



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 539.19:539.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12126

Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз

I. Параметр дисперсионных сил – обобщенный заряд

Елена Александровна Зайцева[✉], Анатолий Михайлович Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, zaitceva@geokhi.ru[✉]

Аннотация. Селективность разделения в газовой хроматографии определяется природой неподвижной фазы. В рамках предложенной авторами ранее модели межмолекулярных взаимодействий и разработанного на ее основе теоретического метода трехпараметрической характеристики хроматографических неподвижных жидких фаз делается количественная оценка способности молекул к участию в дисперсионных, диполь-дипольных взаимодействиях и в водородных связях. Метод показал свою эффективность при описании свойств неподвижных фаз на основе углеводов, полиэтиленгликоля, полисилоксанов и ионных жидкостей. Свойства неподвижных фаз и молекул анализов описываются двумя характеристиками селективности: полярностью и гидрофильностью, которые могут быть рассчитаны по прямой задаче по структурной формуле вещества и по обратной задаче по экспериментальным данным в виде индексов удерживания Ковача или констант Роршнайдера-МакРейнольдса; противоречия между результатами расчета характеристик двумя способами обнаружено не было. С помощью предложенного метода была выявлена связь между молекулярной массой полимерной молекулы и величинами характеристик селективности. Предложена карта селективности как удобный наглядный способ классификации неподвижных фаз, которая может быть применена в сочетании с принципом подобия свойств для выбора наиболее селективной к заданным анализам неподвижной фазы; этот выбор может быть сделан без проведения экспериментов. Предлагаемая работа посвящена определению обобщенного заряда как первого и ключевого параметра метода трехпараметрической характеристики. Основным инструментом послужила разработанная ранее в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН теория обобщенных зарядов. Эта теория, выведенная из фундаментальных принципов, описывает ван-дер-ваальсовы взаимодействия в виде потенциала Леннард-Джонса с помощью характеристик молекул, определяемых из молекулярной структуры. Ранее с ее помощью были успешно описаны неполярные хроматографические системы. В работе даны определения обобщенных зарядов, показана их связь с физическими и экспериментальными величинами, приведены расчетные формулы для изолированных молекул и для жидких фаз. Представлены результаты детального расчета обобщенных зарядов веществ разных классов, включающих в себя газохроматографические неподвижные фазы.

Ключевые слова: энергия адсорбции, межмолекулярные взаимодействия, газовая хроматография, неподвижная фаза, обобщенный заряд, молекулярные дескрипторы.

Благодарности: работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Для цитирования: Зайцева Е.А., Долгоносов А.М. Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз. I. Параметр дисперсионных сил – обобщенный заряд // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 2. С. 209-226. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12126>

Original article

Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chromatographic phase characterization method

I. Dispersion forces parameter – generalized charge

Elena A. Zaitceva[✉], Anatoliy M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, zaitceva@geokhi.ru[✉]

Abstract. In this work we studied the flavonoid composition of tangerine skins using 10 kinds of tangerines from the selectivity of separation in gas chromatography is determined by the nature of the stationary phase. The authors previously proposed a model of intermolecular interactions and a theoretical method of three-parameter characterisation of stationary phases in liquid chromatography based on it. They were applied to quantify the ability of molecules to participate in dispersion and dipole-dipole interactions and hydrogen bonds. The method proved to be efficient to describe the properties of stationary phases based on hydrocarbons, polyethylene glycol, polysiloxanes, and ionic liquids. The properties of stationary phases and analyte molecules are described by two selectivity characteristics: polarity and hydrophilicity, which can be calculated as a direct problem using the structural formula of the substance, or as an inverse problem using experimental data in the form of the Kovacs retention indices or Rohrschneider and McReynolds constants. No contradictions have been found between the characteristics calculated by the two methods. Using the proposed method, the relationship between the molecular weight of the polymer molecule and the values of selectivity characteristics was revealed. We proposed a selectivity map as a convenient and illustrative way to classify the stationary phases. Backed by the principle of similarity of properties, it can be used to determine the most selective stationary phase for a given analyte, without any experiments.

The aim of this work was to determine the generalised charge as the first and key parameter of the three-parameter characterisation method. The main tool was the theory of generalised charges developed earlier in the laboratory of sorption methods of GEOKHI RAS. This theory, derived from fundamental principles, describes van der Waals interactions in the form of a Lennard-Jones potential, using the characteristics of molecules determined from their molecular structure. Previously, it successfully described nonpolar chromatographic systems. In the present study, we defined generalised charges, showed their relation to physical and experimental values, and provided calculation formulas for isolated molecules and for liquid phases. We presented the results of a detailed calculation of the generalised charges of substances of different classes, including gas chromatographic stationary phases.

Keywords: adsorption energy, intermolecular interactions, gas chromatography, stationary phase, generalised charge, molecular descriptors.

Acknowledgments: the study was carried out at the expense of budgetary funds of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Theoretical calculation of the parameters of the three-parameter chromatographic phase characterization method. I. Dispersion forces parameter – generalized charge. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(2): 209-226. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12126>

Введение

Основной областью интересов авторов является развитие теоретической модели межмолекулярных взаимодействий и создание на ее основе метода классификации и характеристики селективности хроматографических жидких неподвижных фаз [1-10]. Межмолекулярные взаимодействия в хроматографической системе описываются выражением для полной энергии адсорбции [1-2]: $U = U_{np} + U_{dp} + U_H$, где U_{np} – неполярная энергия, представленная как потенциал Леннарда-Джонса в теоретическом виде [11-12], U_{dp} – полярная энергия, представленная как сумма энергий ориентационного [13-14] и индукционного взаимодействий [15-16], U_H – энергия водородной связи (H-связи) [6,8-10,17]. По числу независимых характеристик молекул метод назван методом трехпараметрической характеристики (ТПХ). С помощью метода ТПХ

можно достаточно точно рассчитать характеристики неподвижных фаз двумя способами – по хроматографическим экспериментальным данным и по структурной формуле исследуемых неподвижных фаз или молекул аналитов [8-10].

Основанная на грубом принципе аддитивности атом-атомных потенциалов (ААП) полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции используется для расчета энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий более 40 лет [18-22]. Эта теория применена в расчетах систем «графитированная термическая сажа (ГТС) – органические соединения разных классов», в результате чего накоплена целая база данных. Возможности упомянутого метода весьма ограничены, что влияет, например, порядок выхода изомеров в смесях из колонки – предсказанный теоретически порядок не подтверждается экспериментом. Причиной этого является правило аддитивности ААП.



Использование принципа ААП при расчете энергии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) удобно и универсально, а неточность его невелика – порядка 10%. Однако стоит уточнить, что при таком расчете неточность для энергии в единицы процентов даст большую погрешность. Принцип ААП пренебрегает величиной энергии, отвечающей за жесткость связей в молекуле. Эта энергия имеет порядок энергии адсорбции, что приводит к существенным ошибкам. Методы молекулярно-статистической теории в априорных расчетах неприменимы из-за отсутствия физического смысла в параметрах этой теории.

Известна модель сольватационных параметров Абрахама [23-25], используемая для описания свойств хроматографических фаз. Сольватационные параметры определяются как корень квадратный из равновесной энергии взаимодействия одинаковых молекул и участвуют в описании взаимодействия более сложных молекул в виде аддитивных инкрементов. Модель широко применяется для описания свойств хроматографических неподвижных фаз и включает в себя два типа сольватационных параметров – молекулярные дескрипторы изолированных молекул и параметры неподвижной фазы, определяемые по результатам хроматографических экспериментов методом линейной регрессии [26]. Сольватационные параметры имеют физико-химический смысл, который дает возможность проводить сравнение и анализ природы взаимодействий в разных системах. Модель Абрахама совпадает с методом ААП в части недостатков, связанных с правилом сложения инкрементов и эмпирическим способом их определения.

