



УДК 539.543.544

## Термодинамика адсорбции и закономерности удерживания алкиланилинов на графитоподобном адсорбенте *Hypercarb* в условиях ВЭЖХ

Яшкина Е.А., Васильева Е.Н., Светлов Д.А., Яшкин С.Н.

ФГБОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", Самара

Поступила в редакцию 6.04.2012 г.

### Аннотация

Экспериментально в условиях равновесной жидкостной хроматографии на колонке с пористым графитоподобным адсорбентом *Hypercarb* в области предельно низких концентраций адсорбата в элюенте (область Генри) определены параметры удерживания анилина и его метильных производных. Установлена зависимость параметров адсорбции от числа и положения метильных групп в молекуле адсорбата. Показана применимость модели сольватационных параметров Абрахама к описанию удерживания исследованных соединений на поверхности *Hypercarb* из среды различных элюентов.

**Ключевые слова:** высокоэффективная жидкостная хроматография, область Генри, пористый графитоподобный адсорбент *Hypercarb*, термодинамические характеристики удерживания, производные анилина, соотношения "структура-удерживание".

Parameters of retention of methylanilines are defined experimentally under conditions of an equilibrium liquid chromatography on a column with porous graphitic carbon adsorbent *Hypercarb*. Experiment was spent in the field of extremely low concentration of adsorbate in eluent (the Henry region). Dependence of parameters of adsorption on number and position of methyl groups in a adsorbate molecules is established. Applicability of Abraham's model of solvation parameters to the description of retention of the investigated connections on surface *Hypercarb* from the environment of various eluent is shown. A number of the laws connecting retention parameters of alkylanilines on graphitic carbon surface from liquid (HPLC) and gas (GSC) of phases is received.

**Keywords:** high-performance liquid chromatography, the Henry region, porous graphitic carbon adsorbent *Hypercarb*, thermodynamic characteristics of retention, aniline derivatives, correlations «structure-retention»

### Введение

Углеродные адсорбенты используются в практике ВЭЖХ с середины 70-х годов XX века [1] для разделения сложных смесей органических соединений [2], концентрирования микропримесей из сред различной этиологии [3], в физико-химических исследованиях [4]. Центральное место в данной группе сорбентов принадлежит материалу *Hypercarb*, поверхность которого образована кристаллическими слоями графита, является однородной в химическом и фазовом отношении и не содержит микропор [5]. В отличие от широко применяемой в ГАХ графитированной термической сажи (ГТС), исходная макропористая силикагельная

матрица придает адсорбенту *Hypercarb* необходимую для условий ВЭЖХ механическую прочность. Высокая химическая инертность, возможность варьирования рН ПФ от 0 до 14, высокий адсорбционный потенциал и селективность к структурно родственными соединениям и др. факторы обеспечивают поверхности этого адсорбента ряд очевидных преимуществ по сравнению с традиционными для ВЭЖХ силикагельными, алюмооксидными и полимерными материалами [6]. Отметим, что колонки с *Hypercarb* нашли применение в ионообменной хроматографии как при разделении смесей катионов, так и анионов [5-6].

Основной вклад в удерживание на колонках с *Hypercarb* вносят неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбатов с плоской поверхностью графита. В этом отношении по своим адсорбционным характеристикам *Hypercarb* напоминает ГТС в условиях ГАХ. Вместе с тем, накоплено большое количество сведений о реализации на поверхности *Hypercarb* дополнительных к дисперсионным специфических межмолекулярных взаимодействий молекул сильнополярных адсорбатов с базисной гранью графита, известное как "эффект полярного удерживания на графите" [6]. Проявление этого эффекта при адсорбции из газовой фазы на поверхности графита до последнего времени в литературе описано не было. Однако, недавно полученные данные по удерживанию некоторых нитропроизводных тиофена и бензола на обработанной водородом ГТС марки *Carbopack C HT* в условиях ГАХ наглядно свидетельствуют о возможности проявления специфических взаимодействий на поверхности графита и при адсорбции из газовой фазы [7]. В связи с этим, наряду с высокой структурной селективностью, поверхность *Hypercarb* характеризуется высокой чувствительностью и к особенностям электронного строения молекул адсорбатов, что значительно увеличивает диапазон его селективности в отношении представителей различных классов органических соединений.

Настоящая работа продолжает цикл проводимых нами исследований по изучению адсорбционно-хроматографических свойств анилина и его производных на поверхности графитоподобных адсорбентов в условиях ГАХ и ВЭЖХ [8]. Целью работы явилось экспериментальное определение термодинамических характеристик удерживания (ТХУ) анилина и его алкильных производных на поверхности *Hypercarb* в условиях равновесной ВЭЖХ из среды различных элюентов с последующим теоретическим анализом полученных данных в рамках модели сольватационных параметров Абрахама [9-11], молекулярно-статистической теории адсорбции [12] и сорбционно-структурных корреляций [13].

## Эксперимент

Некоторые физико-химические характеристики исследованных в работе соединений приведены в табл. 1.

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе "LC-20 Prominence" (Shimadzu, Japan), снабженного плунжерным насосом "LC-20AD", дегазатором подвижной фазы "DGU-20A<sub>3</sub>", УФ-спектрометрическим детектором "SPD-20A" и краном дозатором "Rheodyne". Хроматографирование проводили в изократическом режиме при соотношении компонентов органический модификатор (CH<sub>3</sub>OH или CH<sub>3</sub>CN) - вода 50:50 (об. %). Объемная скорость элюента 300 мкл/мин. Температура колонки поддерживалась с помощью воздушного термостата "СТО-20А" в интервале температур от 303.15 К до 333.15 К с шагом 5 К. Пробу исследуемого адсорбата

вводили в хроматографическую колонку не менее 5 раз. Адсорбентом служил пористый графитированный углерод *Hypercarb<sup>TM</sup>* (Thermo Scientific, USA) с размером частиц 3 мкм, средним диаметром пор 250 нм и  $S_{уд.}=120 \text{ м}^2/\text{г}$ . Применялась стальная колонка (3.0×100 мм), масса адсорбента составляла 0.8 г. Растворы исследованных соединений готовили в элюенте. Концентрация адсорбатов в пробе не превышала 5 мкмоль/л. Последнее позволило обеспечить проведение измерений в области предельно низких заполнений поверхности адсорбента (область Генри), что подтверждается симметричными пиками на хроматограммах и независимостью времен удерживания адсорбатов от концентрации в водимой пробе.

