворе [3].

Характер зависимостей ТХА исследованных соединений на ХМК Discovery C<sub>18</sub> от состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O (табл. 1–3) близок к таковому для ранее исследованного силикагеля с привитыми фенилбутильными группами Ascentis®Phenyl

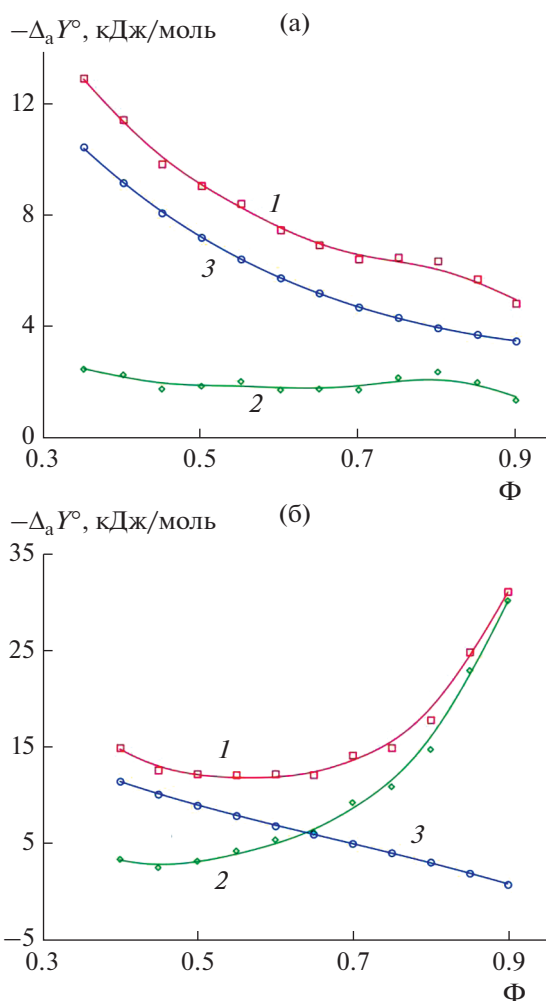


Рис. 3. Зависимости термодинамических характеристик адсорбции ( $-\Delta_a H^\circ$  (1),  $-\Delta_a S^\circ$  (2),  $-\Delta_a G^\circ$  (3)) гетероцикла **1** на адсорбентах Discovery  $C_{18}$  (а) и Luna  $C_{18}$  (б) от объемной доли MeCN в растворителе MeCN–H<sub>2</sub>O при 323.15 К.

[2, 4]. На рис. 3а представлены зависимости ТХА 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (адсорбат **1**) от объемной доли MeCN в жидкой фазе. Подобие типов зависимостей среда–свойство для ХМК Discovery  $C_{18}$  и Ascentis®Phenyl свидетельствует о слабой полярности рассматриваемого силикагеля, вероятно, за счет полярного эндкеппинга [8]. Адсорбция на Discovery  $C_{18}$  в целом полностью соответствует представлениям описанной выше физико-химической модели жидкофазной адсорбции на ХМК.

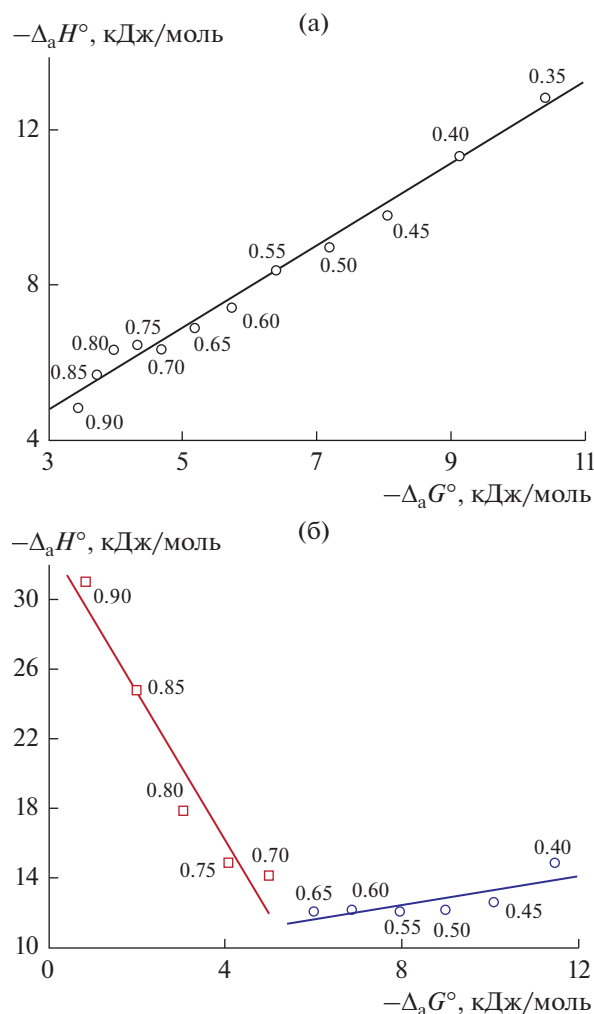
Абсолютные значения  $\Delta_a S^\circ$  неполярных 1,2,4,5-тетразинов на Discovery  $C_{18}$  достаточно высоки. Это вызвано сильными гидрофобными взаимодействиями, приводящими к выталкиванию неполярных молекул из ассоциированных сред MeCN–H<sub>2</sub>O на гидрофобную поверхность