Очевидна необходимость применения теоретических знаний о сорбции близких по свойствам веществ в хроматографии. Это требует применения подходов, позволяющих проводить расчеты *a priori*, на что не способны существующие кван-

тово-механические методы, непереносимые на другие системы и имеющие большое число экспериментальных параметров, приводящих к грубым ошибкам при вычислении энергии ММВ [27-28].

С целью избавления от упомянутых недостатков известных подходов была предложена новая нелинейная теория адсорбции, в которой принцип аддитивности ААП не используется [11-12, 29-35]. Для объяснения этой теории была разработана теория обобщенных зарядов (ОЗ) [11-12, 36-39]. Вводится понятие «обобщенный заряд», проистекающее из двух обстоятельств: 1) формальное понятие заряда, величины, пропорциональной энергии межатомного взаимодействия; 2) обобщенный заряд объединяет участие в межатомном поле одновременно нескольких электронов, обобщенных в этом смысле в рамках молекулы или фрагмента молекулы. Обобщенные заряды участвуют в выражениях для потенциальной энергии адсорбции, определяют дифференциальную теплоемкость адсорбции и молекулярную площадку. Следствия теории стали основой для нового подхода в адсорбции [40-42].

Целью настоящего сообщения является теоретический расчет обобщенного заряда органических и кремнийорганических веществ, в том числе используемых в качестве газохроматографических неподвижных фаз, по их структурной формуле.

Теоретическая часть

Понятие обобщенного заряда. В [43] дан фундаментальный вывод соотношений поля обобщенных зарядов и формальное определение понятия обобщенного заряда характеристики атомов и молекул. Обобщенные заряды (ОЗ) пропорциональны энергии межмолекулярного взаимодействия:

$$U_{jj'}(r) = Q_j Q_{j'} u_b(r) \quad (1)$$

где $Q_j, Q_{j'}$ – ОЗ атомов или молекул j и j' , $u_b(r)$ – функция расстояния, которая для межмолекулярных взаимодействий

имеет вид потенциала Леннард-Джонса с теоретическими коэффициентами.

Здесь мы рассматриваем феноменологическое определение, отражающее характер ОЗ. Аддитивной характеристикой, свойственной элементам жестких механических систем является объем. Понятие объема существует также для жестких молекул и их фрагментов – как функции площади молекулярной площадки W [29, 44]. Пропорциональность ОЗ и площади адсорбента, приходящейся на данный изолированный атом или молекулу, дает связь между характеристиками жесткой молекулы и ее атомов [30, 31, 43]:

$$Q = \left(\sum_{j=1}^N Q_j^b \right)^{1/b} \quad (2)$$

где Q – ОЗ (в единицах элементарного заряда e) атома j в молекуле, состоящей из N атомов; показатель для ван-дер-ваальсового поля равен: $b = 4/3$.

Если «объем» атома или молекулы определить как $V = Q^{4/3}$, или, выражая обратной процедурой ОЗ:

$$Q = V^{3/4}, \quad (3)$$

то согласно (2) получим, что величина V является суммой «объемов» валентных электронов (т.е. «электронных объемов») атома или молекулы. Электронный объем σ -электрона равен 1, а для π -электрона $\sqrt{2}$ [45]. Из соотношений (2, 3) следует, что электронный объем жесткой молекулы равен:

$$V = \sum_{j=1}^{N_i} V_j \quad (4)$$

Величиной V_j является электронный объем j -го атома жесткой молекулы, пропорциональный кубу ковалентного радиуса атома [11].

Электронный объем газа s - и p -электронов, составляющих внешние оболочки атомов, рассчитывается следующим образом:

$$V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2}, \quad (5)$$

где N_σ, N_π – числа σ - и π -электронов ковалентных связей молекулы за исключением некоторых наиболее удаленных связей, подчиняющихся правилу экранирования электронов, о чем сказано ниже.

Жесткие молекулы – это частный случай молекул. Чаще всего молекулы являются *нежесткими*, т.е. имеют одну и/или более нежесткую связь. Соединенные нежесткой связью фрагменты такой молекулы называются жесткими фрагментами. Энергии жестких фрагментов одной молекулы не зависят друг от друга, поэтому сумма потенциальных энергий жестких фрагментов молекулы равна общей потенциальной энергии молекулы. Для обобщенных зарядов следует тот же вывод: $Q_{1+2} = Q_1 + Q_2$. При превышении величины колебательно-вращательной энергии фрагмента жесткость связи в молекуле нарушается [42].

Другой случай связан с делокализованными π -электронами, которые из-за их подвижности не включаются в жесткий фрагмент, содержащий порождающие их атомы. Для такой молекулы рассматривается единый электронный «жесткий фрагмент». У группы с жесткими связями число делокализованных π -электронов равно половине числа π -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проведенной по связям, содержит половину простой связи и не равен 0. У жесткой молекулы объем (4) делится на две части: объем делокализованных π -электронов (равный $\pi_d \sqrt{2}$, где π_d – половина числа мезомерных электронов), и объем оставшихся электронов. Формула для расчета ОЗ жесткого фрагмента с делокализованными электронами имеет вид [34, 37]:

$$Q = (V - \pi_d \sqrt{2})^{3/4} + (\pi_d \sqrt{2})^{3/4}. \quad (6)$$

Формула (6) применяется только к симметричным фрагментам, т.к. асимметричные фрагменты не имеют делокализованных электронов. Таким образом, для общего случая жесткой молекулы электронный объем V будет равен:

$$V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2} - s, \quad (7)$$

где s – число экранированных электронов, отстоящих от точки взаимодействия дальше радиуса экранирования.

Таким образом, формулы (6, 7) определяют обобщенный заряд в качестве молекулярного дескриптора.

Экранирование электронов. Эффект экранирования ограничивает электронный объем и, следовательно, обобщенный заряд молекулярного фрагмента [36, 42]. Ограничивает область распределения электрона в стационарном состоянии радиус Вигнера-Зейтца, являющийся радиусом экранирования [37]. В поле с потенциалом E_1/e он рассчитывается по следующей формуле [46]:

$$r_s = 1.710e\sqrt{a_0/E_1}, \quad (8)$$

где r_s – радиус экранирования электрона связи, e – элементарный заряд, a_0 – радиус Бора, E_1 – модуль потенциальной энергии электрона связи. Если энергия определяется в кДж/моль, а расстояние в нм, то величина радиуса экранирования будет равна $r_s = 4.697E_1^{-1/2}$, согласно чему значения радиуса экранирования попадают в область 0.3-0.4 нм [17] (таблица 1).

Число экранированных электронов s в условиях теплового движения определяется как среднее число электронов, удаленных от границы молекулы дальше, чем их радиус экранирования. Так как энергия электронов внутренних оболочек атомов гораздо больше энергии электронов ковалентных связей, то получающиеся в соответствии с формулой (8) короткие радиусы экранирования исключают их участие в межмолекулярных взаимодействиях [47]. Если обозначить расстояние от атома до границы молекулы как R , то участие его валентных электронов в ММВ при условии, что рассматриваемый участок границы молекулы лежит в ее плоскости контакта, определяется неравенством $R \leq r_s$. В случае плоских молекул это неравенство выполняется для всех валентных электронов, однако в случае существования атомов, нарушающих планарность молекулы, число экранированных электронов имеет ненулевое значение. Так, для разветвленных молекул

углеводородов было установлено эмпирическое правило:

$$s = m_3 + bm_4, \quad (9)$$

где m_3, m_4 – числа трех- и четырехзамещенных атомов углерода (С), соответственно, b – число электронов, экранирующихся на одном четырехзамещенном атоме С. В работе [46] найдены значения для неопентана $b=3$, для 2,2,3,3-тетраметилбутана $b=4$; для 2,3,3,4-тетраметилпентана $b=5$.

