

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

На правах рукопису

УДК 543.544:543.422.6

ЯРХО Юлія Григорівна

**ПРОЦЕСИ РІВНОВАЖНОЇ СОРЕБЦІЇ АЛКІЛАРОМАТИЧНИХ
СПЛУК В ВИСОКОЕФЕКТИВНІЙ РІДИННІЙ
ХРОМАТОГРАФІЇ**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1997



844
930.2
Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут", на кафедрі органічної хімії та технології органічних речовин.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Родіонов Володимир Миколайович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович
кандидат хімічних наук
Белік Михайло Юрійович

Провідна організація: Інститут фізичної хімії
ім. Л.В.Писаржевського
НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "10" березня 1997 р. о 15 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 01.02.03 при Національному
технічному університеті України (КПІ) за адресою: 252056, Київ-56, пр.
Перемоги, 37, корп. 4, ауд. 118.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного
Технічного університету України (КПІ).

Відгуки, засвідчені печаткою, прохання надсилати на адресу
спеціалізованої вченої ради.

Автореферат розісланий "7" лютого 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доцент

Т.Л.Первішко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Молекулярні комплекси одновалентного срібла, особливо утворені за рахунок слабкої взаємодії за донорно-акцепторним механізмом, викликають великий інтерес в зв'язку з перспективними і частково реалізованими можливостями застосування таких сполук як каталізаторів (у тому числі гомогенних) в численних і важливих реакціях та технологічних процесах.

Для розвитку теоретичних основ сучасної хімії органічних сполук срібла, в тому числі і комплексних, потрібно мати чітку уяву як про будову самих молекулярних комплексів, так і про фактори, що визначають або обумовлюють цю будову.

Бурхливий розвиток методу високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) за останні десятиліття обумовив його застосування як інструменту не тільки для чисто аналітичних потреб, але й для вивчення міжфазових процесів на межі розподілу рухома рідка фаза-адсорбент. Експериментальна робота з традиційними та новостворюваними адсорбентами, можливість прогнозування результатів хроматографічного аналізу взаємозв'язана з розробкою відповідних моделей молекулярної сорбції, що адекватно описують сорбційно-десольватаційні процеси в хроматографічній системі.

Існуючі моделі обмежені утворенням моношару одного з компонентів рухомої фази на поверхні адсорбенту і не можуть бути застосовані для опису більш складних процесів конкурентної сорбції-десольватації, особливо якщо останні супроводжуються хемосорбцією адсорбатів, а також варіантів хроматографії з частковою сольватацією поверхні адсорбенту компонентом рухомої фази, що адсорбується.

Можливість дослідження таких процесів у значній мірі визначила вибір як адсорбенту силікагелю, хімічно модифікованого бензилсульфонатом срібла та використання як модельних аналітів алкілароматичних сполук, здатних до хемосорбції з утворенням рівноважних π -комплексів на поверхні нерухомої фази. Використання гептану, модифікованого водою або нижчими спиртами як рухомої фази, дозволяє досліджувати поведінку аналітів в широкому інтервалі ступенів покриття поверхні адсорбенту і отримувати експериментальні дані, необхідні для перевірки дієздатності різних моделей сорбції в ВЕРХ.

Метою роботи є: розробка молекулярної моделі сорбції-десольватації в адсорбційній рідинній хроматографії та її застосування для дослідження процесів конкурентної сорбції алкілароматичних сполук на срібломісткій нерухомій фазі, оптимізації розділення аналітів та вивчення їх π -комплекссоутворення з сріблом в умовах ВЕРХ.

Наукова новизна роботи.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

- запропонована молекулярна модель сорбції-десольватації в ВЕРХ, яка адекватно описує хроматографічну поведінку модельних аналітів при різному ступені покриття поверхні адсорбенту адсорбованим компонентом бінарної рухомої фази;

- розроблений зручний та ефективний динамічний метод оптимізації розділення органічних сполук різних класів, який полягає у визначенні часів утримування аналітів по відношенню до часів утримування довільно вибраного внутрішнього стандарту при змінній концентрації модифікатора в рухомій фазі і може бути застосований в будь-якому з варіантів адсорбційної рідинної хроматографії;

- вперше розроблена стабільна в роботі срібломістка нерухома фаза на основі силікагелю, хімічно модифікованого бензилсульфонатом срібла, здатна селективно розділяти алкілароматичні вуглеводні, кетони та спирти за рахунок утворення рівноважних π -комплексів аналітів з іоном срібла;

- вперше методом ВЕРХ на срібломісткій нерухомій фазі досліджене π -комплексоутворення алкілароматичних сполук з сріблом і більш детально визначені фактори, які впливають на стійкість таких π -комплексів;

- запропоновані критерії вибору складу рухомої фази для прогнозування результатів та аналітичного розділення критичних пар аналітів.

Практичне значення роботи. На основі проведених досліджень розроблений зручний і ефективний динамічний метод оптимізації у ВЕРХ, що дозволяє прогнозувати умови розділення аналітів в ізократичному та градієнтному режимах хроматографічного аналізу. Чітко визначені фактори, що впливають на стійкість π -комплексів алкілароматичних сполук з сріблом та знайдені умови аналітичного розділення більшості з вивчених ізомерів та гомологів на срібломісткій нерухомій фазі.

Срібломісткі нерухомі фази такого типу доцільно використовувати в хроматографічному аналізі органічних сполук, здатних до π -комплексоутворення з іоном срібла а також для дослідження міжфазових процесів в ВЕРХ з локалізованим одноцентровим характером сорбції.

Основні положення, що винесені на захист.

