

На правах рукописи

Лапшин Сергей Викторович

**АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ  
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СЛОЯМИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

02.00.04 - физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



САМАРА-2004

Работа выполнена на кафедре общей химии и хроматографии ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Онучак Людмила Артемовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Сердан Анхель Анхелевич  
доктор химических наук, профессор  
Леванова Светлана Васильевна


Ведущая организация: Институт физической химии РАН

Защита состоится " 22 " декабря 2004 г. в 15 час. на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Самарского государственного университета

Автореферат разослан" 19 " ноября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, кандидат  
химических наук



Бахметьева Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие науки, техники и технологии требует разработки фундаментальных подходов к созданию высокоселективных адсорбентов с регулируемыми сорбционными свойствами для разделения сложных смесей органических соединений, в том числе содержащих изомеры. В настоящее время хорошо изучены адсорбционные свойства графитированной термической сажи (ГТС) - простейшего углеродного адсорбента с однородной неспецифической поверхностью, обладающего высокой чувствительностью к пространственному строению молекул адсорбатов. Поверхность ГТС представляет собой базисную грань графита, вследствие чего этот адсорбент малочувствителен к наличию у молекул адсорбатов дипольных и квадрупольных моментов. Вместе с тем ряд недостатков, присущих ГТС, таких как малая механическая прочность гранул, высокая энергия дисперсионных взаимодействий "адсорбат - адсорбент", затрудняющая десорбцию с ее поверхности труднолетучих (высококипящих) соединений, зависимость характеристик поверхности от режима термической обработки исходной неграфитированной сажи, препятствует ее практическому использованию в адсорбционных технологиях и газовой хроматографии. Адсорбционное модифицирование графитированных саж плотными мономолекулярными слоями высококипящих жидкостей позволяет направленно регулировать селективные свойства адсорбента, повысить химическую и геометрическую однородность поверхности, увеличить механическую прочность за счет лучшей адгезии частиц адсорбента-носителя.

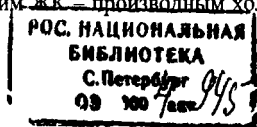
Модифицирование графитированных саж анизометричными молекулами термотропных жидких кристаллов (ЖК) позволяет создать на их практически плоской поверхности высокоориентированный слой, свойства которого в основном определяют характер адсорбции молекул из газовой фазы и, в том числе, селективные свойства по отношению к пространственным изомерам (Щербакова с сотр.).

Практическое применение модифицированных графитированных саж требует детального изучения их адсорбционных свойств по отношению к соединениям различных классов и развития молекулярно-статистической теории адсорбции, позволяющей предсказывать термодинамические характеристики адсорбции и селективные свойства модифицированных адсорбентов. Актуальность работы подтверждается поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32587) и Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России» (проект № ИО 588/918).

**Целью работы** являлось экспериментальное исследование термодинамических характеристик адсорбции органических соединений из газовой фазы на графитированных сажах, модифицированных монослоями термотропных ЖК с каламитной (вытянутой) формой молекул и анализ возможности применения полуэмпирической молекулярно-статистической теории для описания адсорбции на поверхности модифицированной ГТС.

В связи с поставленной целью в задачи исследования входило:

1. Установление закономерностей изменения термодинамических характеристик адсорбции неполярных и малополярных органических соединений при модифицировании ГТС монослоем нематического ЖК.
2. Изучение роли специфических взаимодействий при адсорбции полярных соединений на ГТС, модифицированной нематическим ЖК с полиэфирным макроциклическим фрагментом в центре молекулы.
3. Изучение влияния степени неоднородности поверхности адсорбента-носителя, модифицированного хиральным нематическим ЖК — произвольным холестерином, — на



адсорбцию различных органических соединений, в том числе хиральных.

4. Изучение селективных свойств графитированных саж, модифицированных нематическими ЖК, по отношению к изомерам органических соединений.

5. Получение, изучение адсорбционных свойств и возможностей практического применения в газо-адсорбционной хроматографии микрогетерогенного адсорбента на основе микрочастиц (0,5 - 1 мкм) ГТС и макропористого кремнеземного твердого носителя, модифицированного нематическим ЖК.

6. Изучение особенностей применения молекулярно-статистической теории адсорбции для расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) органических соединений на ГТС, модифицированной анизотропными монослоями с ориентационной упорядоченностью и трансляционной периодичностью в расположении молекул мезогенного модификатора.

**Научная новизна** работы связана с выявлением закономерностей адсорбции органических соединений из газовой фазы на различных графитированных сажах, модифицированных ахиральными и хиральными нематическими ЖК различной полярности и теоретическим рассмотрением адсорбции на модифицированной ГТС в рамках молекулярно-статистической теории.

**Основными новыми научными результатами и положениями**, которые автор выносит на защиту являются:

1. Результаты сравнительного анализа адсорбционных свойств графитированных саж Sterling MT, Sterling FTFF и ECI MT №990, использованных в работе для адсорбционного модифицирования жидкими кристаллами.

2. Результаты изучения газохроматографическим методом термодинамических характеристик адсорбции органических соединений различных классов на графитированных термических сажах, модифицированных монослоями пяти ЖК (таблица 1) и связи ТХА с пространственным строением и электронными характеристиками молекул адсорбатов и мезогенных модификаторов.

3. Экспериментальные данные о селективных свойствах модифицированных графитированных саж по отношению к различным изомерам в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

4. Методы введения поправок в атом-атомные потенциальные функции взаимодействия "адсорбат - модифицированный адсорбент" и учета анизотропии монослоя модификатора при проведении молекулярно-статистических расчетов ТХА на модифицированной ГТС.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты могут быть привлечены для развития молекулярно-статистической теории адсорбции из газовой фазы на модифицированной ГТС, разработки изомерспецифичных адсорбентов для газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа и энантиоселективных гетерогенных катализаторов.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 7 статей, тезисы 10 докладов. Результаты исследований докладывались на IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина, Москва, 24-28 апреля 2001 г.), второй Международной конференции молодых ученых и студентов (Самара, 11-13 сентября 2001 г.), XXVII Самарской областной студенческой конференции (Самара, 2001 г.), XII Всеросс. конф. по газовой хроматографии (Самара, 2002 г.), XIV Международной конференции по химической термодинамике (С-Петербург, 2002 г.), "100 years of chromatography" 3-rd International Sym-

posium on Separations in BioSciences. SBC 2003 (Moscow, 13 - 18 May, 2003), XVI European chemistry at interfaces conference (Vladimir, Russia, May 14-18, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21 - 26 сентября 2003 г.), V-th International Meeting on Lyotropic Liquid Crystals (September 22-25, 2003. Ivanovo, Russia).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, в которых изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 52 рисунка и список литературы из 65 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы и сформулированы цели исследования. Отмечена перспективность использования ЖК в качестве модификаторов ГТС как для развития молекулярно-статистической теории адсорбции из газовой фазы, так и увеличения селективности газохроматографического разделения органических соединений различных классов и изомеров.

Первая глава (обзор литературы) состоит из двух частей. В п. 1.1 рассмотрены цели и возможности адсорбционного модифицирования ГТС монослоями высококипящих органических соединений. В п. 1.2 представлены результаты исследования строения высокоупорядоченных монослоев ЖК на различных твердых подложках, в том числе на графите, различными физическими и физико-химическими методами, описаны способы их получения, обсуждается ориентационное поведение молекул мезогенов в монослое.

Во второй главе рассматриваются объекты исследования и изложены методики эксперимента и расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА).