ХМК (табл. 3) [12]. По мере роста  $\Phi$  сетка из октадецильных радикалов привитого слоя ХМК “раскрывается” [11], и адсорбаты иммобилизуются на поверхности уже не так сильно. При адсорбции на Discovery  $C_{18}$  практически нет различий в величинах  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  исследованных 1,2,4,5-тетразинов (табл. 2, 3). В итоге не удается разделить эти соединения на данном адсорбенте (табл. 1).

Другой тип зависимостей среда–свойство свойственен ТХА на ХМК Luna  $C_{18}$  (табл. 4–6). Абсолютные величины  $\Delta_a G^\circ$  на Luna  $C_{18}$ , так же как и на Discovery  $C_{18}$ , закономерно уменьшаются с увеличением доли MeCN в растворе (табл. 4). А вот зависимости среда–свойство для  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  имеют нетривиальный характер (табл. 5, 6). Если абсолютные величины  $\Delta_a H^\circ$  при адсорбции из обводненных растворов вначале слабо уменьшаются по мере возрастания концентрации MeCN в жидкой фазе, а потом сильно повышаются при адсорбции из обогащенных ацетонитрилом растворов (табл. 5), то величины  $\Delta_a S^\circ$  по модулю практически сразу возрастают с увеличением  $\Phi$  (табл. 6).

Представленные на рис. 3б зависимости ТХА 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола **1** на ХМК Luna  $C_{18}$  от объемной доли MeCN в жидкой фазе, свидетельствуют о том, что зависимость  $\Delta_a G^\circ$  от  $\Phi$  линейна, в то время как аналогичные зависимости  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  имеют более сложный характер. Несмотря на одновременное возрастание абсолютных значений  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  по мере роста  $\Phi$ , начиная с  $\Phi = 0.70$ , модуль  $\Delta_a G^\circ$  при этом закономерно уменьшается (рис. 3б). Причиной постоянного уменьшения абсолютного значения  $\Delta_a G^\circ$  с увеличением концентрации MeCN в жидкой фазе служит усиливающаяся сольватация молекул исследованных гетероциклов молекулами MeCN в обогащенных им растворах. Причиной же увеличения абсолютных величин  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  с ростом содержания MeCN в растворе, начиная с  $\Phi = 0.70$ , является, на наш взгляд, динамическое модифицирование поверхности ХМК молекулами MeCN. В результате жидкофазная адсорбция приобретает неконкурентный характер. Молекулы адсорбатов удерживаются на ХМК Luna  $C_{18}$  из подвижных фаз, обогащенных ацетонитрилом, без прямого взаимодействия с привитым слоем ХМК на динамически модифицированной молекулами MeCN поверхности. Этим объясняются очень высокие по модулю величины  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$ , характерные для адсорбции из растворов MeCN–H<sub>2</sub>O с  $\Phi$  более 0.70 (табл. 5, 6, рис. 3б).

Зависимости среда–свойство для ТХА исследованных веществ на ХМК Luna  $C_{18}$  похожи на соответствующие зависимости, наблюдавшиеся нами ранее для октадецилсиликагеля Диасфер-110- $C_{18}$  [3] (рис. 3б). По-видимому, оба эти ХМК



**Рис. 4.** Корреляции между величинами стандартных дифференциальных молярных изменений энтальпии и энергии Гиббса, измеренными при адсорбции гетероцикла **1** на адсорбентах Discovery C<sub>18</sub> (а) и Luna C<sub>18</sub> (б) из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного состава при 323.15 К. Цифры у точек на графиках – значения объемной доли MeCN в растворе MeCN–H<sub>2</sub>O.

обладают повышенной по сравнению с большинством октадецилсиликагелей гидрофобностью из-за дополнительного неполярного эндкеппинга [7]. Возможно, за счет повышенной гидрофобности силикагеля Luna C<sub>18</sub> на нем удалось разделить неполярные 1,2,4,5-тетразины **4** и **5**. В отличие от Discovery C<sub>18</sub>, в случае Luna C<sub>18</sub> при некоторых составах жидкой фазы есть различие не только в величинах  $\Delta_a G^\circ$  адсорбатов **4** и **5**, но и в величинах  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  (табл. 1–6).