1. Молекулярна модель сорбції-десольватації в адсорбційній рідинній хроматографії, що базується на відомих теоріях конкурентної адсорбції і відрізняється від існуючих моделей врахуванням будь-якого ступеня покриття поверхні нерухомої фази модифікатором, припущенням про нестехіометричність десольватації та виразі впливу модифікатора на елююючу силу рухомої фази через добуток його концентрації на константу рівноваги сорбції на нерухомій фазі;

2. Динамічний метод оптимізації розділення в ВЕРХ, що базується на лінійній залежності логарифмів факторів ємності аналізу та довільно вибраного внутрішнього стандарту і на базі простого графічного аналізу

дозволяє визначити оптимальний склад бінарної рухомої фази для розділення критичних пар аналітів;

3. Срібломістка нерухома фаза, придатна як для аналітичного розділення органічних сполук різних класів, здатних до π -комплексотворення з сріблом, так і для дослідження міжфазових процесів в ВЕРХ.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на XXVII конференції молодих вчених інституту органічної хімії АН УРСР (Київ, 1991 р.), Першому з'їзді хроматографістів України (Київ, 1993 р.), 10-му Міжнародному симпозиумі, присвяченому перспективам та застосуванню хроматографії в промисловості (Братислава, Словаччина, 1996 р.).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано шість робіт.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, трьох розділів, висновків і списку цитованої літератури (177 найменувань). Робота вміщує 172 сторінки, з них 26 рисунків, 22 таблиці, 127 сторінок тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, мета, визначена наукова та практичне значення роботи.

Перший розділ, який складається з трьох частин, носить оглядовий характер. В першій частині представлений стислий огляд існуючих підходів до вивчення будови π -комплексів ненасичених вуглеводнів із сріблом, який показує, що, незважаючи на великий інтерес до таких сполук, молекулярні комплекси алкілароматичних вуглеводнів з сріблом вивчені недостатньо через низьку стійкість останніх.

У другій частині наведені літературні дані по застосуванню сполук срібла в рідинній хроматографії для аналітичного та препаративного розділення органічних сполук різних класів, здатних утворювати π -комплекси з срібломісткою нерухомою фазою. Показано, що, незважаючи на широке застосування срібломістких нерухомих фаз в хроматографічній практиці, їхнім основним недоліком є недостатня стійкість та низька відтворюваність в умовах експерименту, тому розробка нових, більш стійких та надійних срібломістких нерухомих фаз є й надалі актуальною.

В третій частині розглянуті існуючі моделі конкурентної сорбції в вискоєфективній рідинній хроматографії. Емпіричний підхід, застосований при розробці цих моделей, призводить до введення певних обмежень на концентрацію компонента бінарної рухомої фази, що сорбується (вона повинна бути достатньою для утворення моношару адсорбату на поверхні адсорбенту), окремі положення моделей протирічають відомим теоріям конкурентної адсорбції, а деякі параметри рівнянь моделей не мають чіткого фізико-хімічного змісту і їх визначення потребує трудомістких хроматографічних експериментів. Узагальнюючої моделі ВЕРХ, яка б

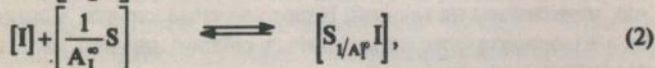
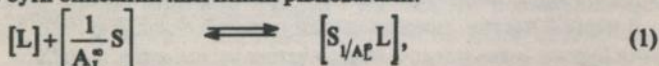
спиралась на існуючі теорії конкурентної адсорбції і була придатна для опису хроматографічних процесів незалежно від ступеня покриття поверхні адсорбенту сольватуючим компонентом бінарної рухомої фази, немає.

У другому розділі наведені методики проведення хроматографічних експериментів, а також методики синтезу срібломісткої нерухомої фази та деяких стандартів.

У третьому розділі наведений вивід рівнянь молекулярної моделі сорбції-десольватації в ВЕРХ, представлені експериментальні дані по дослідженню хроматографічної поведінки модельних аналітів, а також їх аналіз з точки зору моделі.

Спираючись на найбільш розвинені на даний час стехіометричну та осмотичну теорії адсорбції, запропонована модель припускає, що різні адсорбати займають різну площу на поверхні адсорбенту, а також що із змішаного розчинника адсорбується тільки один компонент (модифікатор L), а решта компонентів інертні в процесі адсорбції. Оцінкою площі е адсорбційна ємність адсорбенту A° (гранична кількість молів адсорбату, що може розміститись на площі, яка відповідає одному граміві адсорбенту) по відношенню до адсорбату.

Процес адсорбції модифікатора L та аналіту I на поверхні адсорбенту може бути описаний хімічними рівновагами:



де S - відповідає масі активних центрів на грам адсорбенту, $(1/A_L^{\circ})S$ та $(1/A_I^{\circ})S$ - кількість адсорбенту, еквівалентна одному молю речовини, що адсорбується.

Рівняння термодинамічного балансу, що відповідають цим рівновагам, можуть бути представлені так:

$$\mu_L^{\circ} + RT \ln [L] + \frac{1}{A_L^{\circ}} \mu_s = \frac{1}{A_L^{\circ}} \mu_{s(L)}^{\circ} + \mu_{L(s)}^{\circ} + RT \ln A_L, \quad (3)$$

$$\mu_I^{\circ} + RT \ln [I] + \frac{1}{A_I^{\circ}} \mu_s = \frac{1}{A_I^{\circ}} \mu_{s(I)}^{\circ} + \mu_{I(s)}^{\circ} + RT \ln A_I, \quad (4)$$

де μ° та $\mu_{(s)}^{\circ}$ - стандартні мольні хімічні потенціали речовин в розчині та на поверхні адсорбенту, A - концентрація речовини в масі адсорбенту (моль/г). Індекси L та I відносяться до модифікатора та аналіту відповідно. $(1/A_L^{\circ})\mu_{s(L)}^{\circ}$ та $(1/A_I^{\circ})\mu_{s(I)}^{\circ}$ - стандартні хімічні потенціали повністю зайнятої поверхні адсорбенту, що відповідає 1 молю модифікатора L та аналіту I.