Расчет факторов удерживания ( $k'_i$ ) осуществляли по формуле [15]:

$$k'_i = (V_R - V_M)/V_M, \quad (1)$$

где  $V_R$  – удерживаемый объём (мкл);  $V_M$  – мертвый объём (мкл).

Фактор удерживания связан с удельным удерживаемым объемом ( $V_{A,1}$ , мкл/м<sup>2</sup>) и адсорбционной константой Генри ( $K_{1,C}$ , мкл/м<sup>2</sup>) соотношением [15]:

$$K_{1,C} \equiv V_{A,1} = k'_i \cdot V_M / (S_{уд.} \cdot g_{ад.}), \quad (2)$$

где  $g_{ад.}$  – масса адсорбента в колонке (г).

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики исследованных соединений

Адсорбат	M	$\alpha_M$ , Å <sup>3</sup>	$\omega_A$ , Å <sup>2a</sup>	Сольватационные параметры Абрахамаб				
				Vx	R2	$\pi_2^H$	$\sum \alpha_2^H$	$\sum e_2^o$
Бензол	78.1	10.39	32.6	0.716	0.610	0.520	0.00	0.14
Толуол	92.1	12.26	38.0	0.857	0.601	0.520	0.00	0.14
Анилин	93.1	12.14	35.7	0.816	0.955	0.960	0.26	0.50
N-Метил-	107.2	14.13	36.3	0.957	0.948	0.898	0.17	0.48
2-Метил-	107.2	14.03	39.4	0.957	0.966	0.923	0.23	0.59
3-Метил-	107.2	14.08	41.6	0.957	0.946	0.950	0.23	0.55
4-Метил-	107.2	14.37	42.9	0.957	0.923	0.948	0.23	0.52
N,N-Диметил-	121.2	16.19	45.3	1.098	0.957	0.842	0.00	0.47
2,3-Диметил-	121.2	15.85	45.9	1.098	1.010	0.962	0.20	0.56
2,4-Диметил-	121.2	15.92	45.4	1.098	0.950	0.951	0.20	0.62
2,5-Диметил-	121.2	15.86	45.4	1.098	0.962	0.931	0.20	0.57
2,6-Диметил-	121.2	15.82	45.7	1.098	0.972	0.891	0.20	0.59
3,4-Диметил-	121.2	15.91	46.2	1.098	0.960	0.971	0.20	0.55
3,5-Диметил-	121.2	15.98	45.8	1.098	0.956	0.949	0.20	0.53
2-Этил-	121.2	15.78	45.4	1.098	0.962	0.853	0.23	0.61
3-Этил-	121.2	15.83	45.5	1.098	0.940	0.946	0.23	0.58
4-Этил-	121.2	15.95	45.5	1.098	0.942	0.910	0.23	0.55

Примечание: <sup>a</sup>величины молекулярной площадки адсорбатов ( $\omega_A$ ) рассчитывали по методу Хилла с использованием критических параметров молекул адсорбатов ( $T_c$  (К) и  $P_c$  (атм)) [14]:  $\omega_A = 6.354 \cdot (T_c/P_c)^{2/3}$ ; <sup>b</sup>взяты из серии работ [9-11].

Значения стандартной молярной свободной энергии адсорбции  $\Delta_{ads} \bar{F}_i^o$  (Дж/моль) определяли с помощью выражения:

$$\Delta_{ads} \bar{F}_i^o = -RT \ln(K_{1,C}/K_{1,C,st}). \quad (3)$$

При определении термодинамических характеристик удерживания

использовали следующие стандартные состояния адсорбата:  $c_{\text{liq,st}} = 1$  мкмоль/мкл<sup>3</sup> (в объеме элюента);  $\Gamma_{\text{ads,st}} = 1$  мкмоль/м<sup>2</sup> (в адсорбированном состоянии) ( $K_{1,C,\text{st}} = \Gamma_{\text{ads,st}}/c_{\text{liq,st}} = 1$ ). Аппроксимацию полученных при разных температурах величин  $\ln k'_i$  и  $\ln K_{1,C}$  осуществляли с помощью линейных зависимостей:

$$\ln k'_i = A_1 + B_1/T, \quad (4)$$

$$\ln K_{1,C} = A_2 + B_2/T = \Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ} + \Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}/T, \quad (5)$$

где  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  (кДж/моль) и  $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$  (Дж/(моль·К)) – стандартные молярные изменения внутренней энергии и энтропии адсорбата при его переходе из элюента в равновесное адсорбированное состояние. Значения ТХУ приведены в табл. 2.