В работе использовали термические сажи Sterling MT ( $S_{\text{ж}} = 7.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ), Sterling FTFF ( $S_{\text{ж}} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и ЕСІ МТ №990° ( $S_{\text{ж}} = 8.78 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а в качестве мезогенных модификаторов - нематические ЖК: 4-октилоксибензил-4'-н-пентилоксибензоат (ОФПБ), 4,5'-бис(4-децилоксибензоилоксибензилденамино)добензо-18-краун-6 (ДАДБ-18-К-6), 4,4'-диэтоксизаоксисбензол (н,н'-азоксифенетол, АОФ), 4,4'-диметоксизаоксисбензол (азоксизанизол, ПАА) и холестерил-4-н-пентилоксибензоат (ХПБ). Жидкие кристаллы очищали многократной перекристаллизацией из раствора; их чистоту оценивали по температурам фазовых переходов, которые совпадали с литературными. Структурные формулы и температуры фазовых переходов ЖК представлены в таблице 1.

Молекулярные массы, поляризуемости  $\alpha$ , дипольные моменты  $\mu$  и величины максимальной площади проекции молекул ЖК на плоскую поверхность (посадочные площадки  $s_1$ ) представлены в таблице 2.

Модификатор наносили из раствора в хлороформе; количество модификатора, необходимое для образования монослоя на поверхности сажи, определяли на основании рассчитанных значений посадочной площадки  $s_1$  молекул ЖК. Величины поляризуемости, дипольного момента и посадочной площадки были рассчитаны в программе NupercChem (Nupercube, Inc., 2000). Геометрия молекул оптимизировалась методом молекулярной механики с использованием силового поля ММ+.

\* Автор благодарит д.х.н. Буряка А.К. и к.х.н. Яшкина С.Н. за предоставленные для исследования образцы саж.

Таблица 1.

## Структурные формулы и температуры фазовых переходов (К) ЖК

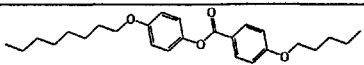
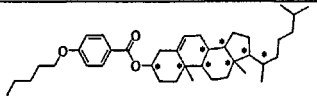
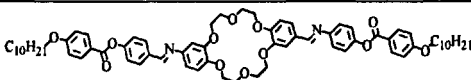
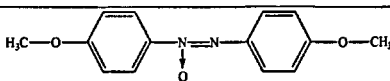
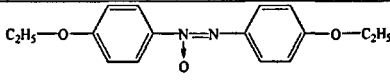
Структурная формула		$T_{G-N}$	$T_{N-I}$
	ОФПБ	324.15	354.65
	XPB, N*	421.65	508.65
	ДАДБ-18-К-6	493.15	571.15
	ПАА	391.35	408.45
	АОФ	409.65	440.15

Таблица 2.

## Физико-химические параметры молекул ЖК

Жидкий кристалл	$M_r$	$\alpha, A^3$	$\mu, D$	$s_1, A^2$
ОФПБ *	412.57	47.78	2.8	100
XPB	576.9	69.06	3.25	163
ДАДБ-18-К-6 **	1119.4	125.09	5.8	384
ПАА	258.28	27.73	3.24	73
АОФ	286.33	31.4	3.3	108

Исследование термостабильности монослоев ЖК на ГТС проводили с использованием масс-спектрометра JMSD-300 со стандартной термодесорбционной приставкой. На рис. 1 представлена термодесорбционная кривая полного ионного тока (ПИТ) при исследовании одного из образцов модифицированной ГТС (сажа ЕС1 МТ №990 с монослоем XPB). Рост кривой ПИТ вследствие десорбции XPB начинается с температуры 230°C. Сильные межмолекулярные взаимодействия молекул модификатора с адсорбентом-носителем резко снижают давление пара ЖК, что имеет важное значение для практической газовой хроматографии.

\* Синтезирован в университете им. Мартина Лютера, Галле, Германия.

\*\* Синтезирован Акоповой О.Б. в Проблемной лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета

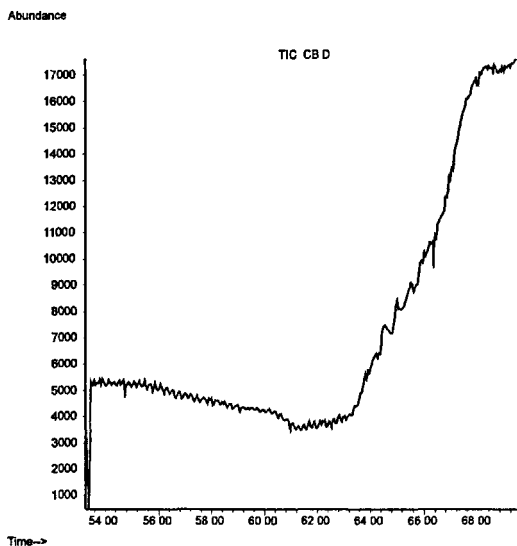


Рис. 1. Кривая полного ионного тока при термодесорбции ХПБ с поверхности сажи ЕСИМТ № 990: скорость нагрева  $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Для целей практической газо-адсорбционной хроматографии применяли микрорегенеренный адсорбент (МГА,  $S_{y\theta} = 3.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) на основе микрочастиц графитированной сажи Sterling MT и широкопористого ( $\sim 10 \text{ мкм}$ ) кремнеземного твердого носителя Хромосорба W AW. Диспергирование ГТС проводили на установке УЗНД-2. Исследование свойств поверхности МГА проводили методом электронной микроскопии (микроскоп Philips SEM 525).

Для определения термодинамических характеристик адсорбции использовали метод газо-адсорбционной хроматографии. Измерения проводили на хроматографах "ЛХМ - 80", "Цвет - 100" и "Цвет - 500" с использованием стеклянных и стальных колонок длиной 0.3 - 0.85 м.

- Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания на единицу поверхности адсорбента  $V_s^r$ , которые при малых вводимых в хроматограф пробах представляют собой константы Генри адсорбции  $K_{1c}$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ), а также дифференциальные молярные теплоты адсорбции  $\bar{q}_{\text{дф},1} = -\Delta U$  [1] и изменения стандартной дифференциальной молярной энтропии  $\Delta\bar{S}_{1c}^s = \bar{S}_1^s - \bar{S}_{г,с}^s$  [2] – разность стандартной дифференциальной энтропии адсорбированного и газообразного вещества. Величины  $\bar{q}_{\text{дф},1}$  и  $\Delta\bar{S}_{1c}^s$  рассчитывали исходя из линейной зависимости:

$$\ln K_{1c,M} = \frac{\bar{q}_{\text{дф},1,M}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1c,M}^s}{R} + 1 \quad (1)$$

где индексом "M" снабжены величины, относящиеся к модифицированной ГТС; аналогичные величины без этого индекса относятся к "чистой" саже (адсорбенту-носителю).

В третьей главе обсуждены результаты экспериментального изучения термодинамических характеристик адсорбции органических соединений из газовой фазы на графитированных сажах, модифицированных монослоями ЖК.

В п. 3.1 проведено сопоставление адсорбционных свойств графитированных термических саж Sterling MT, Sterling FTFF и ECI MT №990, использованных в работе в качестве адсорбентов-носителей, по отношению к *n*-алканам и аренам.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма константы Генри адсорбции *n*-октана и бензола от обратной температуры, полученные с использованием различных ГТС.