Враховуючи, що фактор ємності аналіту I:

$$k' = \frac{A_L^* \theta_{sl} V_{нФ} \rho_s}{[I] V_{рФ}}, \quad (5)$$

де $V_{нФ}$ и $V_{рФ}$ - об'єми нерухої та рухої фаз, ρ_s - густина адсорбенту, θ_{sl} - частка поверхні адсорбенту, зайнята молекулами аналіту, спільне рішення рівнянь (3) та (4) дає рівняння конкурентної адсорбції для ВЕРХ:

$$\ln k' = \ln \left(\frac{V_{нФ} \rho_s}{V_{рФ}} \right) - \frac{\Delta G_1^0}{RT} - \frac{A_L^*}{A_I^*} \left[\frac{1}{A_L^*} \frac{\Delta G_{sl}^0}{RT} + \ln \frac{K_L [L]}{\theta_{sl}} \right], \quad (6)$$

де ΔG_1^0 - зміна стандартної енергії аналіту при переносі 1 молю адсорбату з одномолярного розчину на еквівалентну кількість адсорбенту, ΔG_{sl}^0 - зміна стандартної енергії 1 граму адсорбенту в цьому процесі.

Враховуючи, що в ВЕРХ концентрація аналіту I незначна, для оцінки ступеня покриття поверхні адсорбенту молекулами модифікатора L може бути використана будь-яка з численних емпіричних та напівемпіричних ізотерм адсорбції, запропонованих в літературі, якщо вона підходить для вибраного типу адсорбції. Так, при використанні ізотерми Ленгмюра рівняння (6) зводиться до виду:

$$\ln k' = \ln \left(\frac{V_{нФ} \rho_s}{V_{рФ}} \right) - \frac{\Delta G_1^0}{RT} - \frac{A_L^*}{A_I^*} \left[\frac{1}{A_L^*} \frac{\Delta G_{sl}^0}{RT} + \ln(1 + K_L [L]) \right], \quad (7)$$

При $[L] \rightarrow 0$, з врахуванням (5), воно зводиться до рівняння ізотерми Генрі:

$$\theta_{sl} = K_1 [I]. \quad (8)$$

Як витікає з рівняння (7), форма співвідношення між фактором ємності аналіту та концентрацією модифікатора в рухомій фазі залежить від добутку $K_L [L]$ і може бути представлена так:

Інтервал значень $K_L [L]$	Лінійна апроксимаційна залежність
0.4 - 1.2	$k' = A - n[L]$ (9)
0.8 - 3.5	$\ln k' = A - n[L]$ (10)
3.5 - ∞	$\ln k' = A - n \ln [L]$ (11)
6.0 - ∞	$1/k' = A - n[L]$ (12)

Якщо $K_L [L] \gg 1$ (рівняння (11), що відповідає практично повному покриттю поверхні адсорбенту модифікатором ($\theta_{sl} \approx 1$), то у відповідності з рівнянням (7) повинна спостерігатись лінійна залежність $\ln k'$ від $\ln [L]$, що експериментально підтверджено для багатьох хроматографічних систем і використовується для оцінки слюючої сили модифікатора бінарної рухої фази та оптимізації її складу в моделі конкурентної сорбції Снайдера-Сочевинського. І тільки в цьому випадку тангенс кута нахилу прямої, у відповідності з рівнянням (7), дорівнює ступеню десольватації $N = A_L^* / A_I^* = n$. Для рівняння (12), яке відоме як рівняння моделей

Снайдера-Сочевинського та Скотта-Кучери, реальний ступінь десольватації рівний $-k'n[L]$. Рівняння (10) відоме як напівлогарифмічна залежність моделі Снайдера-Сочевинського для обернено-фазової рідинної хроматографії. Рівняння (9), яке описує хроматографічну поведінку аналітів при $\theta_{sl} < 1$, до цього часу не застосовувалось в хроматографічній практиці.

В загальному випадку, при $\theta_{sl} < 1$, залежність $\ln k'$ від $\ln[L]$ нелінійна і, виходячи з рівняння (7), ступінь десольватації визначається наступним рівнянням:

$$N = - \left[\frac{d \ln k'}{d \ln [L]} \right]_T = \frac{A_1^\infty}{A_1^\circ} \theta_{sl}. \quad (13)$$

В кожному випадку ступінь десольватації відображає кількість молекул модифікатора, що десорбується в розчин при адсорбції одного моля аналіту.

З наведеного вище аналізу можна зробити висновок, що рівняння різноманітних моделей, що використовуються в хроматографічній практиці для оптимізації складу рухомої фази, є окремими випадками рівняння загальної моделі.

Важливим висновком з рівняння (13) є те, що ступінь десольватації не залежить від енергії адсорбції аналіту. Крім того, відношення тангенсів кутів нахилу для будь-якої пари аналітів постійне і не залежить від концентрації модифікатора в усьому інтервалі ступенів заповнення поверхні адсорбенту.

Якщо один з аналітів вибрати як внутрішній стандарт, то:

$$\left[\frac{d \ln k'_i}{d \ln k'_{CT}} \right]_T = \left[\frac{d \ln k'_i}{d \ln [L]} \right]_T / \left[\frac{d \ln k'_{CT}}{d \ln [L]} \right]_T = \frac{A_1^\infty}{A_1^\circ} = N^*. \quad (14)$$

При спільному вирішенні рівняння (6) для двох аналітів, один з яких вибраний як стандарт:

$$\ln k'_i = \ln \left[\frac{V_{\text{нф}} \rho_s}{V_{\text{рф}}} K_1 A_1^\circ \right] + \frac{A_1^\infty}{A_1^\circ} \left\{ - \ln \left[\frac{V_{\text{нф}} \rho_s}{V_{\text{рф}}} K_{CT} A_{CT}^\circ \right] + \ln k'_{CT} \right\}. \quad (15)$$

Або в більш простому вигляді:

$$\ln k'_i = A + N^* \ln k'_{CT}, \quad (16)$$

де N^* - відносний ступінь десольватації.