Линейно-регрессионный анализ величин ТХУ в рамках сольватационной модели Абрахама был выполнен с помощью уравнения [16]:

$$\log \text{SP} = c + vV_x + rR_2 + p\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum e_2^{\circ}. \quad (6)$$

Таблица 2. ТХУ некоторых производных анилина на адсорбенте Нурcarb в условиях ВЭЖХ из среды различных элюентов

Адсорбат	$\ln k'_i = A_1 + B_1/T$			$\ln K_{1,C} = A_2 + B_2/T$					
	$-A_1$	$B_1$	$k'_i{}^a$	$-A_2$	$B_2$	$K_{1,C}{}^a$	$\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$	$\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$	$\Delta_{\text{ads}} \bar{F}_i^{\circ}{}^a$
CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O (50%-50% об.)									
Бензол	4.926	1730.8	1.67	3.218	1791.3	11.15	-14.9	-26.8	-6.38
Толуол	5.554	2324.5	5.75	3.846	2384.9	38.50	-19.8	-32.0	-9.66
Анилин	3.693	1181.5	1.02	2.073	1266.5	6.79	-10.5	-17.2	-5.07
2-Метил-	4.091	1711.7	3.65	2.470	1796.7	24.24	-14.9	-20.5	-8.43
3-Метил-	4.174	1681.0	3.03	2.625	1796.7	20.62	-14.9	-21.8	-8.00
4-Метил-	4.009	1661.8	3.39	2.389	1746.7	22.50	-14.5	-19.9	-8.24
2,3-Диметил-	4.692	2281.3	11.80	3.058	2369.6	80.37	-19.7	-25.4	-11.60
2,6-Диметил-	4.512	2279.6	14.31	2.892	2364.6	95.01	-19.7	-24.0	-12.05
3,4-Диметил-	4.765	2276.0	10.80	3.132	2364.3	73.61	-19.7	-26.0	-11.37
N-Метил-	4.265	1851.4	4.76	2.757	1977.3	32.00	-16.4	-22.9	-9.17
N,N-Диметил-	4.756	2467.4	20.23	3.136	2552.3	134.36	-21.2	-26.1	-12.96
CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O (50%-50% об.)									
Бензол	3.726	1149.9	0.90	2.053	1208.8	5.76	-10.0	-17.1	-4.63
Толуол	3.477	1329.8	2.03	1.804	1388.8	13.02	-11.5	-15.0	-6.79
Анилин	3.731	1037.5	0.63	1.955	1062.4	4.01	-8.8	-16.3	-3.67
2-Метил-	3.292	1192.5	1.60	1.496	1210.9	10.22	-10.1	-12.4	-6.15
3-Метил-	2.984	1057.6	1.41	1.363	1131.3	9.04	-9.4	-11.3	-5.82
4-Метил-	2.922	1046.7	1.44	1.301	1120.4	9.23	-9.3	-10.8	-5.88
2,3-Диметил-	3.013	1433.9	4.53	1.217	1452.4	28.91	-12.1	-10.1	-8.90
2,6-Диметил-	2.709	1339.0	4.42	1.088	1412.7	28.92	-11.7	-9.0	-8.90
3,4-Диметил-	2.684	1287.3	3.94	1.063	1361.1	25.23	-11.3	-8.8	-8.54
N-Метил-	3.399	1297.9	2.00	1.603	1316.3	12.79	-10.9	-13.3	-6.74
N,N-Диметил-	3.061	1526.3	5.77	1.265	1544.8	36.80	-12.8	-10.5	-9.54

Примечание: <sup>a</sup>при  $T_{\text{av}} = 318.15$  К.

Расчет корреляционных констант в регрессионном уравнении

сольватационной модели Абрахама проводили по уравнению (6) методом множественной линейной регрессии с помощью программы Microsoft Excel. Подробное обоснование и физический смысл сольватационных параметров Абрахама (табл.1) можно найти в работах [9-11,16,17]. В качестве  $\log SP$  использовали  $\ln K_{1,C}$ , измеренные при различных температурах и значения  $-\Delta_{ads} \bar{U}_i^o$ .

### Обсуждение результатов

Прежде, чем перейти к интерпретации определенных экспериментальных величин ТХУ (табл.2), целесообразно подробно рассмотреть термодинамические и элюирующие свойства использованных в работе систем бинарных подвижных фаз:  $CH_3OH-H_2O$  и  $CH_3CN-H_2O$ . Рассмотренная в работе система  $CH_3OH-H_2O$  (50% об. или 31% мол.  $CH_3OH$ ) характеризуется отрицательной величиной избыточной энтальпии смешения ( $H^E \approx -880$  Дж/моль ( $T=298$  К)), что свидетельствует об образовании более прочных водородных связей между молекулами  $CH_3OH$  и  $H_2O$  по сравнению с чистыми растворителями. По данным работы [18] величина избыточной энтропии смешения ( $TS^E$ ) также является отрицательной и составляет около  $-1000$  Дж/моль. Сочетание указанных факторов (при этом  $|H^E| < |TS^E|$ ) приводит к тому, что для системы  $CH_3OH-H_2O$  во всем диапазоне концентраций характерны небольшие положительные отклонения от идеальности ( $G^E = H^E - TS^E > 0$ ). Заметим, что в данном случае отклонение от идеальности полностью определяется *энтропийным фактором*. Приведенные выше параметры свидетельствуют о том, что система  $CH_3OH-H_2O$  является сильно ассоциированной жидкостью, в которой наряду с прочными водородными связями между молекулами  $CH_3OH$  и  $H_2O$ , имеет место гидрофобная гидратация спирта водой. Логично предположить, что по отношению к третьему компоненту (например, к молекулам адсорбата) такая система должна быть достаточно устойчивой и способствовать переходу адсорбата из объема элюента на поверхность неполярного углеродного адсорбента. В пользу последнего вывода, в частности, свидетельствуют равные нулю значения элюирующей силы ( $\epsilon^o$ ) молекул  $CH_3OH$  и  $H_2O$  на углеродном адсорбенте, которые, как известно, представляют собой относительную энергию взаимодействия с поверхностью адсорбента [19]. Таким образом, низкая сорбируемость компонентов ПФ на углеродном адсорбенте, термодинамическая устойчивость бинарной системы  $CH_3OH-H_2O$  и высокая общая полярность элюента ( $P^o=7.65$ ) – оптимальное сочетание факторов, позволяющих минимизировать влияние ПФ на характер межмолекулярных взаимодействий адсорбат-поверхность графита.