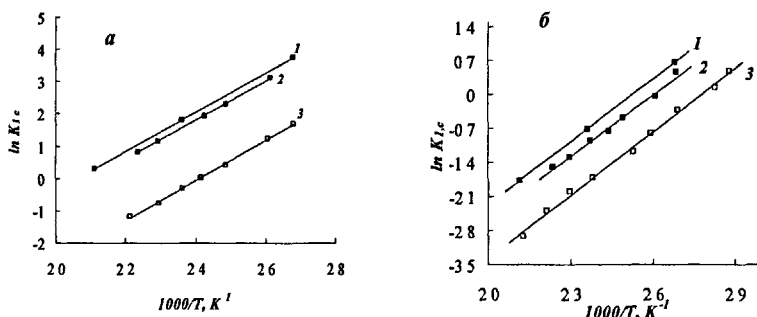


Рис. 2. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции от обратной температуры, полученные на различных типах ГТС: *a* - *n*-октан, *б* - бензол; 1 - Sterling MT, 2 - Sterling FTFF, 3 - ECI MT №990.

Из рис. 2 видно, что адсорбционные свойства саж Sterling MT и Sterling FTFF достаточно близки и различия в константах Генри адсорбции не превышают 20 - 30 %. Константы Генри адсорбции углеводородов на саже ECI MT №990 существенно меньше (в 2 - 8 раз), чем на сажах Sterling, причем различие выражено в большей степени для предельных углеводородов, чем для ароматических, и возрастает с увеличением молекулярной массы адсорбатов.

Теплоты адсорбции *n*-алканов и бензола близки на всех изученных сажах, а для алкилбензолов они выше на саже ECI MT № 990 (на 5 - 7 кДж/моль).

Установлено, что понижение констант Генри адсорбции исследованных соединений на саже ECI MT № 990 обусловлено влиянием энтропийного фактора - повышенными величинами  $|\Delta S_c^s|$ . Экспериментальные значения энтропии адсорбции были сопоставлены с расчетными, полученными из молекулярно-статистической теории, при допущении, что адсорбат ведет себя в адсорбционном пространстве как идеальный газ. Такое сопоставление показало, что свободное движение адсорбированных молекул на поверхности сажи ECI MT № 990 затруднено по сравнению с сажами Sterling, что, очевидно, связано с геометрической неоднородностью ее поверхности (неплоским строением).

В п.3.2 рассмотрены закономерности адсорбции неполярных и малополярных соединений на графитированной термической саже ECI MT №990, модифицированной мономолекулярным слоем нематического ОФПБ.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные адсорбции в интервале 65 - 110°C для изученных соединений (*n*-алканы, циклогексан, бензол, ксилолы) на саже ECI MT №990, модифицированной ОФПБ.



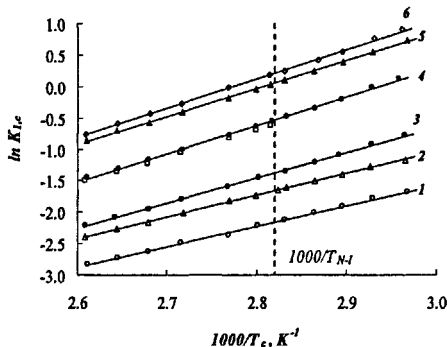


Рис. 3. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции  $K_{1,c}$  от обратной температуры для графитированной сажи ЕС1 МТ № 990, модифицированной монослоем ОФПБ: 1 - циклогексан, 2 - бензол, 3 - н-гептан, 4 - н-октан, 5 -  $\alpha$ -килол, 6 -  $o$ -килол

Полученные линейные зависимости в координатах  $\ln K_{1,c} - 1/T$  без скачка при температуре нематико-изотропного перехода ОФПБ ( $t_{NI} = 81.5^\circ\text{C}$ ) свидетельствует об отсутствии фазовых пленок ЖК на поверхности непористых частиц ГТС.

В таблице 3 представлены экспериментальные значения ТХА исследованных соединений на исходной и модифицированной саже ЕС1 МТ № 990.

Из представленных данных видно, что модифицирование приводит к значительному снижению констант Генри адсорбции ( $K_{1,c}/K_{1,c,M} = 5.62 \div 18.94$ ,  $100^\circ\text{C}$ ), выраженному в меньшей степени для небольших и компактных молекул бензола и циклогексана. Снижение адсорбционного потенциала ГТС при модифицировании обусловлено действием как энергетического (теплого), так и энтропийного факторов. Для исследованных адсорбатов имеет место снижение теплот адсорбции ( $q_{df,1,M} < q_{df,1}$ ); разность теплот адсорбции составляет 7.9–18 кДж/моль. Одновременно при модифицировании снижается по абсолютной величине и изменение энтропии адсорбции, т.е.  $|\Delta S_{1,c}^s| < |\Delta S_{1,c}^s|$ .

Причины такого изменения ТХА при переходе от "чистой" к модифицированной ГТС заключаются как в ослаблении для неполярных и малополярных соединений энергии межмолекулярного притяжения "адсорбат - модифицированный адсорбент", так и в увеличении подвижности адсорбированных молекул вследствие такого ослабления.

В отличие от исходной сажи ЕС1 МТ №990 на модифицированном адсорбенте константы Генри адсорбции для всех изомеров килола различаются. При  $t < 90^\circ\text{C}$  величины  $K_{1,c,M}$  килолов увеличиваются в ряду *пара*  $\rightarrow$  *мета*  $\rightarrow$  *орто*- килол, что обусловлено вкладом диполь-дипольных взаимодействий в общую энергию притяжения "адсорбат - модифицированный адсорбент". С ростом температуры этот вклад снижается и при  $t > 90^\circ\text{C}$  *пара*-изомер, имеющий более анизометричную форму молекулы, адсорбируется сильнее, чем *мета*-изомер, как это имеет место для немодифицированной ГТС и фазовых пленок ОФПБ в газо-жидкостной хроматографии.

Таблица 3.

Константы Генри адсорбции, дифференциальные молярные теплоты и энтропии адсорбции углеводородов на графитированной саже ЕС1 МТ № 990 и той же саже, модифицированной монослоем ОФПБ

Адсорбат	$K_{1,C},$ $\text{см}^3/\text{м}^3,$ (100°С)	$K_{1,C,M},$ $\text{см}^3/\text{м}^3,$ (100°С)	$\frac{K_{1,C}}{K_{1,C,M}}$	$\bar{q}_{\text{ад},1},$ кДж/моль	$\bar{q}_{\text{ад},1,M},$ кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{1,C}^{\text{с}},$ Дж/(моль·К)	$-\Delta\bar{S}_{1,C,M}^{\text{с}},$ Дж/(моль·К)
Гексан	0.623	0.062	10.03	41.9±0.7	29.5±1.2	125.2±2	110.5±3
Гептан	1.827	0.141	12.93	46.5±0.6	33.5±0.9	128.1±1	114.2±2
Октан	5.326	0.312	17.09	50.3±0.9	37.8±1.1	130.9±1	119.2±2
Бензол	0.668	0.111	6.00	36.7±1.4	28.8±1.5	109.0±2	103.4±2
орто-Ксилол	10.671	0.641	16.65	54.8±1.4	38.6±0.7	138.1±2	115.4±1
мета-Ксилол	6.466	0.560	11.54	47.8±2.5	37.5±1.1	119.8±5	113.6±2
пара-Ксилол	10.671	0.563	18.94	54.8±1.4	36.8±0.8	138.1±2	111.6±1
Циклогексан	0.437	0.078	5.62	36.7±0.9	27.0±1.3	113.5±1	102.5±3

В п. 3.3 рассмотрено влияние специфических взаимодействий на адсорбцию органических соединений различных классов на графитированной саже Sterling МТ, модифицированной монослоем нематического краун-эфира.