Связь обобщенного заряда с физическими величинами. При описании ММВ ТОЗ позволяет сократить число параметров, которые могут быть рассчитаны *ab initio*, а прозрачность и простота исходных положений позволяет добиться большей точности. Ввиду отсутствия подгоночных параметров полученные выражения для межатомных взаимодействий позволяют количественно описать сложные физико-химические явления. Посредством молекулярной статистики и ТОЗ разработан неэмпирический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции, эффективность которого была доказана примерами теоретического расчета сложных систем и обнаружением тонких эффектов топологического и конформационного характера [11, 29, 32-35, 37, 40-42, 46].

Поляризуемость. Сравнивая коэффициенты дисперсионной энергии, полученные по ТОЗ и по теории Лондона, получаем связь обобщенного заряда с электронной поляризуемостью молекулы α_M [43]:

$$\alpha_M = aQ, \quad (10)$$

которая для органических молекул, содержащих помимо углерода еще водород, азот, кислород, фтор, хлор или бром, характеризуется константой $a = 4.948a_0^3$ [11].

Если рассматривать ОЗ как компоненты триплета для молекулы, состоящей из нескольких жестких фрагментов [11], и представив величину поляризуемости (10) в молярных единицах, получим величину молярной рефракции:

Таблица 1. Радиусы экранирования для связей (выделены чертой) в некоторых соединениях [11]
Table 1. Screening radii for bonds (highlighted) in some compounds [11]

Связь и соединение	Энергия связи $2E_1$, кДж/моль [47-48]	Радиус экранирования, нм
CF ₃ -F	540	0.286
CH ₃ -F	469	0.307
C ₆ H ₅ -F	510	0.294
CCl ₃ -Cl	307	0.379
CH ₃ -Cl	350	0.355
C ₆ H ₅ -Cl	392	0.335
H-OH	499	0.297
F ₃ C-CF ₃	402	0.331
C ₂ H ₅ -CH ₃	354	0.353
C ₆ H ₅ -CH ₃	414	0.326
F ₃ C-H	444	0.315
H ₃ C ₂ -H	410	0.328
H ₅ C ₆ -H	457	0.311
C ₆ H ₅ H ₂ C-H	356	0.352

$$R_M = \left(\frac{4\pi N_A}{3}\right) \alpha_M = 1.847 \left(\frac{Q_M}{e}\right) = 1.847 \sum_f V_f^{3/4} \text{ (см}^3\text{/моль)}, \quad (11)$$

где N_A – число Авогадро.

Сравнение рассчитанных по формуле (11) констант молекулярной рефракции с экспериментальными значениями дано в таблице 2.

Связь обобщенного заряда с физическими величинами позволяет экспериментально определить параметры для гетероатомов.

Молекулярная площадка. Потенциал адсорбента $u_A = Q_A u_b$ в соответствии с (1) не зависит от свойств адсорбата, а энергия адсорбции группы изолированных молекул пропорциональна сумме их ОЗ с коэффициентом u_A :

$$X = u_A Q_X N_X, Y = u_A Q_Y N_Y$$

где N_X, N_Y – числа молекул в соответствующих гомогенных монослоях. С другой стороны, где $w_X N_X = w_Y N_Y = S$ – площадь, занимаемая одной молекулой типа «X» или «Y», соответственно, на поверхности адсорбента (S). Получаем, что ОЗ пропорционален молекулярной площадке:

$$w \propto Q. \quad (12)$$

Эта пропорциональность впервые была использована для оценки константы Генри углеводородов на ГТС [29, 43].

Коэффициент пропорциональности в (12) $v = w/Q$ где для мономолекулярной адсорбции равен $v_0 = \frac{\pi}{4} r_b V_b^{-3/4} = 9.939 a_0^2$, где $r_b = 6.505 a_0, V_b = 5$. Откуда получаем

$$w_0 = 9.939 a_0^2 Q = 0.0278 Q \text{ (нм}^2\text{)}. \quad (13)$$

Молекулярная площадка превышает w_0 в $2\sqrt{3}/\pi = 1.103$ раз в случае плотноупакованных сфер.

В таблице 3 представлены величины молекулярных площадок для некоторых веществ.

Плотность. Через среднюю плотность ρ_M оценивается величина электронного объема макромолекулы V_M . Он ограничен сферой экранирования электронов, центром этого поля является рассматриваемая точка ван-дер-ваальсова поля. Для случая центра, расположенного на плоской границе полубесконечного тела, V_M ограничивается полусферой [11]:

$$V_M = \frac{2\pi r_s^3 V_1 \rho_M}{3m_1}, \quad (14)$$

Таблица 2. Константы молекулярной рефракции для некоторых веществ [11]*

Table 2. Molecular refraction constants for some substances [11]

Вещество	V	Константа рефракции	
		Экспериментальный результат	Теоретический расчет
3-гидроксипропаналь	28	21.9	22.5
ацетон	20.82	16.2	18
бензол	32.46	26.1	25.1
бромформ	41	29.8	29.9
1-хлорбутан	32	25.4	24.8
1,1,2,2-тетрафтор- 1,2-дихлорэтан	26	24.5	21.3

*электронные объемы для атомов: C(sp³) = 4, C(sp²) = 4.41, H=1, O(гидроксил)=2, O(карбонил)=2.41, N(амин)=3, F=1, Cl=7, Br=12.

Таблица 3. Молекулярные площадки некоторых веществ (10⁻² нм²) [11]

Table 3. Molecular sites of some substances (10⁻² nm²) [11]

Вещество	V	Теоретический расчет: 1.1W ₀	Эксперимент
Диоксид углерода	9.66	16.8	17.1
Этан	14	22.1	22.7
Этилен	14.83	23.1	22.6
Бутанол	28	37.3	38
н-Бутан	26	35.2	40
Бензол	35.19	44.2	40

где m_1, V_1 – масса и электронный объем мономера, r_s – радиус экранирования (8).

Выражение, связывающее плотность и обобщенный заряд выглядит следующим образом [46]:

$$\rho = \kappa \frac{M}{wN_A} = 0.1735\kappa \frac{M}{Q} \text{ (г/см}^3\text{)}, \quad (15)$$

где κ – доля молекул в объеме фазы (максимальное значение равно 0.74) [46] M – молекулярная масса, W – объем молекулы (равен объему прямого цилиндра с основанием в виде молекулярной площадки (13) и с высотой, равной константе 0.344 нм [11]) $W = w r_b = 9.57 \cdot 10^{-3} Q \text{ нм}^3$ (таблица 4).

Индекс Ковача. Данные хроматографических экспериментов могут быть использованы для определения обобщенного заряда и числа экранированных электронов s [50]. В работе [51-52] выведена приближенная связь между индексами Ковача I и величиной обобщенного заряда:

$$Q \approx (0.06I + 2)^{3/4}. \quad (16)$$

Для разветвленных алканов из нее следует выражение:

$$s \approx 6n - 0.06I \quad (17)$$

где n – число атомов углерода.

Применять формулы (16) и (17) для других классов веществ необходимо с осторожностью, как как индекс Ковача отражает не только адсорбцию, но и различные специфические взаимодействия [11, 39, 53].