Для объяснения разного характера зависимостей среда–свойство в случае использования Luna C<sub>18</sub> и Discovery C<sub>18</sub> мы проанализировали корреляции между величинами  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a G^\circ$ , измеренными при адсорбции **1** из сред MeCN–H<sub>2</sub>O разного со-

става на этих ХМК (рис. 4). Выяснилось, что для обоих ХМК наблюдается компенсационный эффект. Для Discovery C<sub>18</sub> компенсационный эффект охватывает все составы раствора MeCN–H<sub>2</sub>O. Это означает неизменность механизма адсорбции **1** на Discovery C<sub>18</sub> при изменении состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O. В то же время в случае Luna C<sub>18</sub> существуют две компенсационные серии. Первая серия охватывает растворы MeCN–H<sub>2</sub>O с Φ от 0.40 до 0.65, а вторая серия – с Φ от 0.70 до 0.90. Таким образом, при адсорбции исследованных соединений на ХМК Luna C<sub>18</sub> происходит изменение механизма адсорбции в интервале значений Φ = 0.60–0.75.

В этой же области значений Φ ранее нами обнаружен минимум на зависимостях абсолютных величин  $\Delta_a H^\circ$  и  $\Delta_a S^\circ$  от состава раствора MeCN–H<sub>2</sub>O при адсорбции на силикагеле Диасфер-110-C<sub>18</sub> [3]. Следовательно, можно считать доказанным изменение механизма адсорбции исследованных соединений из растворов MeCN–H<sub>2</sub>O на ХМК с повышенной гидрофобностью Диасфер-110-C<sub>18</sub> и Luna C<sub>18</sub> в условиях ОФ ВЭЖХ в диапазоне значений Φ = 0.60–0.75. В этом интервале конкурентная жидкофазная адсорбция сменяется неконкурентной адсорбцией на динамически модифицированной ацетонитрилом поверхности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучена термодинамика адсорбции некоторых 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов из водно-ацетонитрильных растворов в широком интервале составов на химически модифицированных кремнеземах с пониженной и повышенной гидрофобностью Discovery C<sub>18</sub> и Luna C<sub>18</sub>. Установлены зависимости термодинамических характеристик адсорбции гетероциклических соединений на силикагелях Discovery C<sub>18</sub> и Luna C<sub>18</sub> от объемной доли ацетонитрила.

Установлено, что для адсорбента Discovery C<sub>18</sub> характер зависимостей различных термодинамических характеристик адсорбции от состава раствора подобен характеру зависимостей среда–свойство, наблюдаемых на ранее исследованном химически модифицированном кремнеземе Ascentis®Phenyl. Наблюдается сходство характеров зависимостей термодинамических характеристик адсорбции на адсорбенте Luna C<sub>18</sub> и ранее исследованном химически модифицированном кремнеземе Диасфер-110-C<sub>18</sub>.

Доказано изменение механизма жидкофазной адсорбции 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на химически модифицированном кремнеземе Luna C<sub>18</sub>, так же как и на адсорбенте Диасфер-110-C<sub>18</sub>, в области концентраций ацетонитрила 0.60–0.75 об. доли. Механизм адсорбции

исследованных 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4,5-тетразинов на химически модифицированном кремнеземе Discovery C<sub>18</sub> остается неизменным по мере изменения состава жидкой фазы.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации условий разделения исследованных веществ и родственных соединений методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят доцента кафедры органической химии Самарского государственного технического университета канд. хим. наук А.В. Юдашкина за возможность использования синтезированных им гетероциклов **1–5**, а Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное оборудование для выполнения экспериментов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

Б.Р. Сайфутдинов благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 17-03-01308-а), Совет по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № МК-5757.2018.3) и Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 4.7150.2017/8.9) за частичную финансовую поддержку исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Žuvėla P., Skoczylas M., Liu J.J. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3674.
2. *Сайфутдинов Б.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. С. 2609.
3. *Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В., Емельянова Н.С.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 760.
4. *Сайфутдинов Б.Р., Пимерзин А.А.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 545.
5. [https://www.bcmst.ru/catalog/columns/kolonki\\_silika-gel/](https://www.bcmst.ru/catalog/columns/kolonki_silika-gel/).
6. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/581617u?lang=en&region=RU>.
7. <https://www.phenomenex.com/Products/HPLCDe-tail/luna#>.
8. <http://www.supelco.com.tw/B-1%2013-66.pdf>.
9. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986.
10. *Садек П.* Растворители для ВЭЖХ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
11. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др.* Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003.
12. *Израелашвили Дж.* Межмолекулярные и поверхностные силы. М.: Научный мир, 2011.