Высокотемпературный нематический краун-эфир ДАДБ-18-К-6 в ряду исследованных ЖК модификаторов является наиболее полярным ( $\mu = 5,8 D$ ). Очевидно, что в отличие от ОФПБ монослой ДАДБ-18К-6 должен вносить больший вклад в виде индукционных, ориентационных и специфических взаимодействий в энергию притяжения "адсорбат - модифицированный адсорбент" за счет наличия в молекуле ДАДБ-18-К-6 макроциклического фрагмента (гидрофильной полости диаметром 5.46 Å) и других электронодонорных групп.

Адсорбция 24 органических соединений различных классов на саже Sterling МТ, модифицированной монослоем ДАДБ-18-К-6, изучена в интервале температур 90 - 140°С. Так как адсорбционные свойства исходной сажи Sterling МТ хорошо известны для широкого класса соединений, то для сравнения ТХА использовали литературные данные.

На рис. 2 представлены зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции  $\bar{q}_{\text{ад},1,M}$  n-алканов и к-алканолов от полярности  $\alpha$  их молекул. Из этого рисунка видно, что теплоты адсорбции спиртов выше, чем соответствующих n-алканов, причем, для короткоцепочечных спиртов ( $n_c < 3$ ) теплота адсорбции резко возрастает. С использованием линейной зависимости  $\bar{q}_{\text{ад},1,M} = f(\alpha)$  для n-алканов были рассчитаны вклады дополнительных (к дисперсионному для n-алканов) взаимодействий в энергию притяжения "адсорбат - модифицированный адсорбент"  $\Delta\bar{q}_{\text{одд}}$ . Величины  $\Delta\bar{q}_{\text{одд}}$  рассчитывали как разность  $\bar{q}_{\text{ад},1,M}$  и аналогичной величины для гипотетического n-алкана, имеющего то же значение полярности, что и молекулы адсорбата.

Таблица 5.

Термодинамические характеристики адсорбции соединений на саже Sterling MT, модифицированной монослоем ДАДБ-18-К-6

Адсорбат	$K_{1,c}$ $\text{см}^3/\text{м}^3$ (100°С)	$K_{1,c,M}$ $\text{см}^3/\text{м}^3$ (100°С)	$\frac{K_{1,c}}{K_{1,c,M}}$	$\bar{q}_{дф,1}$ кДж/моль [3 – 5]	$\bar{q}_{дф,1,M}$ кДж/моль	$-\Delta S_{1,c}^{S^*}$ Дж/(моль·К) [3 – 5]	$-\Delta S_{1,c,M}^{S^*}$ Дж/(моль·К)
Гептан	12.0	0.379	31.7	44.0	33.3±0.8	109.5	106±1
Октан	42.6	0.946	45.0	49.4	37±0.7	113.3	108±1
Нонан	190.5	2.235	85.2	58.9	41.3±0.9	115.1	113±1
Декан	797.0	5.369	148.4	67.2	44.7±1.1	125.5	114±2
Ундекан	4020.0	13.030	308.5	76.5	50.1±0.9	137.2	122±1
Бензол	1.7	0.110	15.5	36.2	35.6±1.4	98.7	122±3
Толуол	10.1	0.390	25.9	44.4	34.9±1.9	103.2	110±4
орто-Ксилол	72.9	1.050	69.5	52.7	42.1±0.8	106.5	121±1
мета-Ксилол	64.6	0.990	65.3	43.7	44.7±0.5	82.7	128±1
пара-Ксилол	72.9	0.980	74.4	52.7	41.9±1.1	106.5	121±2
Метанол	0.06	0.009	6.7	22.2	124.6±5.3	75	383±8
Этанол	0.14	0.003	46.7	22.8	89.2±2.1	86	295±5
Пропанол-1	0.28	0.067	4.2	28.6	32±2.5	108.5	117±6
Бутанол-1	1.1	0.187	5.9	34.8	33.1±1.2	114.9	111±2
Пентанол-1	5.0	0.501	10.0	39.8	34.5±0.7	116.0	107±1
Гексанол-1	15.0	1.212	12.4	45.6	39.2±0.9	120.2	112±1
Гептанол-1	69.5	2.881	24.1	51.9	43.6±1.5	125.1	116±3
Изопропанол	0.25	0.033	7.6	26.8	37.5±1.2	109.3	136±2
Изобутанол	0.76	0.142	5.4	31.4	32.5±0.6	108.6	112±1
Изопентанол	1.945	0.406	4.8	35.7	33.5±0.7	109.0	103±1
Циклогексанол	3.67	0.763	4.8	44.3	34.1±0.9	108.8	102±1
Тетрагидрофуран	0.39	0.071	5.5	31.8	28.9±1.7	89.4	108±3
Диоксан	0.65	0.134	4.9	37.7	25.8±0.9	105.7	94±2
Нитрометан	0.12	0.057	2.1	33.08	73.3±2.1	122	229±4

Наибольший вклад специфических взаимодействий наблюдается для метанола ( $\Delta q_{ад} = 114.9$  кДж/моль), этанола ( $\Delta q_{ад} = 75.4$  кДж/моль), нитрометана ( $\Delta q_{ад} = 60.9$  кДж/моль). Для изо- и н-пропанола  $\Delta q_{ад} = 19.6$  и  $14.1$  кДж/моль, соответственно. Есть основания полагать, что особенности адсорбции этих соединений обусловлены образованием комплексов включения по типу "гость - хозяин" вследствие того, что размеры их молекул меньше диаметра полости макроцикла; при этом возникновение донорно-акцепторной (нитрометан) или водородной связи (спирты) в максимальной степени облегчается.

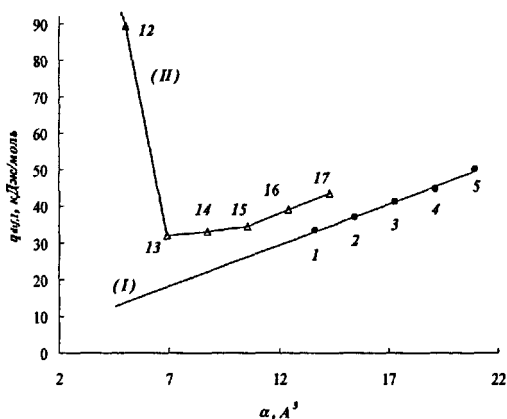


Рис. 3. Зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции *n*-алканов (I) и *и*-алканов (II) на саже Sterling MT, модифицированной монослоем ДАДБ-18-К-6 от поляризуемости молекул.

Таблица 6.

Разности теплот адсорбции  $\Delta\bar{q}_{\text{адс}}$  исследованных соединений и гипотетических *n*-алканов, имеющих одинаковое значение поляризуемости (адсорбент - сажа Sterling MT, модифицированная монослоем ДАДБ-18-К-6).

Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{адс}}, \text{кДж/моль}$	Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{адс}}, \text{кДж/моль}$
Бензол	9.8	Гексанол-1	8.9
Толуол	4.9	Гептанол-1	9.1
<i>орто</i> -Ксилол	8.0	Изопропанол	19.6
<i>мета</i> -Ксилол	10.6	Изобутанол	10.4
<i>пара</i> -Ксилол	7.8	Изопентанол	7.3
Метанол	114.9	Циклогексанол	5.5
Этанол	75.4	ТГФ	8.6
Пропанол-1	14.1	Диоксан	4.1
Бутанол-1	11.0	Нитрометан	60.9
Пентанол-1	8.1		

На рис. 4 представлен результат квантово-механического моделирования взаимодействия молекулы ДАДБ-18-К-6 с молекулой изопропанола (HuserChem 6.01, метод AM1). Из рисунка видно, что молекула изопропанола действительно может поместиться в объеме полости макроцикла, причем, между водородом гидроксильной группы спирта и кислородным атомом макроцикла образуется водородная связь. Для указанных выше соединений включения, способных к образованию комплексов включения по типу "гость - хозяин", теплоты адсорбции на модифицированной ГТС выше, чем на исходной ( $\bar{q}_{\text{адс},1M} > \bar{q}_{\text{адс},1}$ ), а снижение константы Генри адсорбции при модифицировании ( $K_{1,C}/K_{1,C,M} > 1$ ) обусловлено резкой локализацией адсорбции ( $|\Delta\bar{S}_{1,C,M}^{s*}| > |\Delta\bar{S}_{1,C}^{s*}|$ ). Адсорбция малых по размеру молекул бензола и тетрагидрофурана, по-видимому, также сопровождается их внедрением в полость макроцикла, так как для этих соединений  $|\Delta\bar{S}_{1,C,M}^{s*}| > |\Delta\bar{S}_{1,C}^{s*}|$  и  $\bar{q}_{\text{адс},1M} \approx \bar{q}_{\text{адс},1}$  за счет вклада индукционных (бензол) и слабых ориентационных (тетрагидрофуран) взаимодействий их молекул с гетероатомами макроцикла.

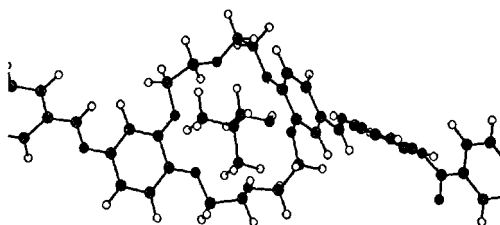


Рис. 4. Модель взаимодействия молекулы изопропанола с центральной полостью молекулы ДАДБ-18-К-6.

При адсорбции *n*-алканов, длинноцепочечных спиртов ( $n_c > 3$ ), циклогексанола и диоксана основной вклад в снижение констант Генри адсорбции при модифицировании вносит энергетический фактор ( $\bar{q}_{df1M} < \bar{q}_{df1}$ ), приводящий к увеличению подвижности молекул, как это имеет место при адсорбции неполярных молекул на саже ЕС1 МТ №990, модифицированной ОФПБ.

Для толуола и ксилолов некоторое увеличение локализованности адсорбции, по-видимому, связано с их притяжением к ароматическим фрагментам молекулы модификатора. В отличие от "чистой" сажи Sterling МТ константы Генри адсорбции различаются для трех изомеров ксилола (таблица 5), а изменение факторов разделения изомеров  $\alpha_{o/n}$  и  $\alpha_{n/m}$  с ростом температуры (таблица 7) обусловлено вкладом диполь-дипольных взаимодействий и повышением роли продольных корреляций вытянутых молекул *para*-ксилола с ориентированным монослоем мезогенного модификатора на плоской поверхности сажи Sterling МТ. При  $t = 120^\circ\text{C}$   $\alpha_{n/m} = 1.051$ , что практически совпадает с аналогичной величиной для немодифицированной сажи Sterling МТ.

Таблица 7.

Факторы разделения изомеров ксилола на графитированной саже Sterling МТ, модифицированной монослоем ДАДБ-18-К-6

$t, ^\circ\text{C}$	Фактор разделения	
	$\alpha_{n/m}$	$\alpha_{o/n}$
89	0.989	1.078
100	0.988	1.069
106	1.021	1.064
113	1.046	1.048
120	1.051	1.051

Раздел 3.4 посвящен изучению адсорбции органических соединений на графитированных сажах ЕС1 МТ № 990 и Sterling FTFF, модифицированных холестерическим жидким кристаллом.

Холестерические жидкие кристаллы - производные холестерина - относятся к классу хиральных нематиков ( $N^*$ ). Использованный для адсорбционного модифици-

рования саж ECI MT № 990 и Sterling FTFF холестерил-4-н-пентилоксибензоат содержит восемь хиральных центров в гидрофобном холестериле фрагменте молекулы (таблица 1). На модифицированных монослое ХПБ сажах изучалась адсорбция как неполярных и малополярных соединений (н-алканы, арены, тетрахлорид углерода, циклогексан), так и полярных соединений (энантимеров 2-амино-3-фенилпропанола-1).

Закономерности изменения ТХА на саже ECI MT № 990 после модифицирования ХПБ, в целом, близки тем, которые были найдены для модификатора ОФПБ. Отношение констант Генри адсорбции  $K_{1C}/K_{1C,M}$  при 100°C составило  $3 \div 22$ .

Из-за геометрической неоднородности поверхности сажи ECI MT № 990 и наличия в молекуле ХПБ объемного и разветвленного холестерилового фрагмента при модифицировании образуется рыхлый монослой малой плотности, в объем которого способны проникать адсорбаты с малыми размерами молекул (бензол, тетрахлорид углерода). Это подтверждается тем, что для данных адсорбатов  $\bar{q}_{df,1,M} \approx \bar{q}_{df,1}$ , а  $|\Delta\bar{S}_{1C,M}^{s*}| > |\Delta\bar{S}_{1C}^{s*}|$ . Сажа ECI MT № 990, модифицированная ХПБ, является высокоселективным адсорбентом для изомеров дизамещенных алкилбензолов, рис. 4.

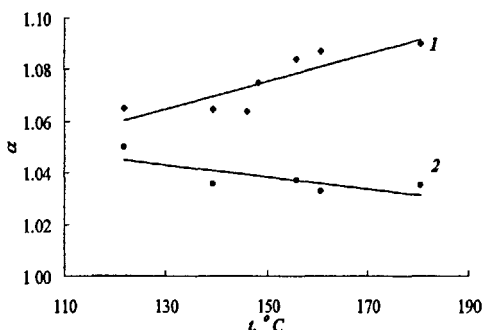


Рис. 4. Температурные зависимости факторов разделения изомеров ксилола на графитированной саже ECI MT № 990, модифицированной ХПБ: 1 —  $\alpha_o/n$ ; 2 —  $\alpha_n/M$ .

Представленные на рисунке 4 зависимости косвенно свидетельствуют о падении ориентационной упорядоченности длинных осей молекул ХПБ в монослой с ростом температуры.

Закономерности изменения ТХА на саже Sterling FTFF после модифицирования ХПБ отличаются от описанных выше для сажи ECI MT № 990. Высокий адсорбционный потенциал сажи Sterling FTFF и плоское строение ее поверхности, по-видимому, способствуют образованию плотного и однородного по толщине монослоя молекул ХПБ, что приводит сильному экранированию твердой поверхности. Поэтому для этой системы наблюдается максимальное снижение констант Генри адсорбции при модифицировании: так, при температуре 100°C величина  $K_{1C}/K_{1C,M}$  изменяется от 30 (бензол) до 686 (1,3,5-триметилбензол), таблица 8.

Анализ величин теплот и энтропии адсорбции, проведенный в диссертационной работе, показал, что плотный монослой ХПБ на геометрически однородной поверхности сажи Sterling FTFF имеет большее сродство к алканам, чем аренам, из-за наличия в молекуле ХПБ объемного холестерилового фрагмента неароматической

природы Роль этого фрагмента, содержащего хиральные центры, возрастает и при селективной адсорбции оптических изомеров.

Нами изучена адсорбция индивидуальных R-(+) и S(-) изомеров 2-амино-3-фенилпропанола-1 на саже Sterling FTFF, модифицированной ХПБ. Из представленных в таблице 9 данных видно, что различие в константах Генри адсорбции из газовой фазы на хиральном адсорбенте велико. С учетом достаточно высокого значения фактора разделения ( $\alpha_{S(-)/R(+)}=4.8$ ) можно предположить, что смесь энантиомеров будет легко разделяться в условиях газо-адсорбционной хроматографии.