Для системы  $CH_3CN-H_2O$  (50% об. или 26% мол.  $CH_3CN$ ) в отличие от рассмотренной выше бинарной системы  $CH_3OH-H_2O$  характерно положительное значение избыточной энтальпии смешения ( $H^E \approx 600$  Дж/моль ( $T=298$  К)) [20], что непосредственно указывает на менее прочные водородные связи между молекулами  $CH_3CN$  и  $H_2O$  по сравнению с чистыми растворителями. Последнее хорошо согласуется с более низкими значениями донорного и акцепторного чисел для  $CH_3CN$  ( $DN=14.1$ ;  $AN=18.9$ ) по сравнению с  $CH_3OH$  ( $DN=30.0$ ;  $AN=41.3$ ) [21]. Для данного состава смеси  $CH_3CN-H_2O$  наблюдается отрицательные значения параметра  $TS^E$ , что может быть объяснено так называемыми сольвофобными взаимодействиями [22], приводящими к большему упорядочению молекул воды вокруг гидрофобной молекулы растворенного вещества по сравнению с чистой водой. Общим для двух систем элюентов является то, что для них характерны положительные отклонения от

идеальности во всем диапазоне концентраций ( $G^E > 0$ ). Однако в случае системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  эти отклонения обусловлены *энтальпийным фактором*, поскольку  $|H^E| > |TS^E|$ . Необходимо также отметить, что значение величины  $\varepsilon^0$  для молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  на графите отлично от нуля и составляет 0.04. Другими словами, молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  сильнее взаимодействуют с поверхностью графита по сравнению с молекулами  $\text{CH}_3\text{OH}$ , что также подтверждается величинами теплот адсорбции указанных соединений на графите из газовой фазы ( $\bar{q}_{\text{dif},1}$ ) (22.2 кДж/моль и 31.8 кДж/моль для  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ , соответственно) [23]. Таким образом, важным отличием системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  от системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  является менее упорядоченная структура сетки водородных связей между молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также заметный эндотермический эффект при смешении этих двух чистых жидкостей, что должно способствовать повышению элюирующей способности системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  в отношении молекул исследованных в настоящей работе анилина и его производных.

Высказанные соображения хорошо согласуются с экспериментальными данными по ТХУ производных анилина на *Hypercarb* из среды рассмотренных элюентов (табл.2). Значения  $K_{1,C}$  ( $T_{\text{av}}$ ) для системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  для всех без исключения адсорбатов заметно выше, по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ , причем рост молекулярной массы адсорбата приводит к увеличению различий в соответствующих величинах  $K_{1,C}$ . Аналогичная картина наблюдается и для значений теплот адсорбции  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^0$ . Отмеченные закономерности непосредственно указывают на меньшее сродство компонентов ПФ к поверхности графита в случае системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ , по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ .

На рис.1. приведены графики зависимостей величин  $\ln K_{1,C}$  от обратной температуры в системах с различными элюентами. Видно (рис.1(a)), что в случае ПФ  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  зависимости  $\ln K_{1,C} = f(1/T)$  пересекаются в одной точке ( $\beta_1$ ), что связано с реализацией так называемого компенсационного эффекта. Компенсационная температура  $\beta_1$  составляет около 1300 К, что позволяет классифицировать этот эффект как истинный, поскольку значение  $\beta_1$  сильно отличается от средней температуры выполненного ВЭЖХ-эксперимента ( $T_{\text{av}} = 318.15$  К). Наблюдаемый компенсационный эффект непосредственно указывает на одинаковый механизм адсорбции рассмотренных молекул анилина и его моно- и диметилзамещенных [19]. Вместе с тем, в случае ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  компенсационный эффект наблюдается лишь в рамках узких групп изомеров, при этом численное значение величины  $\beta_2$  оказывается заметно ниже по сравнению с  $\beta_1$  ( $\beta_2 \approx 450$  К). Небольшие значения  $K_{1,C}$  непосредственно указывают на возможность конкурентных взаимодействий с поверхностью адсорбента молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  и адсорбата, т.е. при адсорбции из среды  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  значительная роль в энергетическом балансе адсорбционного процесса будет принадлежать стадии вытеснения молекулами адсорбата адсорбированных молекул ПФ. Очевидно, что в случае адсорбции близких по значениям молекулярной площадки изомерных молекул метиланилинов, с плоской поверхности графита вытесняется одинаковое количество молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  и поэтому молекулы с близкими геометрическими параметрами будут образовывать отдельные серии компенсационных зависимостей. Заметим, что в случае ПФ  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  вклад стадии вытеснения адсорбатом молекул ПФ с поверхности графита в суммарную энергию адсорбционного процесса гораздо меньше, что подтверждается более высокими значениями  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^0$  по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ .

Убедительным доказательством проявления энтальпийно-энтропийной компенсации является наличие корреляции между величинами  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$  и  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}|$ . Известно, что если между этими величинами наблюдается линейная корреляция, то механизм адсорбции соответствующих соединений одинаков. Из рис.2(а) видно, что для системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  численные значения  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$  и  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}|$  хорошо коррелируют друг с другом для всей выборки рассмотренных соединений, при этом для системы  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  линейные корреляции наблюдаются только в рядах отдельных изомерных групп.

Сравнивая вклад энтропийной ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}/R$ ) и энтальпийной ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}/RT_{\text{av}}$ ) составляющих в величину свободной энергии сорбции ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{F}_i^{\circ}$ ) (рис.2(б)) видно, что при  $T_{\text{av}}=318.15$  К доминирующее влияние на процесс адсорбции оказывает энергетический ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}/RT_{\text{av}}$ ) фактор.