Таким чином, незалежно від вигляду індивідуальних ізотерм адсорбції аналітів та модифікатора, навіть у випадку нелінійних залежностей $\ln k'_i$ і $\ln k'_{CT}$ від $\ln[L]$, для ідеальної хроматографічної системи зберігаються лінійні залежності $\ln k'_i$ від $\ln k'_{CT}$. Це нетривіальний і важливий висновок для хроматографічної практики, так як дозволяє за допомогою таких лінійних залежностей при мінімальному об'ємі експерименту визначити, чи буде селективність розділення змінюватися при зміні кількісного складу рухомої фази, а також вибрати оптимальні

умови розділення аналізованої суміші методом ВЕРХ. Величини відносних ступенів десольватації, визначені з рівнянь (14- 16), дають можливість чисельно оцінити відносні розміри молекул аналітів в адсорбційній фазі. Точка перетину ліній на графіку залежності $\ln k'_i$ від $\ln k'_{CT}$ відповідає оберненню вибірковості адсорбенту по відношенню до двох аналітів, і подальше зростання концентрації модифікатора призводить до переважної адсорбції аналіту з меншим розміром молекули.

В рівняння (15) не входять параметри, що відносяться до модифікатора, а це означає, що висновки, отримані з графіків для одного модифікатора, справедливі відносно будь-якого модифікатора, якщо він не вступає у специфічну взаємодію з аналітом у рухомій фазі і не викликає переорієнтацію молекулу аналіту в адсорбційній фазі.

При дослідженні хроматографічної поведінки алкілбензолів на срібломісткій нерухомій фазі, попередньо модифікованій водою, виявилось, що досягнення стабільного рівноважного стану хроматографічної системи потребує тривалого сльювання сухим гептаном для видалення залишків адсорбованої води. В такому динамічному режимі часи утримування аналітів зростають, що дозволяє при відсутності даних по концентрації модифікатора (води) в рухомій фазі побудувати графічні залежності $\ln k'_i$ від $\ln k'_{CT}$ у відповідності з рівнянням (16). На рис. 1 наведені оптимізаційні графічні залежності для вибраних алкілбензолів. Аналіз графічних залежностей показує, що ізомерні ксилоли, наприклад, не утворюють критичних пар (тобто не мають точок перетину) у всьому дослідженому інтервалі концентрацій модифікатора. В той же час 1,4-діізопропілбензол в залежності від ступеня сольватації нерухомої фази водою утворює почергово критичні пари з бензолом, толуолом та *l*-ксилолом, а 1,3-діетилбензол - з *m*-ксилолом. Можна зробити висновок, що критичну пару 1,4-діізопропілбензол- *l*-ксилол найкраще розділяти при значному вмісті води в хроматографічній системі, а його критичні пари з бензолом та толуолом при мінімальному. Критична пара 1,3-діетилбензол - *m*-ксилол в даних умовах може бути розділена тільки частково. Успішне застосування динамічного методу оптимізації розділення для алкілбензолів дозволило його направлене застосування в хроматографічному аналізі алкілнафталінів. Застосування води як модифікатора срібломісткої нерухомої фази для цих сполук виявилось неефективним, тому як модифікатори були застосовані добре розчинний у гептані та об'ємний 2-пропанол і обмежено розчинний (<6% об.) метанол. На рис. 2 наведені графічні залежності для 1,п-діметилнафталінів при використанні як модифікатора 2-пропанолу. Як видно з графіків, можна виділити дві кри-

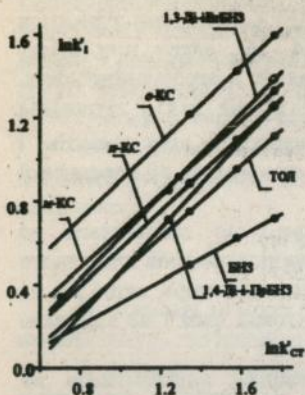


Рис. 1. Залежність $\ln k'$ алкілбензолів від $\ln k'$ стандарту (1,2,4,5-тетраметилбензол), модифікатор - вода; $T=338$ К

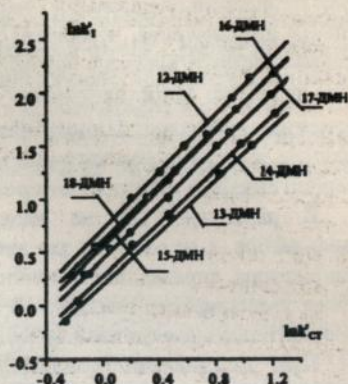


Рис. 2. Залежність $\ln k'$ 1,п-метилнафталінів від $\ln k'$ стандарту, модифікатор - 2-пропанол; $T=293,15$ К

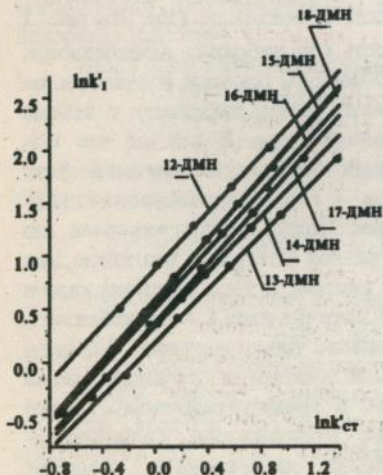


Рис. 3. Залежність $\ln k'$ 1,п-метилнафталінів від $\ln k'$ стандарту, модифікатор - метанол; $T=293,15$ К

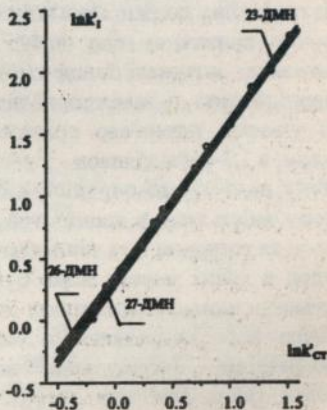


Рис. 4. Залежність $\ln k'$ 2,п-метилнафталінів від $\ln k'$ стандарту, модифікатор - метанол; $T=293,15$ К

тичні пари: 1,6- та 1,7-діметилнафталіни; 1,5- та 1,8-діметилнафталіни, які не можуть бути розділені у даному хроматографічному режимі. При заміні 2-пропанолу на метанол (рис. 3) тільки перша критична пара може бути успішно розділена. Застосування аналогічного графічного аналізу для 2,п-діметилнафталінів (рис. 4), показує, що не існує єдиних хроматографічних умов для аналітичного розділення усіх ізомерів: 2,6- та 2,7-діметилнафталіни розділяються незалежно від вмісту метанолу в хроматографічній системі, при значній сольватації нерухомої фази метанолом можна розділити критичну пару 2,3- та 2,6-діметилнафталіни, а при його мінімальному вмісті - критичну пару 2,3- та 2,7-діметилнафталіни.