Средняя энергия связи. Неподвижная фаза представляет собой плотную жидкую среду. Площадь области взаимодействия неподвижной фазы с молекулой аналита меньше всей площади поверхности молекулы НФ [17]. Здесь необходимо рассматривать область внутри плотной среды, ограниченную в случае адсорбции сферой экранирования, а в случае адсорбции – полусферой того же радиуса. Отметим, что, переходя из газовой среды в растворенное состояние молекула должна преодолеть потенциальный барьер, свя

Таблица 4. Плотности жидких углеводородов по формуле (15) при $\kappa = 0.7$ [46]
 Table 4. Densities of liquid hydrocarbons by formula (15) at $\kappa = 0.7$ [46]

Вещество	Расчет, г/см ³	Эксперимент, г/см ³
н-Бутан	0.612	0.60
изо-Пентан	0.666	0.620
н-Пентан	0.650	0.626
н-Гексен	0.682	0.673
н-Гексан	0.682	0.660
н-Гептен	0.711	0.697
н-Гептан	0.711	0.684
Октен-1	0.736	0.715
н-Октан	0.736	0.703
н-Нонан	0.759	0.718
н-Декан	0.780	0.730

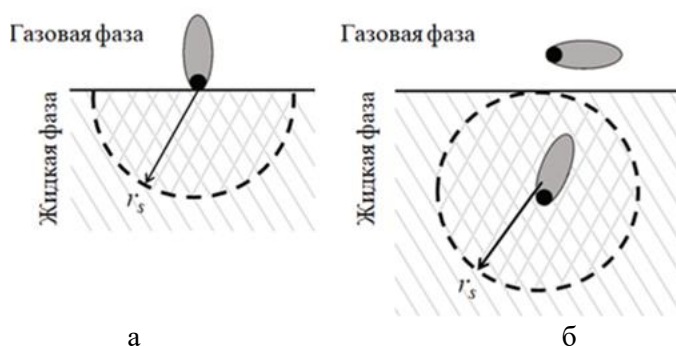


Рис. 1. Механизмы взаимодействия сорбата с жидкой неподвижной фазой: а – адсорбция и б – абсорбция. Обозначения: жирная линия – поверхность раздела фаз (жидкая фаза выделена серой штриховкой), пунктир – границы полусферы и сферы экранирования (выделены двойной штриховкой)

Fig. 1. Mechanisms of interaction between sorbate and liquid stationary phase: (a) adsorption and (b) absorption. Designations: bold line: interface (liquid phase is marked with grey shading), dashed line: boundaries of hemisphere and screening sphere (marked with double shading).

занный с работой против сил поверхностного натяжения по увеличению объема жидкости на собственный объем. Такой переход не всегда возможен. Варианты взаимодействия молекулы анализата и неподвижной фазы по двум механизмом представлены на рисунке 1.

Обобщенный заряд поверхности неподвижной фазы представляет собой максимальную величину Q_s . Максимальное значение обобщенного заряда при $\sum V_j = const$ (4), ограниченном радиусом экранирования (8), следует из равенства вкладов всех молекул, попадающих в полусферу экранирования: $V_0 = \frac{1}{N} \sum V_j$. Формула для расчета следующая:

$$Q_s = NV_0^{3/4} = \alpha NQ, \quad (18)$$

где Q – ОЗ единичной молекулы НФ. Разделив объем W_s на объем молекулы с учетом плотности укладки ($\kappa \approx 0.7$), получим количество молекул в полусфере экранирования:

$$N = \kappa \frac{W_s}{W} = \frac{1}{3Q} \left(\frac{e^2}{a_0 E_1} \right)^{3/2},$$

откуда согласно (18) [46]:

$$Q_s = \frac{\alpha}{3} \left(\frac{e^2}{a_0 (2E_1)} \right)^{3/2} \quad (19)$$

где коэффициент α имеет вид:

$$\alpha = \left(\frac{V_0}{V_0 - s} \right)^{3/4} = \frac{(Q^{4/3} + s)^{3/4}}{Q}, \quad (20)$$

где V_0 – электронный объем молекулы, s – число экранированных электронов.

В выражении (19), стоит коэффициент 2 у средней энергии электрона связи E_1 , потому что в работе [46] в этой формуле

обозначение было использовано для средней энергии простой ковалентной связи, которая равна удвоенной энергии электрона связи.

Аддитивность электронной плотности пропорциональна числу электронов связей и обратно пропорциональна радиусу экранирования в кубе и должна учитываться при усреднении энергии. Из этого следует:

$$E_1^{3/2} = N^{-1} \sum_{i=1}^{N_b} z_i (E_{bi}/z_i)^{3/2}, \quad (21)$$

где $N_b = N_\sigma/2$ – число ковалентных связей в молекуле, попадающих в сферу экранирования; E_{bi} и z_i – энергия и удвоенная кратность i -той ковалентной связи; $N = N_\sigma + N_\pi = \sum_{i=1}^{N_b} z_i$.

Как показано в работе [45], вариантом уравнения (21) для алканов, с учетом экранирования электронов (10), является формула:

$$E_1(n, m_3, m_4) = 0.04346 \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{1.071m_3 + (5.636-b)\sqrt{2}m_4 + 12.80}{3n+1} \right)^{2/3} \quad (22)$$

где m_3, m_4 – соответственно числа трех- и четырехзамещенных атомов углерода; b – параметр, принимающий значения в диапазоне от 3 до 5.

В работе [6] выводится параметрическая зависимость величины обобщенного заряда (19) от молекулярной массы полимера. Формулы (19) и (22) применимы для всех типов хроматографических жидких неподвижных фаз, в том числе ионных жидкостей [9].

Методика расчета. Общая схема

Обобщенный заряд одиночных молекул в газовой фазе и молекул в конденсированной фазе рассчитывается по представленной на рисунке 2 блок-схеме. Слева на схеме обозначен расчет одиночных молекул, справа – молекул конденсированной фазы (например, газохроматографической неподвижной фазы).

Расчет обобщенного заряда одиночных молекул в газовой фазе. Для расчета ОЗ необходима только структурная формула молекулы. Тогда, соответственно

схеме, расчет производится в следующем порядке:

1) Определяется фрагментное строение молекулы. Если ее колебательно-вращательная энергия превышает барьеры вращения по каким-либо связям, то эти связи – нежесткие, разделяющие молекулу на жесткие фрагменты. В противном случае молекула считается жесткой. Далее описан расчет для каждого жесткого фрагмента.

2) Экранирование электронов. Рассчитывается радиус экранирования электрона по формуле (8) через его энергию, определяемую по энергии связи с его участием.

3) Расчет числа экранированных электронов. Для алкильных участков применяли формулу (9). Для силанов учитывали вклад атомов кремния, равный 3.

4) Подсчет числа валентных электронов по формуле (7). По два валентных электрона на ковалентную связь: σ – связь – σ – электронами с суммарным V_i , равным 2, π – связь – π – электронами с V_i равным, соответственно, $2\sqrt{2}$. При расчете исключаются экранированные электроны s .

5) Расчет обобщенного заряда по формуле (3) $Q = V^{3/4}$.

Для нежесткой молекулы обобщенный заряд складывается из обобщенных зарядов ее жестких фрагментов.

Расчет обобщенного заряда конденсированной фазы (жидкости). При рассмотрении молекул жидкости или неподвижной фазы (чаще всего представленных полимерами) расчет через электронный объем (7) нецелесообразен – из-за большого размера молекулы величина обобщенного заряда Q будет завышена. На блок-схеме справа обозначен порядок расчета обобщенного заряда для таких случаев:

1) Для удобства приближенного расчета размеров сферы экранирования внутри жидкой фазы определяется величина средней энергии (21), для которой можно использовать справочные данные



Рис. 2. Блок-схема порядка расчета обобщенного заряда для молекул в газовой среде (слева) и молекул конденсированной фазы (справа).