Таблица 8

Константы Генри адсорбции, дифференциальные молярные теплоты и энтропии адсорбции исследованных соединений на графитированной саже Sterling FTFF и той же саже, модифицированной монослоем ХПБ

Адсорбат	$K_{1С, см^3/м^2}$ (100°С)	$K_{1СМ, см^3/м^2}$ (100°С)	$\frac{K_{1С}}{K_{1СМ}}$	$Q_{ад1},$ кДж/моль [3, 4]	$\bar{Q}_{ад1М},$ кДж/моль	$-\Delta S_{1С}^{S^*},$ Дж/(моль К) [3, 4]	$-\Delta S_{1СМ}^{S^*},$ Дж/(моль К)
Гексан	3 13	0 051	61 37	38 4	30±2 1	104 0	114±5
Гептан	12 0	0 104	115 38	44 0	31 8±1 3	109 5	112±2
Октан	42 6	0 211	202 00	50 8	35 3±1 1	106 0	116±2
Нонан	190 5	0 436	437 26	58 9	39 2±1 1	115 1	120±2
Бензол	1 7	0 049	34 89	38 8	29 2±1 4	100 5	117±3
Толуол	10 1	0 112	90 23	44 4	27 5±2 0	109 7	100±4
Этилбензол	23 7	0 216	109 97	47 8	30 1±0 9	107 6	102±2
орто-Ксилол	72 9	0 265	274 96	53 7	34 1±1 3	113 8	111±2
мета-Ксилол	64 6	0 242	267 37	53 5	31 8±1 2	82 7	105±2
пара-Ксилол	72 9	0 246	297 02	53 7	32 1±0 9	113 8	106±1
1,3,5-Триметил-бензол	345 3	0 503	686 48	59 8	35 6±0 8	120 1	110±1

Таблица 9

Константы Генри адсорбции и фактор разделения энантиомеров 2-амино-1-фенилпропанола-1 при 100°С.

Соединение	$K_{1СМ, см^3/м^2}$	$\alpha_{S(-)/R(+)}$
 S(-)-2-амино-3-фенилпропанол-1	0 264	4.8
 R(+)-2-амино-3-фенилпропанол-1	0 055	

В п. 3.5 рассмотрены особенности адсорбции на смешанном микрогетерогенном адсорбенте (МГА) на основе ГТС и кремнеземного твердого носителя.

Одним из способов применения графитированной термической сажи в практической газо-адсорбционной хроматографии является внесение диспергированных частиц ГТС на поверхность и в поры диатомитового твердого носителя.

Экспериментально изучены адсорбционные свойства МГА на основе сажи Sterling MT и Хромосорба W AW; показано, что силонольные группы на поверхности существенно увеличивают удерживание полярных соединений. Предполагалось, что мо-

дифицирование поверхности МГА монослоем ЖК должно увеличить адгезию частиц ГТС, снизить вклад специфических взаимодействий при адсорбции. Адсорбционные свойства МГА и модифицированного МГА изучали на примере нафталина и пяти изомеров диметилнафталина. Для модифицирования МГА применяли эвтектическую смесь АОФ и ПАА состава **60 : 40 %<sub>мол.</sub>** Выбор модификатора был сделан на основании литературных данных, полученных для распределительной газо-жидкостной хроматографии. В таблице 10 сопоставлены ТХА исследованных ПАУ на МГА и на МГА, модифицированном с помощью монослоя ЖК.

Таблица 10.

Константы Генри адсорбции, дифференциальные молярные теплоты и энтропии адсорбции исследованных соединений на МГА и МГА, модифицированном монослоем ЖК (АОФ + ПАА)

Адсорбат	$T_b$ , °C	$K_{1,C}$ , $\frac{cm^3}{m^3}$ (110°C)	$K_{1,C,M}$ , $\frac{cm^3}{m^3}$ (110°C)	$\frac{K_{1,C}}{K_{1,C,M}}$	$\bar{q}_{ад,1}$ , $\frac{kJ}{mоль}$	$\bar{q}_{ад,1,M}$ , $\frac{kJ}{mоль}$	$-\Delta\bar{S}_{1,C}^*$ , $\frac{Джс}{(mоль K)}$	$-\Delta\bar{S}_{1,C,M}^*$ , $\frac{Джс}{(mоль K)}$
Нафталин	218.0	8.51	4.19	2.03	55.3±2.4	33.8±1.3	139±6	87±3
1,3-Диметилнафталин	265.0	10.11	14.87	0.68	40.0±1.5	35.5±1.7	93±3	78±4
1,2-Диметилнафталин	268.0	11.98	18.02	0.66	39.9±2.1	36.8±1.5	92±5	80±4
2,3-Диметилнафталин	269.2	24.56	17.07	1.44	53.5±4.2	37.1±1.1	121±10	81±3
1,5-Диметилнафталин	269.1	25.47	15.24	1.67	52.6±3.2	35.6±1.6	118±8	78±4
1,8-Диметилнафталин	270.0	27.29	19.29	1.41	51.0±2.9	37.7±1.9	114±7	82±5

Установлено, что порядок выхода изомерных диметилнафталинов из колонки с МГА коррелирует с их температурами кипения, тогда как на модифицированном МГА порядок выхода изомеров изменяется и совпадает с порядком выхода из колонки с ЖК сорбентом в газо-жидкостной хроматографии.

В четвертой главе рассмотрены некоторые аспекты применения молекулярно-статистической теории адсорбции на графитированной термической саже, модифицированной монослоем каламитного жидкого кристалла.

Молекулярно-статистический расчет в случае немодифицированной ("чистой") ГТС проводят с использованием атом-атомного приближения, полагая что ТХА при предельно малом (нулевом) заполнении поверхности зависит только от потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия "адсорбат - адсорбент".

В п. 4.1 представлен расчет ТХА на модифицированной ГТС с использованием метода введения поправок в атом-атомные потенциалы (ААП). Проводя молекулярно-статистические расчеты на модифицированной ГТС предполагали, что молекулы модификатора образуют на поверхности ГТС плотный мономолекулярный адсорбционный слой постоянной толщины, стабильный в исследуемом интервале температур. Строение мономолекулярного слоя, его свойства и анизотропию молекул модификатора не учитывали. Взаимодействие атомов молекулы адсорбата с модифицированным адсорбентом описывали с помощью ААП, параметры которых отличаются на определенную величину от параметров ААП для немодифицированной ГТС.

Используя экспериментальные данные для двух опорных молекул - бензола и циклогексана, получили поправочные коэффициенты в константы ААП для атома углерода в молекуле арена ( $\beta = 0.62$ ) и атома углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации



( $\beta = 0.6$ ) при использовании в качестве модификатора холестерического ЖК. В таблице 11 представлены экспериментальные и расчетные значения ТХА для исследованных алкилбензолов.

Таблица 11.

Экспериментальные и рассчитанные значения ТХА алкилпроизводных бензола на графитированной саже ЕСИМТ № 990, модифицированной монослоем ХПБ

Адсорбат	$-\ln K_{1,c} (425 K)$		$\bar{q}_{ад,1}, \text{кДж/моль}$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Толуол	2.52	2.74	28.5	32.8
Этилбензол	2.03	2.11	32.6	35.7
мета-Ксилол	1.84	1.78	36.9	38.0
пара-Ксилол	1.79	1.76	36.3	37.9
орто-Ксилол	1.72	1.73	37.3	37.6
1,3,5-Триметилбензол	1.38	1.51	37.5	40.7

Из таблицы видно, что в ряду алкилзамещенных бензолов наблюдается закономерный рост значений ТХА при увеличении числа атомов углерода в молекуле, что указывает на аддитивный характер этих величин, а, следовательно, на применимость полученных ААП для расчета ТХА данных молекул и других молекул этого класса при небольшом расхождении рассчитанных и экспериментальных значений.