Відомо, що утримування алкілароматичних сполук в адсорбційній рідинній хроматографії залежить від наступних факторів: кількість та структура алкільних замісників; взаємне розміщення алкільних замісників (*ortho*-ефект); довжина вуглецевого ланцюга алкільного замісника. В залежності від методу хроматографії та використовуваних нерухомих фаз часто важко визначити, який з цих факторів має найбільший вплив на утримування таких аналітів. Однак можна припустити, що в рідинній хроматографії на полярному адсорбенті утримування алкілароматичних вуглеводнів переважно визначається специфічною взаємодією аналіт-адсорбент, а її енергія залежить від розподілу електронної густини в ароматичному скелеті. Для алкілароматичних вуглеводнів, що традиційно вважаються слабкими π -електронодонорами, введення срібла в хроматографічну систему значно підсилює специфічну сорбцію ароматичних аналітів за рахунок утворення рівноважних π -комп-лексів на поверхні нерухомої фази в порівнянні з традиційними адсор-бентами. Енергія такої взаємодії повинна залежати від стабільності π -комплекса, що в свою чергу визначається стеричними факторами, густиною та напруженістю π -зв'язку, що бере участь в утворенні комплексу. Аналіз порядку виходу метилбензолів на срібломісткій нерухокій фазі дає можливість зробити наступні припущення: введення метильного замісника, який має додатній індукційний ефект, в бензольне кільце призводить до зростання утримування; при введенні двох метильних замісників визначальним є їх взаємне положення в бензольному кільці, тобто *o*-ксилол утримується значно сильніше *m*-ксилолу, який у свою чергу утримується краще за *l*-ізомер; при подальшому накопиченні метильних груп в ароматичному кільці найбільші часи утримування спостерігаються для ізомерів з більшою кількістю *o*-заміщень та зростанням несиметричності молекул, тоді як симетрично заміщені поліметилбензоли утримуються гірше.

Заміна метильного замісника на більш об'ємний етильний, ізопропільний чи *трет*-бутильний не вносять помітного вкладу у

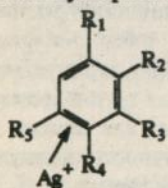
стабільність відповідних π -комплексів. Виняток складають адамантилбензол та адамантилтолуол, які мають аномально великі часи утримування.

Ці факти неможливо пояснити виходячи лише з позитивного індукційного ефекту алкільного замісника. Ймовірно, що стабільність π -комплексів алкільбензолів із сріблом залежить від здатності молекули поляризуватися при підході до електрофільного іона срібла. Чим рухливіша електронна оболонка молекули в цілому, тим більша вірогідність накопичення максимальної електронної густини на тому подвійному зв'язку бензольного кільця, який вступає у π -комплексоутворення. *орто*-Заміщення може призводити до такої взаємодії замісників, яка спричиняє спотворення валентних кутів та зв'язків, викликаючи додаткове напруження молекули за рахунок взаємного їх відштовхування. Участь молекули в π -комплексоутворенні знижує напруженість π -електронної системи за рахунок перерозподілу електронів між молекулою аналіту та іоном срібла, причому стабільність комплексу прямо пропорційна напруженості зв'язку, що бере участь в π -комплексоутворенні та густині π -електронів на цьому зв'язку.

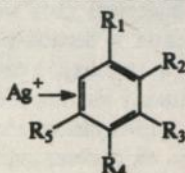
Аналіз ентропійного внеску в енергію утримування, визначеного з лінійної залежності логарифма фактора ємності від зворотної температури, показав, що кожне 1,2-заміщення метильної групи в бензольне кільце адитивно збільшує ентропію сорбції на $\sim 2,5$ Дж/(моль \cdot K).

Таким чином, можна зробити висновок, що в утримуванні алкільбензолів на срібломісткій нерухомій фазі визначальним є взаємне розміщення алкільних замісників (*орто*-ефект), а також їх кількість, тоді як довжина вуглецевого ланцюга та його будова не відіграють помітної ролі. Останнє твердження не відноситься до адамантилбензолів, для яких можливо, висока стабільність комплексів пояснюється високою здатністю адамантильного замісника поляризуватися під дією зовнішніх чинників.

Беручи до уваги літературні дані з рентгеноструктурного аналізу (РСА), дослідження спектрів ЯМР ^{13}C π -комплексів алкільбензолів з солями срібла, та результати власних досліджень, можна запропонувати наступні схеми утворення π -комплексів метилбензолів з іоном срібла:



(1-6)



(7-10)

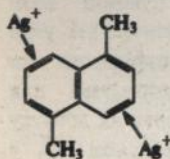
1. 1-Метил- (ЯМР ^{13}C);
2. 1,2-Диметил- (ЯМР ^{13}C , РСА);
3. 1,3-Диметил- (ЯМР ^{13}C , РСА);
4. 1,2,3-Триметил-;
5. 1,3,5-Триметил-;
6. 1,2,3,5-

Тетраметил-; 7. 1,4-Диметил- (ЯМР ^{13}C); 8. 1,2,4-Триметил-; 9. 1,2,4,5-Тетраметил-; 10. 1,2,3,4-Тетраметил-.

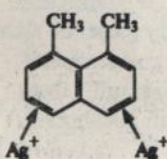
Можна також припустити переважний внесок поляризаційного фактору в енергію адсорбції алкілбензолів на срібломісткій нерухомій фазі в порівнянні з стеричним.