Fig. 2. Block diagram of the procedure for calculating the generalised charge for molecules in the gas medium (left) and molecules of the condensed phase (right).

по энергиям связей в молекуле. Для алканов удобна формула (22), не требующая справочных данных.

2) Расчет радиуса экранирования (8) и коэффициента α (20), учитывающего экранирование.

3) Расчет обобщенного заряда по формуле (19) $Q_s = \frac{\alpha}{3} \left(\frac{e^2}{a_0 E_1} \right)^{3/2}$.

Обсуждение результатов

Расчет обобщенного заряда простых эфиров как молекул газовой фазы. В качестве примера расчета взяты молекулы изомеров простых эфиров с числом атомов углерода (С) равным 8, их структуры представлены на рисунке 3. Данные молекулы считаются жесткими.

Последовательность расчета обобщенного заряда по формуле (3):

1) Считается число валентных электронов – электронов, образующих связи. У атомов С – 4 электрона, у водорода (Н) – 1 электрон, у кислорода (О) – 2 электрона. Проще говоря, число электронов можно рассчитать, умножив на 2 количество связей в молекуле. Таким образом, получается по 52 валентных электрона на каждый изомер.

2) Считается число экранированных электронов s . Для расчета применяется

простое правило (9) $s = m_3 + b m_4$: при наличии в молекуле трехзамещенного атома С, обозначенного m_3 , величина s равна 1, то есть экранируется один электрон, а при наличии в молекуле четырехзамещенного атома С (m_4) экранируется уже 3 электрона и, соответственно, s равно 3 (т.е. $b=3$); данное правило учитывается для каждого трех- или четырехзамещенного атома в молекуле. Если в молекуле отсутствуют атомы С m_3 и m_4 параметр s будет равен 0. Для молекул, представленных на рисунке 3 получаются разные значения s для каждого из изомеров.

3) Расчет электронного объема представленных изомеров (7).

4) Рассчитывается обобщенный заряд Q для каждой молекулы по формуле (3).

Результаты расчета приведены в таблице 5.

Таким образом, без применения специальных программ можно быстро оценить величину обобщенного заряда отдельных молекул.

Расчет обобщенного заряда конденсированной фазы (жидкости). В качестве примера изменения величины обобщенного заряда в зависимости от того в какой фазе находятся молекулы (газовой фазы

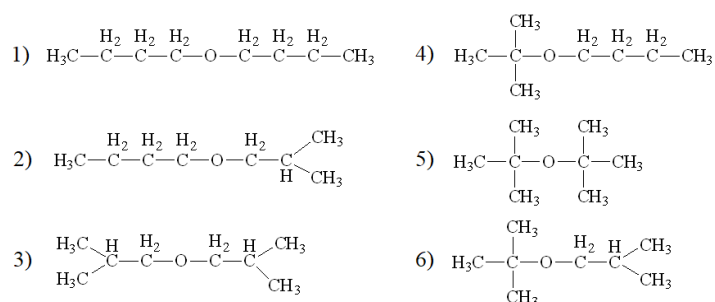


Рис. 3. Изомеры простых эфиров с числом атомов углерода равным 8 в предположении конформации транс-зигзаг для линейных участков

Fi. 3. Isomers of ethers with the number of carbon atoms equal to 8, assuming a trans-zigzag conformation for linear sections

или жидкой) рассмотрим представленные выше изомеры простых эфиров в конденсированной среде. Порядок расчета следующий:

1) Определение средней энергии электрона связи (21). Очевидно, что средняя энергия электрона связи может быть рассчитана как среднее арифметическое энергий электронов всех связей в молекуле с учетом их кратности (т.е. энергия простых связей делится на 2, двойных связей – на 4, энергия тройных связей, соответственно, на 6). По структурной формуле молекулы это легко рассчитать. Небольшая неточность в этом расчете заключается в самом определении энергии связи – разные источники могут содержать разные величины энергий, однако, обычно погрешность не превышает 20 кДж/моль и ею можно пренебречь.

Величины энергий связей $2E_1$, представленные в различных литературных источниках, приведены в таблице 5.

2) Расчет числа экранированных электронов s . Следуя правилу (9) $s = m_3 + bm_4$, по структурам изомеров определяем, что у молекулы №1 – отсутствуют экранированные электроны, у молекулы №2 – 1 экранированный электрон и т.д.

3) Расчет радиуса экранирования (8) и коэффициента α (20). В формулу (20) подставляется соответствующее значение s , рассчитанное в предыдущем пункте.

4) Расчет обобщенного заряда. Сначала рассчитывается ОЗ (19) при $\alpha = 1$,

затем полученное значение Q подставляется в формулу (20) для корректировки величины α . Далее по формуле (19) определяется исправленный обобщенный заряд жидкости.

Результаты расчета обобщенного заряда для представленных изомеров простых эфиров как молекул газовой фазы по формуле (3) и как молекул жидкости (19) представлены в таблице 6.

Нами рассмотрено несколько групп соединений, включающих в себя вещества, используемые в качестве газохроматографических неподвижных фаз. Структуры изученных соединений приведены на рисунке 4.

Для хроматографических неподвижных фаз расчет ОЗ производится также как мы рассчитывали ОЗ для конденсированной фазы изомеров простых эфиров. Например, для НФ Сквалан (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан) средняя энергия электрона связи E_1 рассчитывается из структуры по формуле (22) [46]. Далее, по формуле (19), находим обобщенный заряд при $\alpha = 1$, он равен $Q = 12.08$. Далее величина α корректируется с учетом 6 трехзамещенных атомов С ($s=6$). И, наконец, исправленное значение коэффициента $\alpha = 1.16$ подставляется в формулу (19) и пересчитывается обобщенный заряд $Q = 13.99$. Тот же расчет для полидиметилполисилоксана, дает при $\alpha = 1.29$, соответственно, $Q = 7.46$. Аналогично рассчитывается

обобщенный заряд любой конденсированной фазы. Результаты расчета по формуле (19) представлены в таблице 7.

Заключение

Предложенный метод расчета параметра молекул, определяющий их способность

Таблица 5. Энергии связей
 Table 5. Bond energies

Связь	Энергия связи $2E_1$, кДж/моль	Источник	Связь	Энергия связи $2E_1$, кДж/моль	Источник
C-C (метил)*	369.0	[48]	C-Si	318.0	[55]
C-C (бутил)**	342.0	[54]	O-O	150.5	[55]
C=C	600.0	[55]	O-H	460.0	[57]
C-H (метил)*	410.0	[55]	S-O	348.0	[55]
C-H (бутил)**	339.0	[56]	S=O	522.0	[55]
C-O	340.0	[48]	Si-H	364.0	[57]
C=O	690.0	[48]	Si-O	451.9	[55]
C-S	301.0	[55]	N-N	56.8	[48]
C-N	319.0	[55]	N=N	455.6	[48]
C=N	643.7	[56]	NH	386.0	[55]
C≡N	870.0	[55]	N-O	200.0	[55]
C-Cl	327.3	[57]	N=O	480.7	[55]
C-F	452.0	[57]			

*имеются ввиду связи в концевых группах $-CH_3$; **имеются ввиду связи в углеродной цепи, в группах $-CH_2-$

Таблица 6. Обобщенные заряды изомеров простых эфиров с числом атомов углерода равным 8 в предположении конформации транс-зигзаг для линейных участков, рассчитанные для отдельных молекул в газовой среде (3) и молекул жидкости (19)

Table 6. Generalised charges of ether isomers with the number of carbon atoms equal to 8, assuming a trans-zigzag conformation for linear sections, calculated for single molecules in gas (3) and liquid molecules (19)