В п. 4.2 предложен новый метод расчета ТХА на модифицированной ГТС с учетом анизотропии мономолекулярного слоя мезогенного модификатора.

Для более детального рассмотрения системы "адсорбат - модифицированный адсорбент" необходимо ввести ряд модельных представлений о структуре и свойствах мономолекулярного слоя ЖК:

молекула мезогена моделируется совокупностью лежащих на длинной оси молекулы сферически симметричных силовых центров;

- молекулы модификатора располагаются в плоскости, отстоящей на расстоянии 5 от наружной поверхности ГТС;
- монослой помимо ориентационной упорядоченности обладает также двумерной трансляционной периодичностью;
- монослой представляет собой совокупность вложенных друг в друга прямоугольных подрешеток.

С учетом данных допущений, выражение для потенциальной энергии  $\Phi_M$  молекулы адсорбата в силовом поле модифицированной ГТС можно получить, сохраняя принятый для чистой ГТС подход:

$$\Phi_M = \sum_i \sum_j \sum_k \varphi_{jk} + \Phi(z^*, \theta, \psi), \quad (2)$$

Фактически в модели рассматривается только дисперсионное взаимодействие силовых центров, поэтому  $\varphi_{jk}$  был выбран нами в форме обобщенного потенциала Леннард-Джонса.

В отличие от "чистой" ГТС, поверхность модифицированного адсорбента является только физически однородной. Анализ поведения так называемой локальной константы Генри, выражение для которой в случае одноатомных (сферически симметричных) молекул адсорбата имеет вид  $K_{1,c,M}^{loc} = \frac{1}{ab} \int [\exp(-\Phi_M/kT) - 1] dz^*$ , показал, что ее значения носят периодический характер, рис 5.

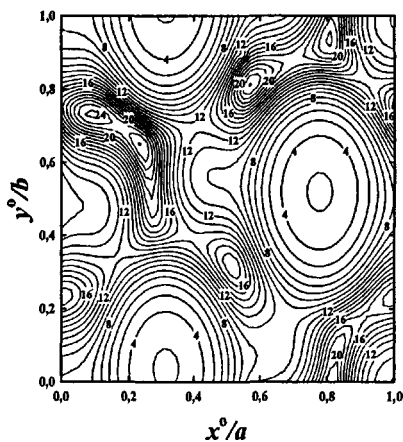


Рис. 5. Зависимость локальной константы Генри от положения молекулы адсорбата относительно поверхности модифицированной ГТС:  $a$  и  $b$  - параметры элементарной прямоугольной ячейки;  $K_{1,c}/K_{1,c,M} = 22.74$ .

Константу Генри  $K_{1,c,M}$  можно получить усреднением величин  $K_{1,c}^{loc}$  в пределах двумерной элементарной ячейки монослоя модификатора  $K_{1,c,M} = \langle K_{1,c}^{loc} \rangle$ .

Обнаруженная при проведении модельных расчетов степень снижения константы Генри и дифференциальной молярной теплоты адсорбции при переходе к модифицированному адсорбенту хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными.

## 6. ВЫВОДЫ

1. Сопоставлены адсорбционные свойства графитированных термических саж Sterling MT, Sterling FTFF и ECI MT № 990, использованных в качестве адсорбентов-носителей для нанесения монослоев жидких кристаллов. На основании анализа термодинамических характеристик адсорбции *n*-алканов и аренов подтверждена геометрическая неоднородность поверхности сажи ECI MT №990, приводящая к снижению констант Генри адсорбции в два - восемь раз по сравнению с сажами Sterling.

2. Изучены термодинамические характеристики адсорбции углеводородов из газовой фазы на графитированной саже ECI MT №990 и той же саже, модифицированной монослоем нематического 4-октилоксибензил-4'-*n*-пентилоксибензоата. (ОФПБ). При использовании этого жидкокристаллического модификатора средней полярности для исследованных соединений наблюдается снижение теплот адсорбции на 7 - 18 кДж/моль, обуславливающих уменьшение констант Генри адсорбции и энтропии адсорбции по абсолютной величине, что связано с увеличением подвижности молекул адсорбатов, испытывающих меньшую силу притяжения в поле поверхности модифицированного адсорбента.

3. Определены термодинамические характеристики адсорбции *n*-алканов ( $C_7 - C_{11}$ ), аренов (бензол, толуол, изомеры ксилола), *n*-алканолов ( $C_1 - C_7$ ), изоалканолов ( $C_3 - C_3$ ), циклогексанола, тетрагидрофурана, диоксана и нитрометана на саже Sterling MT, модифицированной нематическим краун-эфиром 4,5'-бис(4-децилксибензилокси-

бензилиденамино) *дибензо-18-краун-6* (ДАДБ-18-К-6). Анализ экспериментальных значений дифференциальных молярных энтропии адсорбции показал, что адсорбция малых по размерам молекул *нитрометана*, короткоцепочечных спиртов ( $C_1 - C_3$ ), *бензола* и *тетрагидрофурана* сопровождается их проникновением в гидрофильную полость полиэфирного кольца, что резко уменьшает трансляционную подвижность в двумерном пространстве адсорбционного слоя. Вхождение *нитрометана* и короткоцепочечных спиртов ( $C_1 - C_3$ ) в полость сопровождается образованием комплексов включения по типу "гость - хозяин", что приводит к существенному росту дифференциальных молярных теплот адсорбции на модифицированной саже.

4. Изучена адсорбция оптических изомеров S(-)- и R(+)-*2-амино-3-фенипропанола-1* на графитированной саже Sterling FTFF, модифицированной монослоем *холестерил-*n*-пентилоксибензоата* (ХПБ). Установлено, что S(-)-изомер адсорбируется сильнее, чем R(+)-изомер, причем отношение констант Генри адсорбции этих изомеров  $K_{1,C(S(-))}/K_{1,C(R(+))} = 4.8(100^\circ C)$ .

5. На примере графитированных саж Sterling FTFF и ЕС1 МТ №990 изучено влияние поверхности адсорбента-носителя на термодинамические характеристики адсорбции малополярных адсорбатов. Установлено, что образование плотного монослоя *холестерил-*n*-пентилоксибензоата* на плоской поверхности сажи Sterling FTFF приводит к более сильному снижению констант Генри адсорбции по сравнению с модифицированной сажой ЕС1 МТ №990, на неплоской поверхности которой образуется "рыхлый" монослой модификатора, в структуру которого могут внедряться небольшие по размерам молекулы (*бензол*,  $CCl_4$ ).

6. Установлено, что графитированные сажи, модифицированные монослоями ОФПБ, ДАДБ-18-К-6 и ХПБ обладают (в условиях газо-адсорбционной хроматографии) *пара-мета*-селективностью к разделению изомеров ксилола, сопоставимой с селективностью немодифицированной графитированной сажи ( $\alpha_{n,m} = 1.05$ ). В отличие от "чистой" сажи, модифицированная сажа проявляет также орто-пара-селективность.

7. Изучены сорбционные и селективные свойства микрогетерогенного адсорбента на основе микрочастиц графитированной сажи Sterling МТ и макропористого кремнеземного твердого носителя и этого адсорбента, модифицированного монослоем нематического ЖК. Показано, что МГА и модифицированный МГА являются селективными адсорбентами по отношению к изомерам ксилола и диметилнафталина.