Аналіз хроматографічної поведінки алкілнафталінів на срібломісткій нерухомій фазі однозначно вказує на її подібність до хроматографічної поведінки алкілбензолів, хоча алкілнафталіни відрізняються від останніх більшою стабільністю їхніх π -комплексів з іоном срібла за рахунок більшої густини π -електронної хмари. Нафталін, на відміну від бензолу, має два монозаміщених та десять дізаміщених ізомерів, що дещо утруднює чітке визначення факторів, які впливають на їх хроматографічне утримування. Незважаючи на це, можна відмітити, що α -алкілнафталіни утримуються краще β -ізомерів. 1,п-заміщені диметилнафталіни за зростанням стійкості їхніх π -комплексів розміщуються в наступний ряд: $1,3 < 1,4 < 1,7 \approx 1,6 < 1,5 \approx 1,8 < 1,2$; 2,п- диметилнафталіни - в наступний ряд: $2,7 < 2,6 < 2,3$. Наявність замісників в α -положенні нафталінового скелету збільшує стабільність відповідних π -комплексів, причому цей вплив зростає при їхньому розміщенні в різних кільцях, розміщення двох замісників в *орто*-положенні також збільшує стабільність відповідних π -комплексів, причому визначальним є наявність замісника в α -положенні (1,2-диметилнафталін утримується найкраще споміж усіх ізомерів). Зростання довжини вуглецевого ланцюга алкільного замісника з C_1 до C_{12} не вносить помітного вкладу в хроматографічне утримування відповідних моноалкілнафталінів: відносна різниця в часах утримування пар α - , β -ізомерів дещо зменшується, залишаючись постійною, починаючи з довжини вуглецевого ланцюга C_4 , і достатньою для їх аналітичного розділення. Хроматографічне утримування досліджених триметилнафталінів ($1,3,7 < 2,3,6 < 2,3,5$) вказує на пріоритет *орто*-заміщення в порівнянні з α -заміщенням.

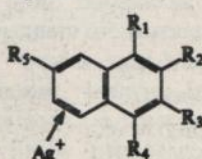
Приймаючи до уваги орієнтуючий вплив алкільного замісника в нафталіновому скелеті, та літературні дані з РСА π -комплексу нафталіну з перхлоратом срібла, можна запропонувати наступні схеми утворення π -комплексів метилнафталінів з іоном срібла:



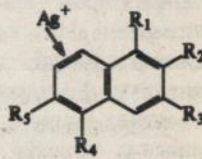
(11)



(12)



(13-21)



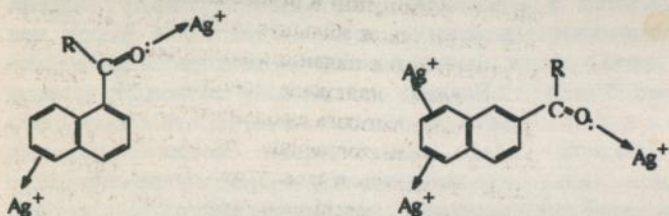
(22-25)

13. 1-Метил-; 14. 2-Метил-; 15. 1,2-Диметил-; 16. 1,3-Диметил-;
17. 1,4-Диметил-; 18. 1,7-Диметил-; 19. 2,3-Диметил-; 20. 2,7-Диметил-;

21. 1,3,7-Триметил-; 22. 1,6-Диметил-; 23. 2,6-Диметил-;
24. 2,3,5-Триметил-; 25. 2,3,6-Триметил-.

Для підтвердження дієздатності рівняння (6) в ВЕРХ, особливий інтерес викликають дослідження хроматографічної поведінки гомологічних рядів сполук, для яких можна припустити ідентичність взаємодії аналітів з адсорбційно-активними центрами нерухокої фази. В цьому випадку, у відповідності з рівнянням (6), різниця в утримуванні ряду аналітів повинна визначатися тільки різницею відповідних ступенів десольватації. Такими аналітами є ряди α - і β -заміщених алкілнафтилкетонів та алкілнафтилкарбінолів з лінійними вуглецевими ланцюгами C_7-C_{11} , для яких при адсорбції на срібломісткій нерухокій фазі можливе утворення двох типів комплексів - по ароматичному ядру та по атому кисню.

Виходячи з уявлення про реакційну здатність заміщених нафталінів в реакціях електрофільного заміщення можна припустити, що максимальну стійкість при температурах 20-50°C мають тільки два типи локалізованих комплексів з іоном срібла:



При порівнянні часів утримування рядів досліджених кетонів при модифікації нерухокої фази 2-пропанолом (0.045, 0.06 та 0.075 % об.) виявилось, що β -заміщені кетони утримуються краще відповідних α -ізомерів (в алкілнаф-талінах навпаки). На рис. 5 зображені залежності $\ln k'$ від концентрації модифікатора для (α -нафтил)гептилкетону при різних температурах. Ці залежності нелінійні, що у відповідності з рівнянням (6) свідчить про зниження ступеня заповнення поверхні адсорбенту модифікатором при зменшенні його концентрації в рухокій фазі. Розраховані відносно фіктивного стандарту (середнє арифметичне $\ln k'$ усієї хроматографічної серії для кожної концентрації модифікатора та температури) відносні ступені десольватації були використані для розрахунку реальних ступенів десольватації досліджених сполук як добутку відносних ступенів десольватації аналіту та стандарту. Розрахунок N_{CT}^* у відповідності з рівнянням (7) показав, що адсорбція модифікатора незадо-

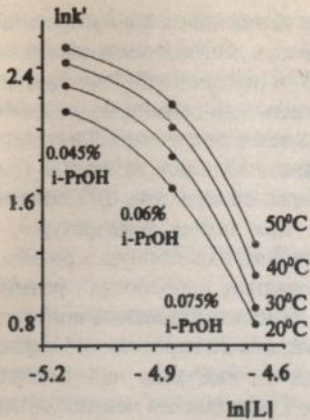


Рис. 5. Залежність $\ln k'$ $(\alpha\text{-нафтил)гептилкетон}$ від $\ln[L]$ модифікатора при різних температурах.