№ изомера	Расчет обобщенных зарядов (3)			Расчет обобщенных зарядов (19)		
	V	s	Q	$2E_1$	α	Q
1	52	0	19.36	286.36	1.00	9.25
2	52	1	19.08	291.52	1.04	9.37
3	52	2	18.80	296.65	1.08	9.49
4	52	4	18.52	304.15	1.13	9.53
5	52	6	17.66	321.44	1.28	9.96
6	52	4	18.24	309.17	1.18	9.69

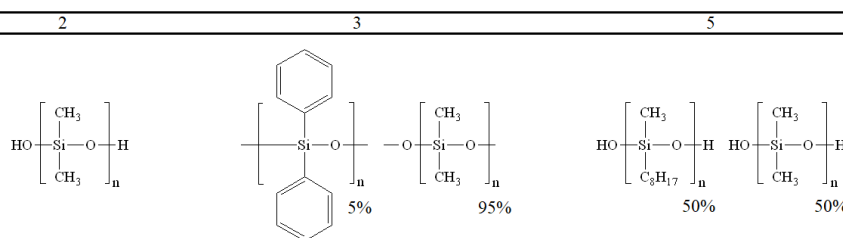


Рис. 4. Структурные формулы некоторых рассматриваемых соединений. Нумерация соответствует таблице 7.

Fig. 4. Structural formulae of some of the studied compounds. The numbering corresponds to Table 7.

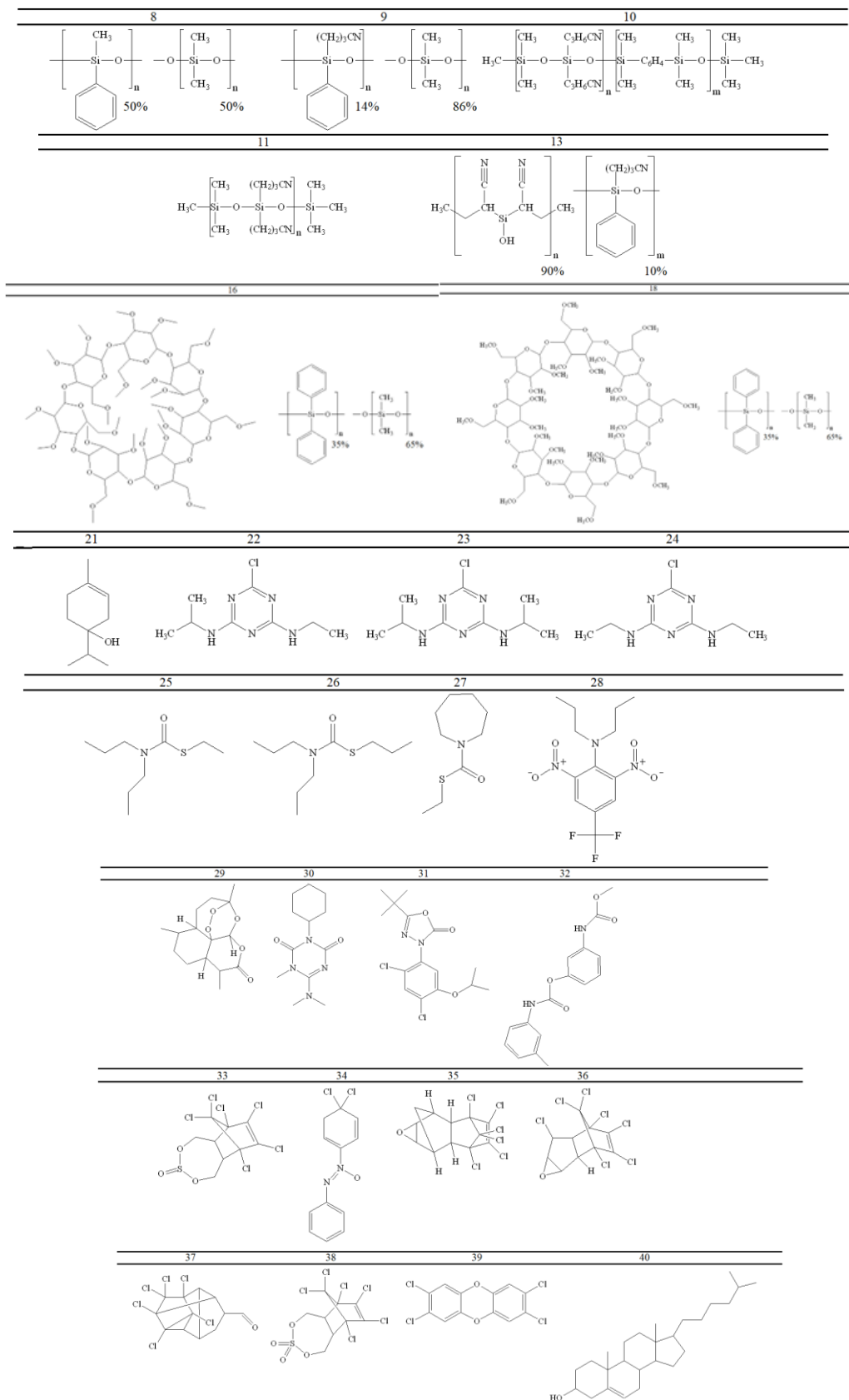


Рис. 4. (продолжение)

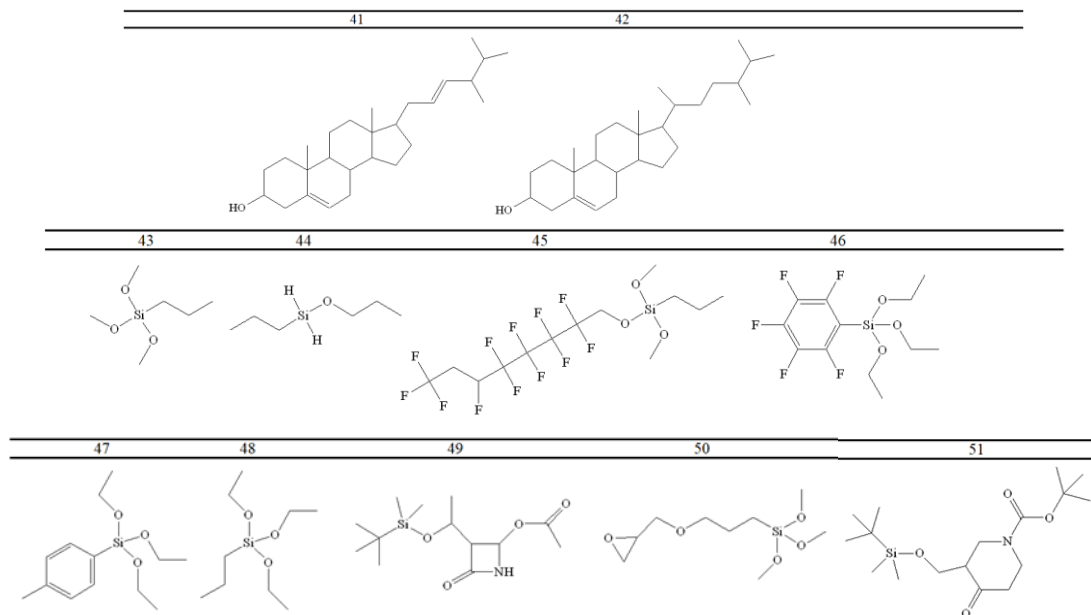


Рис. 4. (продолжение)