Варьирование температуры в интервале 303.15К-333.15 К не изменяет соотношения между этими двумя факторами: энтальпийный всегда оказывается доминирующим. Отсюда следует, что адсорбционное равновесие в исследованных системах сильно смещено в сторону взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом, что свидетельствует о высоком адсорбционном потенциале поверхности *Hypercarb* в отношении исследованных соединений.

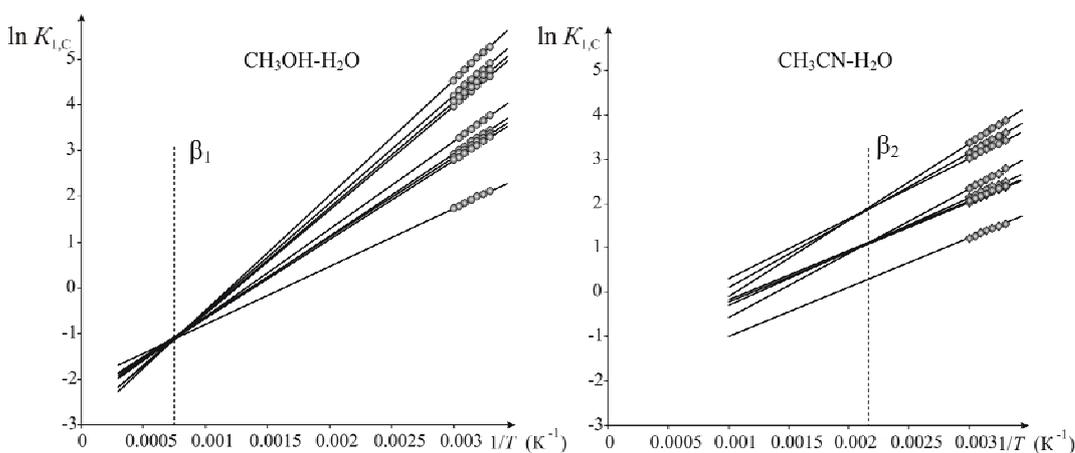


Рис. 1. Зависимость величин  $\ln K_{1,C}$  производных анилина от обратной температуры в системах с различными элюентами

Подробно остановимся на численных значения ТХУ исследованных анилинов из среды различных ПФ. В случае ПФ  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2) видно, что вклад  $\text{CH}_2$ -группы в величину  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для пары бензол/толуол составляет около 5 кДж/моль, что сопоставимо с аналогичной величиной в случае адсорбции из газовой фазы. Однако введение в ароматическую систему  $\text{NH}_2$ -группы (бензол/анилин) приводит к снижению  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  на 4.4 кДж/моль, что можно объяснить способностью  $\text{NH}_2$ -группы вступать в конкурентные к адсорбционным межмолекулярные взаимодействия с полярными фрагментами молекул ПФ. Анализ величин  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для изомерных молекул моно- и диметиланилинов показывает, что рассчитанные описанным выше способом вклады  $\text{CH}_2$ - и  $\text{NH}_2$ -групп в значения  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  являются аддитивными и в рамках погрешности хроматографического эксперимента хорошо прогнозируют

величины теплот адсорбции. Особое место занимают молекулы N-метил- и N,N-диметиланилинов, для которых вклад  $\text{CH}_2$ -групп в величины  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  составляет 5.9 и 5.4 кДж/моль, соответственно. Заметим, что повышенные вклады в теплоту адсорбции  $\text{CH}_2$ -групп в этих соединениях относительно  $\text{CH}_2$ -групп в изомерных толуидинах наблюдаются и при адсорбции из газовой фазы.

По-видимому, более высокие значения теплот адсорбции N-метил- и N,N-диметиланилинов относительно других изомерных им соединений связаны с уплощением аминогруппы, обусловленным совокупностью внутримолекулярных эффектов, известных как  $sp^3$ - $sp^2$ -регибридизация. Подробно влияние этого эффекта на адсорбцию молекул N-метил- и N,N-диметиланилинов на поверхности графита рассмотрено нами ранее на примере адсорбции из газовой фазы в условиях ГАХ [8].

В случае ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  характер зависимости величин  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  от строения адсорбатов в целом аналогичен уже описанной выше закономерности для системы  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ . Вместе с тем, наряду с более низкими численными значениями  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для адсорбции рассмотренных соединений на *Hypercarb* из среды  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ , очень малы оказываются соответствующие вклады  $\text{CH}_2$ - и  $\text{NH}_2$ -групп в величины  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$ . Последнее приводит к тому, что зависимость величин  $k'_i$  и  $K_{1,C}$  от  $T$  при адсорбции из  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  проявляется в значительно меньшей степени по сравнению с системой  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}/\text{Hypercarb}$ .