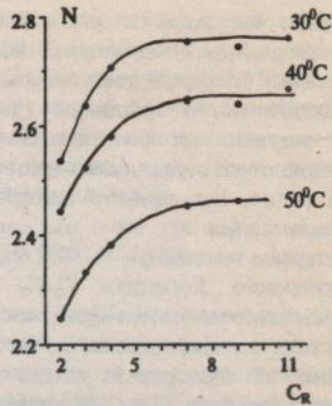


Рис. 6. Залежність ступеня десольватації від довжини вуглецевого ланцюга $(\alpha\text{-нафтил)алкілкетонів}$ при різних температурах.

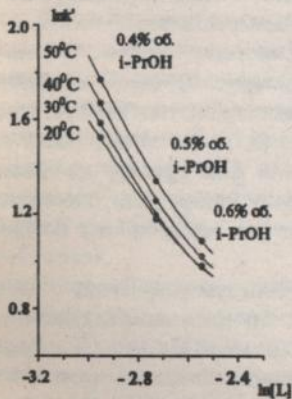


Рис. 7. Залежність $\ln k'$ $(\alpha\text{-нафтил)гептилкарбінолу}$ від $\ln[L]$ модифікатора при різних температурах.

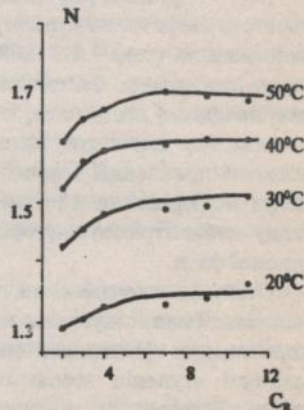


Рис. 8. Залежність ступеня десольватації від довжини вуглецевого ланцюга $(\alpha\text{-нафтил)алкілкарбінолів}$ при різних температурах.

вільно описується ізотермою Ленгмюра. Тому ці значення були розраховані з нелінійних залежностей $\ln k'_{ST}$ від $\ln[L]$ при кожній температурі, як похідної в середній точці, методом параболічної інтерполяції. Застосування фіктивного внутрішнього стандарту зводить до мінімуму похибку розрахунків і не призводить до викривлення залежностей при $T = \text{const}$. Із залежностей ступеня десольватації від довжини алкільного замісника (рис. 6) видно, що характер адсорбції досліджених сполук при 20°C значно відрізняється від того, що спостерігається при інших температурах. В інтервалі температур 30-50°C ступінь десольватації для аналітів з розміром алкільного замісника C_2-C_4 зростає, подальше зростання розмірів алкільного замісника практично не впливає на нього. Це можна пояснити, виходячи з припущення, що адсорбція відбувається по карбонільній групі, а лінійний вуглецевий ланцюг орієнтований в напрямку від поверхні нерухомої фази. При 20°C ступені десольватації всіх аналітів менші, ніж при 30°C і практично не залежать від розмірів вуглеводного замісника, що, ймовірно, пов'язане з переорієнтацією молекул аналіту в двохвимірній адсорбційній фазі і переважною координацією не по атому кисню, а по подвійному зв'язку нафталінового скелету. Характерно, що така переорієнтація спостерігається для обох ізомерів положення.

При хроматографічному дослідженні алкілнафтилкарбінолів використовували ту саму рухому фазу, але концентрація модифікатора була значно вищою (0,4, 0,5 і 0,6% об.). Як і у випадку кетонів, β -ізомери утримуються краще. Залежність $\ln k'$ від $\ln[L]$ (рис. 7) також нелінійна, однак, на відміну від кетонів, для карбінолів спостерігаються ввігнуті криві, що неможливо пояснити, виходячи з рівнянь (6,7). Ймовірно, такий вид залежності пов'язаний з протіканням в рухомій фазі процесу димеризації молекул модифікатора з утворенням неполярних квадруполів, що знижує реальну концентрацію модифікатора, здатного до адсорбції на поверхні нерухомої фази.

Оскільки залежності $\ln k'$ від $\ln[L]$ нелінійні, для розрахунку ступенів десольватації застосовувались методи, аналогічні розрахункам для кетонів, з використанням фіктивного внутрішнього стандарту. На рис. 8 наведені залежності ступенів десольватації від довжини лінійного вуглецевого ланцюга. Розгляд цих залежностей аналогічно залежностям для кетонів дозволяє припустити, що адсорбція карбінолів відбувається тільки по атому кисню в усьому інтервалі досліджених температур. Такий висновок є досить логічним, враховуючи, що енергія адсорбції карбінолів набагато вища за енергію адсорбції кетонів на срібломісткій нерухомій фазі (~ 17 кДж/моль).

Розрахунок геометрії молекул α -, β -заміщених алкілнафтилкетонів та алкілнафтилкарбінолів методом ММХ показав, що в α -заміщених сполуках зв'язок вуглець-кисень направлений перпендикулярно до площини

ароматичної системи, в той час як для β -заміщених сполук цей зв'язок практично копланарний з нафталіновим скелетом. На наш погляд, зміна порядку виходу ізомерів положення в порівнянні з алкілнафталінами пов'язана з просторовим фактором підходу аналіту до координаційного центру і є додатковим підтвердженням координації по атому кисню.

Для всіх пар досліджених ізомерів знайдені оптимальні умови аналітичного розділення на срібломісткій нерухомій фазі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Запропонована молекулярна модель сорбції-десольватації для високоефективної рідинної хроматографії, що відрізняється від існуючих припущенням про нестехіометричність десольватації та виразом впливу модифікатора на елюючу силу рухомої фази через добуток його концентрації на константу рівноваги сорбції на нерухомій фазі, і адекватно описує хроматографічну поведінку модельних аналітів при різних ступенях покриття поверхні адсорбенту сольватуючим компонентом бінарної рухомої фази та при різних температурах. Показано, що існуючі рівняння моделей сорбції у високоефективній рідинній хроматографії є окремими випадками запропонованої моделі.