Таблица 7. Обобщенные заряды молекул

Table 7. Generalised charges of molecules

№	Название	α	$2E_1$	Q
1	2	3	4	5
1	2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosan	1.16	239.69	14.01
2	poly(dimethylsiloxane)	1.21	391.84	6.99
3	poly(5% diphenyl/95% dimethylsiloxane)	1.21	391.20	7.01
4	poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	1.21	387.45	7.09
5	poly(50% n-octyl/50% methylsiloxane)	1.20	374.71	7.37
6	poly(20% diphenyl/80% dimethylsiloxane)	1.21	389.33	7.05
7	poly(50% diphenyl/50% dimethylsiloxane)	1.20	385.57	7.13
8	poly(50% phenyl/50% methylsiloxane)	1.20	378.30	7.29
9	poly(14% cyanopropylphenyl/86% dimethylsiloxane)	1.21	388.30	7.07
10	bis(cyanopropylsiloxane)-co-methyl-silarylene (HP-88)	1.19	365.50	7.59
11	100% Cyanopropyl Polysiloxane	1.19	368.67	7.51
12	(50% cyanopropylphenyl)methylpolysiloxane	1.20	379.20	7.27
13	stabilized poly(90% biscyanopropyl/10% cyanopropyl-phenylsiloxane)	1.19	366.25	7.57
14	poly(80% biscyanopropyl/20% cyanopropylphenyl siloxane)	1.18	365.96	7.58
15	poly(biscyanopropyl siloxane)	1.18	363.66	7.64
16	β -DEX 120 (20% permethylated β -cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	1.19	367.85	7.53
17	β -DEX 110 (10% permethylated β -cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65% dimethylsiloxane)	1.18	365.40	7.59
18	20% permethylated gamma-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	1.19	366.80	7.56
19	Poly(3,3,3-trifluoropropylmethylsiloxane)	1.21	389.46	7.04
20	Silyl[(6-O-tert-butyl dimethyl)-2,3,-di-O-acetyl]- β -cyclodextrin	1.18	362.35	7.67
21	terpinen-4-ol	1.00	364.00	6.46
22	Atrazin	1.00	361.14	6.53
23	Propazin	1.00	368.75	6.33
24	Simazin	1.00	354.10	6.73
25	S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat	1.00	359.17	6.59



1	2	3	4	5
26	Vernam	1.00	357.42	6.63
27	Molinate	1.00	343.41	7.04
28	trifluralin	1.00	338.04	7.21
29	Artemisinin	1.00	352.08	6.79
30	Hexazinone	1.00	355.23	6.70
31	Oxadiazon	1.00	351.24	6.81
32	Phenmedipham	1.00	331.15	7.44
33	Endosulfan	1.00	330.10	7.47
34	4,4'-Dichloroazoxybenzene	1.00	293.60	8.91
35	Dieldrin	1.00	333.10	7.37
36	Heptachlor epoxide	1.00	331.85	7.41
37	Endrin aldehyde	1.00	339.05	7.18
38	Endosulfan sulfate	1.00	327.63	7.56
39	(2,3,7,8 / 1,4,7,8 / 1,2,3,4 / 1,2,3,7 / 1,2,3,8) Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	1.00	303.22	8.49
40	Cholesterol	1.00	355.15	6.70
41	Brassicasterol	1.00	351.89	6.79
42	Campesterol	1.00	357.95	6.62
43	trimethoxy(propyl)silane	1.21	387.22	7.09
44	Propyl(propoxy)silane	1.18	366.60	7.56
45	Dodecafluoroheptylpropyltrimethoxysilane	1.21	394.11	6.95
46	Triethoxy(perfluorophenyl)silane	1.19	372.50	7.42
47	Triethoxy(p-tolyl)silane	1.19	371.95	7.43
48	Triethoxy(propyl)silane	1.21	386.70	7.10
49	(2R,3R)-3-((R)-1-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-4-oxoazetidin-2-yl acetate	1.20	377.70	7.30
50	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	1.19	366.90	7.58
51	tert-Butyl 3-(((tert-butyl dimethylsilyl)oxy)methyl)-4-oxopiperidine-1-carboxylate	1.19	372.99	7.41

к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, базируется на сведениях о пространственном строении молекул и энергии ковалентных связей. Приведены приближенные соотношения, связывающие обобщенные заряды с индексами хроматографического удерживания, молекулярной площадкой и поляризуемостью. Даны результаты расчета обобщенных зарядов для изолированных молекул и для конденсированных сред, представля-

ющих собой сложные органические вещества, ионные жидкости, применяемые в качестве хроматографических неподвижных фаз.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy chromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodejstvij. I. Sluchaj otsutstviya vodorodnykh svyazey. *Sorbtsionnyye I khromatograficheskiye protsessy*. 2014; 14(4): 578-590. (In Russ.)

2. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy chromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodejstvij. II. Sluchaj vodorodnykh svyazey. *Sorbtsionnyye I khromatograficheskiye protsessy*. 2015; 15(3): 321-320. (In Russ.)

3. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Teoreticheskaya ocenka kharakteristik selektivnosti



gazochromatograficheskikh nepodviznykh faz. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2018; 18 (5): 676-689. (In Russ.)

4. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Trekhparametricheskaya model' mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy kak osnova dlya klassifikatsii i vybora nepodviznykh faz dlya gazovoy khromatografii. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2019; 19(5): 525-541. (In Russ.)

5. Dolgonosov A.M. Polyarnost' i gidrofil'nost' — fundamental'nye nezavisimye kharakteristiki khromatograficheskikh nepodviznykh faz. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2015; 15(3): 312-320. (In Russ.)

6. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. A model of intermolecular interaction associated with hydrogen bond formation and its application to the characterization of the selectivity of chromatographic phases on the example of polyethylene glycols. *Journal of Structural Chemistry*, 2020; 61: 1233-1243.

7. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Factors determining the selectivity of stationary phases for geometric isomers of fatty acids in gas-liquid chromatographic analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 2020; 75: 1599-1607.

8. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Selectivity map of stationary phases: a graphical method for systematizing and searching for conditions for the gas chromatographic separation of polar substances. *Journal of Analytical Chemistry*, 2021; 76: 898-906.

9. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2022; 22(5): 598-611. (In Russ.)

10. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Method for the Selection of Polar Stationary Phases for Gas-Liquid Chromatography based on the Theory of Intermolecular Interaction, In: V.P. Kolotov, N.S. Bezaeva (eds) *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences*. Springer, Cham. 2023, 495-508. https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_29

11. Dolgonosov A.M. Model' elektronogo gaza i teoriya obobshchennykh zaryadov dlya opisaniya mezhatomnykh vzaimodeystviy i adsorbtsii. M., LIBROKOM. 2009. 176 p. (In Russ.)

12. Dolgonosov A.M. A theory of generalized charges for describing interatomic interactions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2001; 75: 1659-1666.

13. Reinganum M. Kräfte elektrischer Doppelpunkte nach der statistischen Mechanik und Anwendung auf molekulare und Ionenwirkungen. *Annalen der Physik*, 1912; 343: 649-668.

14. Keesom W.H. Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte. *Physikalische Zeitschrift* 1921; 22: 129-141.

15. Debye P. Van der Waals cohesion forces. *Physikalische Zeitschrift*, 1920; 21: 178-187.

16. Falkenhagen H. Kohäsion und Zustandsgleichung bei dipolgasen. *Physikalische Zeitschrift*, 1922; 23: 87-95.

17. Dolgonosov A.M. A model of hydrogen bond formation between the molecules in vapor and liquid. *Journal of Structural Chemistry*, 2020; 20(61): 1045-1058. <https://doi.org/10.1134/S0022476620070069>

18. Avgul' N.N., Kiselev A.V., Poshkus D.P. Adsorbtsiya gazov i parov na odnorodnykh poverhnostyakh, M., Khimiya, 1975. 384 p. (In Russ.)