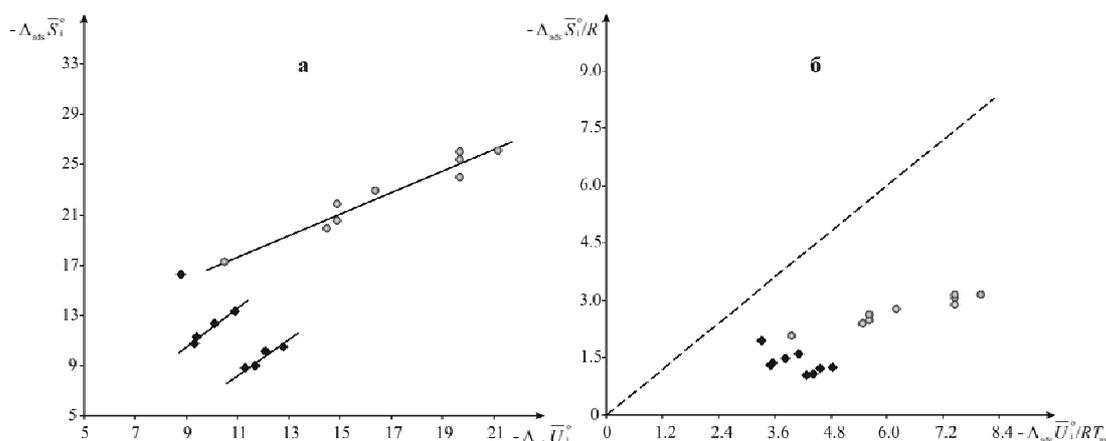


Рис. 2. Компенсационные зависимости в ряду исследованных производных анилина (а – корреляционные зависимости между величинами  $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$ ; б – сопоставление энтропийного ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}/R$ ) и энтальпийного ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}/RT_{\text{av}}$ ) вкладов в величину  $\Delta_{\text{ads}} \bar{F}_i^{\circ}$  при  $T_{\text{av}}=318.15$  К, (пунктирная линия соответствует  $\Delta_{\text{ads}} \bar{F}_i^{\circ}=0$  Дж/моль); светлые обозначения (○) -  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  (50:50), темные обозначения (◆) –  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  (50:50)).

Анализ величин  $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$ , полученных для адсорбции рассмотренных соединений из среды  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  показывает, что молекула анилина оказывается наиболее подвижной в системе  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}/\text{Hypercarb}$ , что ещё раз подтверждает её сродство к компонентам ПФ. Увеличение числа  $\text{CH}_3$ -групп, а также переход к молекулам бензола и толуола приводит к заметному росту абсолютных значений  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$ , что свидетельствует о большей локализации молекул на поверхности *Hypercarb*.

Заметим, что значения  $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$  в ряду изомеров моно- и диметиланилинов оказываются близки. Совершенно иная картина в характере изменения величин  $\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}$  наблюдается при адсорбции из среды  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ . Из данных табл. 2 видно, что среди всех рассмотренных производных анилина молекула незамещенного анилина характеризуется самой высокой величиной  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$ , что указывает на её бóльшую локализацию на поверхности *Hypercarb* по сравнению с молекулами моно- и диметиланилинов. Относительно высокая подвижность молекул метиланилинов в системе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}/\text{Hypercarb}$ , вероятно связана с легкостью их сольватации молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$  и смещением адсорбционного равновесия в сторону перехода в ПФ. Кроме того, более низкие по сравнению с анилином значения  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$  для метиланилинов могут быть связаны с появлением свободных молекул  $\text{CH}_3\text{CN}$  в системе, вытесненных адсорбатом с поверхности. Таким образом, можно утверждать, что адсорбционное пространство в системе адсорбат-*Hypercarb* является более упорядоченным в случае адсорбции из среды  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ , а характер изменения величин  $|\Delta_{\text{ads}} \bar{S}_i^{\circ}|$  в ряду рассмотренных адсорбатов в системе с водно-метанольной ПФ напоминает их адсорбцию из газовой фазы [8].

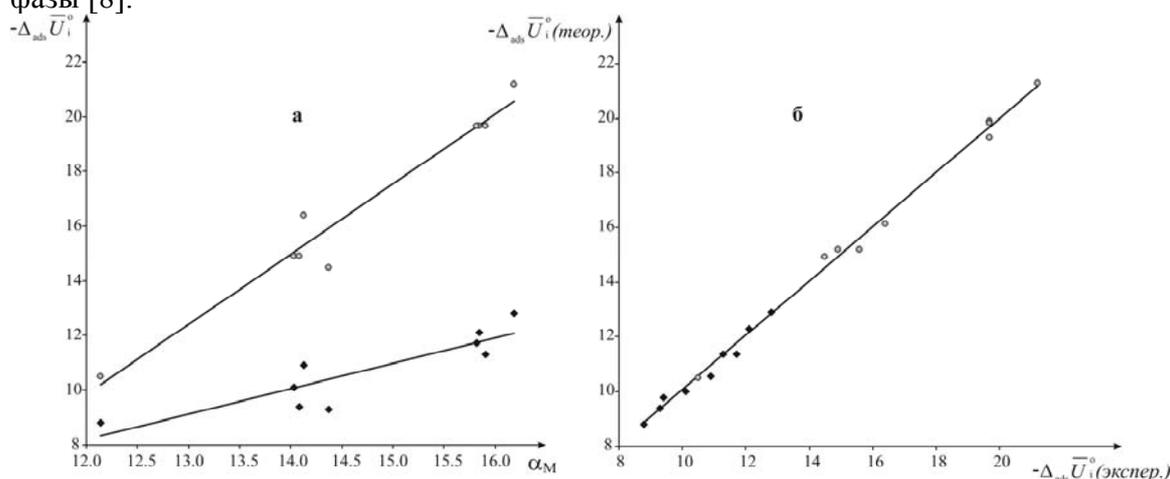


Рис.3. Корреляционные зависимости между величинами  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  (экспер.)

(кДж/моль) и: а) молекулярной поляризуемостью ( $\alpha_M$ ,  $\text{Å}^3$ ); б) значениями  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  (теор.), рассчитанными по регрессионному уравнению (6); обозначения точек см. рис.2.