2. Розроблений зручний та ефективний динамічний метод оптимізації розділення органічних сполук різних класів, що базується на лінійній залежності логарифма фактора ємності аналіту від логарифма фактора ємності довільно вибраного внутрішнього стандарту і запропоновані критерії вибору складу рухомої фази для прогнозування результатів та аналітичного розділення критичних пар аналітів. Показано, що тангенс кута нахилу оптимізаційного графіка залежить тільки від якісного складу бінарної рухомої фази і не залежить від концентрації її сольватуючого компонента.

3. Запропонована нова срібломістка нерухома фаза, стабільна в умовах хроматографічного експерименту і придатна для аналітичного розділення алкілароматичних вуглеводнів, спиртів і кетонів, здатних утворювати π -комплекси з іоном одновалентного срібла.

4. На підставі аналізу даних утримування алкілнафтилкетонів та алкілнафтилкарбінолів встановлено, що при температурах вище 30°C утворення комплексу кетону з іоном срібла здійснюється через атом кисню, при 20°C відбувається переорієнтація аналіту в адсорбційному шарі і в комплексоутворення вступає один з подвійних зв'язків нафталінового скелету, тоді як карбіноли утворюють комплекс тільки через атом кисню в усьому інтервалі досліджених температур.

5. Знайдені умови хроматографічного аналізу більшості досліджених ізомерів та гомологів.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Родионов В.Н., Черняев Б.В., Верповский Н.С., Кржиж И., Водичка Л., Мохорт Ю.Г., Юрченко А.Г. Оптимизация разделения полиалкилбензолов в высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Журн. аналит. химии, т. 47, № 9, 1992 г., С. 1648-1664. Ярхо Ю.Г. (Мохорт Ю.Г.) самостійно зроблено експеримент, попередні обчислення експериментальних даних та побудова графічних залежностей.

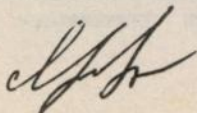
2. Родионов В.Н., Черняев Б.В., Верповский Н.С., Кржиж И., Ярхо Ю.Г., Юрченко А.Г., Болдог И.И. Динамический метод оптимизации разделения в адсорбционной жидкостной хроматографии. // Украинский химический журнал, т. 58, № 12, 1992 г., С. 1100-1105. Ярхо Ю.Г. самостійно зроблено експеримент, попередні обчислення експериментальних даних та побудова графічних залежностей.

3. V.N.Rodionov, B.V.Chernyaev, J.Kriz, Yu.G.Yarkho, A.G.Yurchenko. Some Aspects of Adsorption Liquid Chromatography Theory. //10-th International Symposium "Advances and Application of Chromatography in Industry", Bratislava, SR, 1996. - P. 11-12. Ярхо Ю.Г. самостійно проведені експерименти для підтвердження теоретичних викладок, попередня математична обробка результатів експериментів та побудова графічних залежностей.

4. Yu.G.Yarkho, V.N.Rodionov, B.V.Chernyaev, A.G.Yurchenko. HPLC of α -, β -Substituted Naphthalenes on Silver-Loaded Ststationary Phase. // 10-th International Symposium "Advances and Application of Chromatography in Industry", Bratislava, SR, 1996. - P. 95-96. Ярхо Ю.Г. самостійно синтезовані відповідні стандарти, проведено хроматографічний експеримент, його попередня обробка та побудова графічних залежностей. З наведеної тематики також зроблена стендова доповідь.

5. Ярхо Ю.Г. Изучение комплексобразования алкилбензолов с серебром методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // В сб.: XXVII конференция молодых ученых института органической химии АН УССР. Тез. докл. Киев, 1991 г., С.13. Ярхо Ю.Г. зроблена усна доповідь з представленої тематики.

6. Родионов В.Н., Ярхо Ю.Г., Верповский Н.С. Разделение изомерных метилнафталинов методом ВЭЖХ на серебросодержащей неподвижной фазе. // В сб.: I съезд хроматографистов Украины. Тез. докл. Киев, 1993 г., С. 45. Ярхо Ю.Г. зроблена стендова доповідь з представленої тематики.



Ярхо Ю.Г. Процессы равновесной сорбции алкилароматических соединений в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев, 1997 г.

Защищаются 6 работ по равновесной адсорбции различных классов алкилароматических соединений (алкилбензолов, алкилнафталинов, алкилнафтилкетонов и алкилнафтилкарбинолов), исследованной методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), при использовании в качестве неподвижной фазы силикагеля, химически модифицированного бензилсульфонатом серебра.

Предложены молекулярная модель сорбции-десольватации и динамический метод оптимизации, позволяющие прогнозировать условия разделения аналитов в изократическом и градиентном режимах ВЭЖХ. Разработана новая устойчивая серебросодержащая фаза, селективная к разделению органических соединений различных классов, способных к π -комплексобразованию с серебром. Исследовано π -комплексобразование алкилароматических аналитов с серебром в условиях ВЭЖХ.

Yarkho Yu. G. Equilibrium sorption processes of alkylaromatic compounds in high performance liquid chromatography. Manuscript.

Cand. Sc. Thesis in speciality 02.00.04 - physical chemistry, National Technical University of Ukraine "KPI", Kyiv, 1997.

Six scientific works containing the results of alkylaromatic compounds (alkylbenzenes, alkylnaphthalenes, alkylnaphthylketones and alkylnaphthylcarbinols) equilibrium adsorption study by HPLC on silica, chemically modified by silver benzyisulfonate stationary phase.

The molecular sorption-desolvation model and the dynamic method of optimization, which allow to predict the chromatographic conditions for analytes separation under isocratic and gradient HPLC modes have been proposed. The new stable silver containing stationary phase has been developed. The selectivity of such stationary phase for separation of organic compounds capable to form π -complexes with silver has been shown. π -Complex formation of alkylaromatic compounds with silver has been studied under HPLC conditions.

Ключові слова: високоєфективна рідинна хроматографія, рухома фаза, срібломістка нерухома фаза, молекулярна модель сорбції-десольватації, адсорбція, хемосорбція, ступінь десольватації, час утримування, фактор ємності, π -комплекс, внутрішній стандарт, динамічний режим, селективність, індукційний ефект, індуктомірний ефект.

AB 36.980