19. Kiselev A.V. Mezhmolekulyarnye vzaimodeystviya v adsorbtsii i khromatografii. M., Vyssh. shk., 1986. 360 p. (In Russ.)

20. Buryak A.K. The use of molecular-statistical methods for the calculation of thermodynamic characteristics of adsorption for identification of organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. *Russian Chemical Reviews*, 2002; 71(8): 695-706.

21. Yashkina E.A., Yashkin S.N., Svetlov D.A., Gorshkov V.V. Thermodynamics of adsorption and patterns of the gas-chromatographic retention of cyclic amines on surfaces of graphitized thermal carbon black. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015; 89(9): 1672-1682.

22. Svetlov D.A., Sarkisova V.S., Yashkin S.N. Adsorption of isomeric aryl- and diadamantane molecules on the surface of graphitized thermal carbon black. *Izvestiya Akademii nauk, Seriya khimicheskaya*, 2011; 9: 1784-1788. (In Russ.)

23. Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M. Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. *Journal of Chromatography A*, 2004; 1037: 29-47.

24. Abraham M.H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application



- to physicochemical and biochemical processes. *Chemical Society Reviews*, 1993; 22: 73-83.
25. Abraham M.H., Du C.M., Platts J.A. Lipophilicity of the nitrophenols. *Journal of Organic Chemistry*, 2000; 65: 7114-7118.
26. Zaitceva E.A. Obzor metodov klassifikatsii nepodvizhnykh faz v gazovoy khromatografii. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2020; 20(2): 175-196. (In Russ.)
27. Minkin V.I., Simkin B.YA., Minyaev R.M. Teoriya stroeniya molekul. Rostov-na-Donu, Feniks, 1997. 560 p. (In Russ.)
28. Kaplan I.G. Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, 2014. 312 p.
29. Dolgonosov A.M. Svyaz' mezhdu velichinoy molekulyarnoy ploshchadki i konstantoj Genri pri adsorbtsii organicheskikh molekul na nespecificheskom adsorbente. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1994; 68: 2187-2190. (In Russ.)
30. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998; 102: 4715-4730.
31. Dolgonosov A.M. Energy and Molecular Area of the Adsorbate on a Uniform Adsorbent. *Doklady Physical Chemistry*, 1998; 358(3): 355-359.
32. Dolgonosov A.M. Effect of the structure of unbranched molecules of hydrocarbons on their adsorption by a uniform surface. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1998; 72: 101-106.
33. Dolgonosov A.M. Effect of the structure of branched molecules on characteristics of their chromatographic retention. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1998; 72: 1281-1285.
34. Dolgonosov A.M. Calculation of the Henry constant for the adsorption of unsaturated and cyclic hydrocarbons on a uniform plane surface. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2001; 75: 327-335.
35. Dolgonosov A.M. A priori calculation of the adsorption properties of molecules from their topology. *Doklady Chem.*, 2001; 377: 89-93.
36. Dolgonosov A.M. The screening effect in interatomic interactions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2002; 76: 2015-2019.
37. Dolgonosov A.M. Description of adsorption in the Henry region in terms of generalized charge. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2002; 76: 993-998.
38. Dolgonosov A.M. Nespetsificheskaya selektivnost? v probleme modelirovaniya vysokoeffektivnoy khromatografii. M., KRASAND, 2012. 256 p. (In Russ.)
39. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovcev I.S., Prudkovsky A.G. Kolonochnaya analiticheskaya khromatografiya kak ob"ekt matematicheskogo modelirovaniya, GEOHIRAN – Voronezhskij GASU, Voronezh, 2013. 467 p. (In Russ.)
40. Dolgonosov A.M. Effects of nonideal adsorption on the surface of a liquid stationary phase in gas chromatography. The sorption potential and capacity of the surface. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2006; 80: 960-964.
41. Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G. Effects of nonideal adsorption on the surface of a liquid stationary phase in gas chromatography. The degree of freedom restriction. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2006; 80: 964-969.
42. Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G. Barriers to intramolecular rotation determined from the temperature dependence of the Henry constant in the region of adsorbed molecule rigidity failure. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2008; 82: 812-820.
43. Dolgonosov A.M. A model for a general type of intermolecular interaction between a molecule and a liquid phase based on the theory of generalized charges. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2020; 20(3): 343-361. (In Russ.)
44. Dolgonosov A.M. Relation between adsorbate molecular area and Henry constant for adsorption of hydrocarbons on thermal carbon black. *Doklady Akademii Nauk*, 1994; 338: 39-42. (In Russ.)
45. Dolgonosov A.M. Effect of electronic degeneracy on interatomic interaction parameters. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015; 60: 194-197.
46. Dolgonosov A.M. The surface tension coefficients and critical temperatures of uniform nonpolar liquids from a priori calculations within the framework of the theory of generalized charges. *Russian Chemical Bulletin*, 2016; 65(4): 952-963.
47. Dolgonosov A.M., Hypothesis for coordination number of critical fluid molecules expressed in model potential and critical tempera-



ture for simple substances. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2020; 139(90): 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02590-3>

48. Gordon A., Ford R. Sputnik himika / Per. s angl. E. L. Rozenberga, S. I. Koppel'. M., Mir, 1976, 541 p. (In Russ.)

49. Spravochnik khimika. T. 1. Pod red. B.P. Nikol'skogo. M.: Himiya, 1966. 1069 p. (In Russ.)

50. Bogoslovskij Yu.N., Anvaer B.I., Vigdergauz M.S. Hromatograficheskie postoyannye v gazovoj hromatografii. Uglevodorody i kislorodsoderzhashchie soedineniya. Spravochnik, Gosstandart; GSSSD, Izd-vo standartov, M. 1978, 191 p. (In Russ.)

51. Dolgonosov A.M. Svyaz' energii adsorbtsii s indeksom Kovacha, vytekayushchaya iz teorii obobshchennykh zaryadov. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2015; 15: 168-178. (In Russ.)

52. Dolgonosov A.M. A nonlinear relation between adsorption enthalpy and a chromatographic retention index. *Protect. Metals & Phys. Chem. Surfaces*, 2015; 51: 951-956.

53. Dolgonosov A.M., Prudkovsky A.G. Mekhanizm raspredeleniya v gazo-zhidkostnoj

hromatografii, vklyuchayushchij effekt konformacionnoj perestrojki makromolekuly nepodvizhnoj fazy pri kontakte s molekuloj adsorbata. *Sorbtsionnye I khromatograficheskiye protsessy*, 2010; 10(6): 887-893. (In Russ.)

54. Yu-Ran Luo. De vinculum parentum provocant dissociationem per organicum industria comlibras [Handbook of bond dissociation energies in organic compounds]. Florida: Nabu Press, 2003. 1687 pp.

55. Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition. J.A. Dean, ed., McGraw-Hill. 1998. 1291 p.

56. Gurvich L.V., Karachevcev G.V., Kondrat'ev V.N., Lebedev Yu.A., Medvedev V.A., Potapov V.K., Hodeev YU.S.. M., Energii razryva himicheskikh svyazey. Potencialy ionizatsii i srodstvo k elektronu. Nauka, 1974. 351 pp. (In Russ.)

57. CRC Handbook of Chemistry and Physics A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, Izd. 97e, pod red. David R. Lide, Thomas J. Bruno. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. 2016-2017. 2643 p.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Зайцева – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

А.М. Долгонос – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

E.A. Zaitceva – Ph.D., Senior scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, e-mail: zaitceva@geokhi.ru

A.M. Dolgonosov – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17.11.2023; одобрена после рецензирования 13.03.2024; принята к публикации 20.03.2024.

The article was submitted 17.11.2023; approved after reviewing 13.03.2024; accepted for publication 20.03.2024.