Наличие зависимостей между  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  ( $\Delta_{\text{ads}} \bar{F}_i^{\circ}$ ) и величинами молекулярной поляризуемости ( $\alpha_M$ ) (рис.3(а)) непосредственно указывает на то, что между молекулами адсорбатов и поверхностью *Hypercarb* преимущественно реализуются неспецифические межмолекулярные взаимодействия. Вместе с тем, полученные корреляции заметно хуже аналогичных зависимостей для адсорбции этих соединений из газовой фазы, что затрудняет их использование для надежного прогнозирования ТХУ других алкиланилинов на *Hypercarb*. Очевидно, что при адсорбции из среды полярного элюента наряду с дисперсионными межмолекулярными силами существенную роль играют специфические взаимодействия, ответственные за формирование сольватных оболочек молекул адсорбатов. Таким образом, в практике ВЭЖХ применение однопараметрических

уравнений "структура-удерживание" зачастую оказывается неприемлемым и поэтому большое распространение получили многопараметрические зависимости, среди которых особое место занимает сольватационная модель Абрахама.

В табл. 3 приведены значения параметров регрессионного уравнения (6), с помощью которых оказывается возможным теоретический расчет величин  $\ln K_{1,C}(T)$  и  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для соединений, не вошедших в экспериментальную выборку.

На рис.3(б) показана зависимость между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (6) величинами  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для рассмотренных в работе производных анилина. Видно, что экспериментальные и теоретически рассчитанные величины  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  хорошо коррелируют друг с другом, что свидетельствует о пригодности модели Абрахама для описания адсорбции алкиланилинов на поверхности *Hypercarb* из среды исследованных в работе элюентов.

Таблица 3. Параметры уравнения (6) и соответствующие значения коэффициента детерминации ( $R^2$ ) для прогноза величин  $\ln K_{1,C}$  и  $\Delta \bar{U}_i^{\circ}$

Параметр	T, K	c	v	r	p	a	b	$R^2$
CH <sub>3</sub> OH-H <sub>2</sub> O (50%-50% об.)								
$\ln K_{1,C}$	303.15	-5.48	8.65	1.30	0.09	-2.94	-0.03	0.992
	313.15	-4.65	8.26	1.22	-0.45	-2.62	-0.27	0.989
	323.15	-4.79	7.98	1.28	-0.28	-2.46	-0.31	0.991
	333.15	-4.87	7.62	1.44	-0.26	-2.42	-0.20	0.991
$-\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$		-21.96	27.68	0.32	10.71	-17.21	7.51	0.992
CH <sub>3</sub> CN-H <sub>2</sub> O (50%-50% об.)								
$\ln K_{1,C}$	303.15	-5.89	6.50	3.24	-0.03	-1.59	-1.00	0.992
	313.15	-5.97	6.413	3.10	0.08	-1.68	-0.83	0.993
	323.15	-5.71	6.32	2.71	0.08	-1.58	-0.71	0.993
	333.15	-5.34	6.26	2.37	-0.04	-1.35	-0.81	0.993
$-\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$		-14.25	7.41	19.73	1.65	-8.04	-2.68	0.971

Таблица 4. Теоретически рассчитанные по уравнению (6) значения  $\ln K_{1,C}(T)$  и  $\Delta \bar{U}_i^{\circ}$  для молекул некоторых алкиланилинов, не вошедших в экспериментальную выборку исследованных соединений

Адсорбат	$\ln K_{1,C}$								$-\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$	
	303.15 K		313.15 K		323.15 K		333.15 K			
2,4-Диметил	4.73 <sup>a</sup>	3.36 <sup>б</sup>	4.46 <sup>a</sup>	3.25 <sup>б</sup>	4.23 <sup>a</sup>	3.12 <sup>б</sup>	4.01 <sup>a</sup>	2.98 <sup>б</sup>	20.1 <sup>a</sup>	10.9 <sup>б</sup>
2,5-Диметил	4.74 <sup>a</sup>	3.45 <sup>б</sup>	4.50 <sup>a</sup>	3.33 <sup>б</sup>	4.27 <sup>a</sup>	3.19 <sup>б</sup>	4.04 <sup>a</sup>	3.05 <sup>б</sup>	19.6 <sup>a</sup>	11.3 <sup>б</sup>
3,5-Диметил-	4.74 <sup>a</sup>	3.47 <sup>б</sup>	4.50 <sup>a</sup>	3.34 <sup>б</sup>	4.27 <sup>a</sup>	3.20 <sup>б</sup>	4.04 <sup>a</sup>	3.06 <sup>б</sup>	19.4 <sup>a</sup>	11.3 <sup>б</sup>
2-Этил-	4.64 <sup>a</sup>	3.36 <sup>б</sup>	4.44 <sup>a</sup>	3.24 <sup>б</sup>	4.20 <sup>a</sup>	2.10 <sup>б</sup>	3.98 <sup>a</sup>	2.98 <sup>б</sup>	18.5 <sup>a</sup>	10.8 <sup>б</sup>
3-Этил-	4.63 <sup>a</sup>	3.32 <sup>б</sup>	4.38 <sup>a</sup>	3.20 <sup>б</sup>	4.16 <sup>a</sup>	3.07 <sup>б</sup>	3.93 <sup>a</sup>	2.94 <sup>б</sup>	19.3 <sup>a</sup>	10.6 <sup>б</sup>
4-Этил-	4.63 <sup>a</sup>	3.35 <sup>б</sup>	4.41 <sup>a</sup>	3.23 <sup>б</sup>	4.18 <sup>a</sup>	3.10 <sup>б</sup>	3.95 <sup>a</sup>	2.98 <sup>б</sup>	18.7 <sup>a</sup>	10.7 <sup>б</sup>

Примечание: <sup>a</sup>CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O (50%-50% об.); <sup>б</sup>CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (50%-50% об.).