8. На основании проведенных молекулярно-статистических расчетов констант Генри и теплот адсорбции аренов на саже ЕС1 МТ №990, модифицированной монослоем ХПБ, показано, что для предсказания термодинамических характеристик адсорбции в первом приближении можно ограничиться внесением поправок в атомные потенциальные функции взаимодействия "адсорбат - адсорбент", учитывающих наличие на поверхности графитированной сажи монослоя модификатора. Для физически однородной поверхности модифицированной ГТС в приближении аддитивности парных потенциалов дисперсионного взаимодействия силовых центров, с учетом наличия на поверхности обладающего двумерной трансляционной периодичностью монослоя, получено выражение для энергии взаимодействия "адсорбат - модифицированный адсорбент". Показано, что степень снижения рассчитанных значений констант Генри для модифицированной сажи по сравнению с немодифицированной хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Список цитируемой литературы:

1. Киалев АВ, Шербакова КД, Яшин ЯИ. // Журн. структ. химии 1961. Т. 3. № 5. С. 951-968.
2. Лопаткин А. А. // Росс. хим. журнал. 1996. Т. 40. № 2. С. 5 - 18.
3. Калашникова Е.В., Лопаткин А.А. // Вестник Моск. Унив-та. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. с. 375-377.
4. Белякова ЛД, Киселев АВ, Коватаа НВ. // Журн. физ. химии. 1966. Т. XL № 7. с 1494-1499.
5. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. 1975. V. 8. № 8. P. 399-403.

Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Кабанов П.М., Буряк А.К. Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерического жидкого кристалла // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 62-66.
2. Буряк А.К., Кудряшов С.Ю., Лапшин С.В., Онучак Л.А. Молекулярно-статистический расчет и экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции ароматических углеводородов на графитированной термической саже, модифицированной монослоем холестерика // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3 (1). С 50-53.
3. Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Ступникова Ю.Г. Адсорбционные свойства различных графитированных саж, модифицированных монослоем холестерического жидкого кристалла. // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2003. Второй спец. выпуск. С. 129-137.
4. Онучак Л.А., Лапшин С.В. Адсорбция изомеров ксиллола на графитированной термической саже, модифицированной монослоями жидких кристаллов // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2002. Специальный выпуск. С 137-144.
5. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Аكوпова О.Б. Адсорбция органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной немагнитским краун-эфиром. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79 (принята к печати).
6. Кудряшов С.Ю., Буряк А.К., Онучак Л.А., Лапшин С.В. Молекулярно-статистическая теория адсорбции на твердых поверхностях, модифицированных анизотропными монослоями. // Всеросс. семинар "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". Сборник трудов. Иваново. 2003. С 28-33.
7. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Лапшин С.В. Применение в газо-адсорбционной хроматографии микрогетерогенного адсорбента на основе графитированной термической сажи. // Труды IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина), Москва, 24-28 апреля 2001 г. С. 331-336.
8. Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Лапшин С.В. Применение в газо-адсорбционной хроматографии микрогетерогенного адсорбента на основе графитированной термической сажи. / Тез. докл. IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (к 100-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина), Москва, 24-28 апреля 2001 г. С. 170.
9. Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю. Газохроматографическое изучение адсорбции спиртов на мелкодисперсной графитированной термической саже, внесенной в поры диатомитового твердого носителя. / Тез. докл. 2 Международной конференции молодых ученых и студентов. Самара, 11-13 сентября 2001 г. Ч. 3. С. 71.

10. Лапшин С.В. Газохроматографическое исследование адсорбции каркасных и трициклических насыщенных углеводородов на графитированной термической саже. // Тезисы докладов XXVII Самарской областной студенческой конференции. Часть 1. Общественные, естественные и технические науки. Самара, 2001. С.93.
11. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Кабанов П.М., Токарева А.В. Газохроматографическое изучение адсорбции органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной монослоями жидких кристаллов // Тез. докл. XII Всеросс. конф. по газовой хроматографии. Самара. 2002. С 23.
12. Кудряшов С.Ю., Лапшин С.В., Онучак Л.А. Молекулярно-статистический расчет энтропии адсорбции молекул различной симметрии на графитированной термической саже // Тез. докл. XIV Международной конференции по химической термодинамике. С-Петербург. 2002. С. 412.
13. Kudryashov S.Yu., Buryak A.K., Lapshin S.V., Onuchak L.A. Molecular-statistical calculation of thermodynamic characteristics of adsorption of aromatic hydrocarbons on graphitized thermal carbon black, modified by monolayers of nematic and cholesteric liquid crystals. // "100 years of chromatography" 3-rd International Symposium on Separations in BioSciences. SBC 2003. Moscow. 13 - 18 May, 2003. Abstracts Program. P. 301. (Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции ароматических углеводородов на графитированной термической саже, модифицированной монослоями нематического и холестерического жидких кристаллов. // "100 лет хроматографии" 3-й Международный симпозиум по разделению в бионауках. 2003. Москва. 13-18 мая 2003 г. Тезисы докладов. С. 301).
14. Onuchak L.A., Lapshin S.V., Akopova O.B., Kudryashov S.Yu. Gas-solid chromatography on carbon adsorbents, modified by monolayers of liquid crystals of various type. // "100 years of chromatography" 3-rd International Symposium on Separations in BioSciences. SBC 2003. Moscow. 13 - 18 May, 2003. Abstracts Program. P. 223. (Газо-адсорбционная хроматография на углеродных адсорбентах, модифицированных монослоями жидких кристаллов различных типов // "100 лет хроматографии" 3-й Международный симпозиум по разделению в бионауках. 2003. Москва. 13-18 мая 2003 г. Тезисы докладов. С. 223).
15. Кудряшов С.Ю., Лапшин С.В. Онучак Л.А. Разделение структурных изомеров в газовой хроматографии на углеродных адсорбентах, модифицированных жидкими кристаллами различного типа // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Казань. 21-26 сентября 2003. Тезисы докладов. Т. 4. С 549.
16. Кудряшов С.Ю., Лапшин С.В., Онучак Л.А., Короватая Д.К. Графитированная термическая сажа, модифицированная монослоями термотропных жидких кристаллов как адсорбент в газовой хроматографии. // V-th International Meeting on Lyotropic Liquid Crystals. Abstract Book. September 22 - 25, 2003. Ivanovo, Russia P. 81. (V Международный съезд по лиотропным жидким кристаллам. Сентябрь 22 - 25, 2003 г. Иваново. Сборник тезисов докладов. С. 81).
17. Kudryashov S.Yu., Buryak A.K., Lapshin S.V., Onuchak L.A., Kolesova A.A. Gas-chromatographic and molecular-statistical study of intermolecular interactions of organic compounds with monomolecular layers of mesogenes of the different types adsorbed on graphitized thermal carbon black. // XVI European chemistry at interfaces conference. Vladimir, Russia, May 14-18, 2003. Book of Abstracts. P. 125. (Кудряшов С.Ю., Буряк А.К., Лапшин С.В., Онучак Л.А., Колесова А.А. Газохроматографическое и молекулярно-статистическое изучение межмолекулярных взаимодействий органических соединений с монослоями мезогенов различных типов, адсорбированных на графитированной термической саже // XVI Европейская конференция по химии межфазных поверхностей. Владимир. Май 14-18, 2003 г. Сборник тезисов докладов. С. 125).

Подписано в печать 15 ноября 2004 г.  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.  
Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 1111  
443011 г. Самара, ул. Академика Павлова, 1  
Отпечатано УОП СамГУ



#236 10