Для оценки работоспособности этой модели нами были рассчитаны ТХУ соединений, для которых не проводилось хроматографическое определение ТХУ. В качестве таких соединений были рассмотрены молекулы 2,4-, 2,5- и 3,5-диметил-, а

также изомерные молекулы этиланилинов. Рассчитанные для них с использованием данных табл. 1 и 3 значения ТХУ приведены в табл. 4. Видно, что рассчитанные значения  $\ln K_{1,C}(T)$  и  $\Delta_{\text{ads}} \bar{U}_i^{\circ}$  для этих соединений хорошо согласуются с экспериментальными величинами ТХУ для других алкиланилинов, что наглядно демонстрирует прогностические возможности использованной модели.

### Заключение

В работе в условиях равновесной ВЭЖХ на колонках с адсорбентом *Hypercarb* из среды полярных элюентов определены ТХУ анилина и его метильных производных. Установлена взаимосвязь между типом межмолекулярных связей в бинарном элюенте с удерживанием исследованных соединений на поверхности *Hypercarb*. Выполнен термодинамический анализ закономерностей удерживания производных анилина и сделан вывод о влиянии строения соединений на ТХУ. Показана применимость сольватационной модели Абрахама для прогностической оценки величин удерживания производных анилина в ВЭЖХ на колонках с *Hypercarb*.

### Список литературы

1. Щербакова К.Д., Яшин Я.И. Углеродные адсорбенты в хроматографии / В кн. "100 лет хроматографии", под. ред. Б.А. Руденко, М.: Наука, 2003, С.670-697.
2. Kriz J., Adamcova E., Knox J.H., Hora J. Characterization of adsorbents by high-performance liquid chromatography using aromatic hydrocarbons. Porous graphite and its comparison with silica gel, alumina, octadecylsilica and phenylsilica // J. Chromatog. A, 1994, V.663, P.151-161.
3. Cserhati T. Carbon-based sorbents in chromatography. New achievements // Biomed. Chromatography, 2009, V.23, P.111-118.
4. Eltekova N.A. Retention times and heats of adsorption of aromatic compounds on carbon adsorbents // J. Chromatog. A, 1990, V.506, P.335-341.
5. West C., Elfakir C., Lafosse M. Porous graphitic carbon: A versatile stationary phase for liquid chromatography // J. Chromatog. A, 2010, V.1217, P.3201-3216.
6. Knox, J., Ross, P. Carbon-based packing materials for liquid chromatography: Structure, performance and retention mechanisms // Advances in Chromatography, 1997, V.37, P.73-119.
7. Мурашов Б.А. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий карбо- и гетероциклических соединений с поверхностью графита. Автореф. дис. кан. хим. наук, СамГТУ, Самара, 2011, 24 с.
8. Яшкина Е.А., Светлов Д.А., Яшкин С.Н. Адсорбция циклических аминов на поверхности графитированной термической сажи // Изв. АН. Сер. хим., 2012, Т.61, (в печати).
9. Abraham M.H. Hydrogen bonding. XXVII. Solvation parameters for functionally substituted aromatic compounds and heterocyclic compounds, from gas-liquid chromatographic data // J. Chromatogr. A, 1993, V.644, P.95-139.
10. Abraham M.H. Hydrogen bonding. XXXI. Construction of a scale of basicity solute effective or summation hydrogen-bond // J. Phys. Org. Chem., 1993, V.6, P.660-684.
11. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A., Taft R.W. Hydrogen

Bonding 34. The Factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298K, and a new method for its determination // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1994, P.1777-1791.

12. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии, М.: Химия, 1986, 272 с.

13. Kaliszan R. Quantitative structure-chromatographic retention relationships, New York: John Wiley & Sons, 1987, 303 p.

14. Hill T.L. Statistical mechanics of multimolecular adsorption. IV. The statistical analog of the BET constant  $a_1b_2/b_1a_2$ . Hindered rotation of a symmetrical diatomic molecule near a surface // J. Chem. Phys., 1948, V.16, P.181-190.

15. Эльтеков Ю.А. Зависимость коэффициента емкости от состава бинарного элюента // Журн. аналит. химии, 1991, Т.46, №9, С.2573-2575.

16. Lepont C., Gunatillaka A.D., Poole C.F. Retention characteristics of porous graphitic carbon in reversed-phase liquid chromatography with methanol–water mobile phases // Analyst, 2001, V.126, P.1318-1325.

17. Карцова Л.А., Макаров А.А., Попова А.М. Количественная оценка взаимодействий органических соединений с 18-членными краун-эфирами и  $\beta$ -циклодекстрином как компонентами неподвижных фаз для газовой хроматографии // Журн. аналит. химии, 2007, Т.62, №3, С.270-276.

18. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов, Л.: Химия, 1983, 264 с.

19. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии, Рига: Зинатне, 1988, 390 с.

20. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник, Л.: Химия, 1981, С.12.

21. Аноганикум / Пер. с нем. под ред. Л. Кольдица, М.: Мир, 1984, Т.1, С.447.

22. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии, М.: Мир, 1991, С.52-53.

23. Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Соловова Н.В., Данилин А.А. Термодинамические характеристики удерживания производных адамантана на поверхности пористого графитированного углерода *Hypercarb* в условиях ВЭЖХ // Изв. СНЦ РАН, Спец. выпуск "Химия и химическая технология", 2004, С.148-160.

---

**Яшкина Екатерина Александровна** – аспирант кафедры «Аналитическая и физическая химия», ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара

**Васильева Елена Николаевна** – студентка химико-технологического факультета ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара

**Светлов Дмитрий Алексеевич**, к.х.н., доцент кафедры «Аналитическая и физическая химия» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара

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

**Yashkina Ekatenina A.** – post-graduate student of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara

**Vasil'eva Elena N.** – student of Chemical Engineering Faculty, Samara State Technical University, Samara

**Svetlov Dmitry A.** – Ph. D. in physical chemistry, the lecturer of Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, Samara

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