



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 539.19+539.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12567

### Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз

#### II. Параметр водородной связи и характеристика гидрофильности

Елена Александровна Зайцева<sup>✉</sup>, Анатолий Михайлович Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,

zaitceva@geokhi.ru<sup>✉</sup>

**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 доказал свою эффективность при описании свойств неподвижных фаз различных классов. Свойства неподвижных фаз и молекул сорбатов 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 Роршнейдера-МакРейнольдса; применяемая модель внутренне непротиворечива, оба способа расчета равны в равной степени. Удобным и наглядным способом классификации неподвижных фаз по методу трехпараметрической характеристики является карта селективности, которая в сочетании с принципом подобия свойств применяется для выбора наиболее селективной к заданным сорбатам неподвижной фазы; этот выбор может быть сделан без проведения экспериментов.

Предлагаемая работа раскрывает определения параметров вероятности образования водородной связи и гидрофильности, это вторая часть серии статей, посвященных определению параметров используемого метода. Основным инструментом для описания межмолекулярных взаимодействий послужила разработанная ранее в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН теория обобщенных зарядов. С ее помощью выводятся ключевые характеристики предлагаемого метода – обобщенные заряды и вероятность образования водородной связи. Энергия водородной связи впервые оценивается теоретически как произведение минимально возможной энергии электронной связи между гидридом донора и атомом акцептора, обусловленной свойствами соответствующих гидридов, на вероятность ее возникновения, которая зависит от структуры взаимодействующих молекул. В работе даны определения и выражения для энергии водородной связи, и вероятности ее образования (параметра H-связи) и гидрофильности. Представлены результаты детального расчета параметров водородной связи и гидрофильности для веществ разных классов, включающих в себя газохроматографические неподвижные фазы.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, неподвижная фаза, гидрофильность, энергия адсорбции, межмолекулярные взаимодействия, водородная связь.

**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. II. Параметр водородной связи и характеристика гидрофильности // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 896-910. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12567>

Original article

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

#### II. Hydrogen bond parameter and hydrophilicity characteristic

© Зайцева Е. А., Долгоносов А. М., 2024



Elena A. Zaitceva<sup>✉</sup>, Anatoliy M. Dolgonosov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow,  
Russian Federation, zaitceva@geokhi.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** 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 characterization of stationary phases in liquid chromatography based on it. These were applied to quantify the ability of molecules to participate in dispersion and dipole-dipole interactions and hydrogen bonds. The method has proved to be effective in describing the properties of stationary phases of various classes. The properties of stationary phases and sorbate molecules are described by two selectivity characteristics: polarity and hydrophilicity, which can be calculated from the direct problem using the structural formula of the substance and from the inverse problem using the experimental data in the form of Kovacs retention indices or Rorschneider-McReynolds constants. The chosen model was internally consistent, and both calculation methods were equal. A convenient and illustrative way to classify stationary phases using the three-parameter characteristic method was the selectivity map, which, combined with the principle of similarity of properties, was used to choose the most selective stationary phase for a given sorbate. This choice did not require experimentation.

The proposed work reveals the definitions of the parameters of the probability of hydrogen bonding and hydrophilicity. This is the second part of a series of articles dedicated to determining the parameters of the chosen method. The main tool used to describe intermolecular interactions was the theory of generalised charges developed earlier in the laboratory of sorption methods of GEOKHI RAS. Using this theory, the key characteristics of the proposed method were determined – generalized charges and the probability of formation of a hydrogen bond. For the first time, the hydrogen bond energy was theoretically estimated as the product of the minimum possible energy of the electronic bond between the donor hydride and the acceptor atom, explained by the properties of the corresponding hydrides, by the probability of its occurrence, which depended on the structure of the interacting molecules. The paper provides definitions and expressions for the hydrogen bond energy, as well as the probability of its formation (the H-bond parameter) and hydrophilicity. We presented the results of a detailed calculation of the hydrogen bond parameters of substances of different classes, including gas chromatographic stationary phases.

**Keywords:** gas chromatography, stationary phase, hydrophilicity, adsorption energy, intermolecular interactions, hydrogen bonding.

**Acknowledgments:** the work was supported by state funding 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. II. Hydrogen bond parameter and hydrophilicity characteristic. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2024. 24(6): 896-910. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12567>

## Введение

Анализ литературных источников не дает четкого представления о природе водородной связи (Н-связи). Известны признаки ее образования [1], однако для количественного описания Н-связи применяются противоположные по смыслу модели: с одной стороны, квантовомеханическая модель связи, образованной за счет смещения плотности неподеленных электронных пар, а с другой стороны, классическая модель электростатической связи. Л. Полинг [2] считал, что, согласно существовавшим тогда квантовохимическим представлениям, Н-связь может

быть только электростатической природы. Следуя Полингу, под Н-связью понимают любое взаимодействие, где между двумя электроотрицательными атомами присутствует атом водорода. Эта трактовка водородной связи используется в полуэмпирических моделях описания межмолекулярных взаимодействий (ММВ) [3-9], в частности, в компьютерных программах молекулярного моделирования.

Опровергением электростатической трактовки природы Н-связи является смещение ИК спектра гидрида в длинноволновую область из-за его участия в реальной Н-связи [1]. В противоположность этому доказано, что электростатическая



связь дает смещение пика гидрида в коротковолновую область спектра; она обозначается как «blue-shifting H-bond», для которой введена своя терминология – неклассическая или неправильная H-связь [3-4].

Развиваемая А. М. Долгоносовым теория обобщенных зарядов (ТОЗ) [10-17] дает представление о водородной связи как об одноэлектронной связи и выводит соответствующие количественные соотношения. С ее помощью показано, что энергия водородной связи не может быть слабее некоторой величины, являющейся границей области существования H-связи, делящей классы веществ по способности к водородному связыванию [18].

На основе ТОЗ разработана модель межмолекулярных взаимодействий, которая представляет полную энергию сорбции в хроматографической системе как сумму независимых вкладов от неполярного, полярного взаимодействий и образования H-связи. Эта модель включена в разрабатываемый авторами метод трехпараметрической характеристики жидких неподвижных фаз в газовой хроматографии [19-30], с помощью которого вещества, участвующие во взаимодействии в хроматографической системе, описываются двумя характеристиками – полярностью и гидрофильностью, которые получаются как отношения трех независимых молекулярных дескрипторов: обобщенного заряда, квадрата дипольного момента и вероятности образования H-связи. Характеристика гидрофильности фазы является отношением ее параметра H-связи к обобщенному заряду. Способы расчета обобщенных зарядов были описаны в предыдущей статье этой серии.

Целью настоящего сообщения является теоретический расчет по молекулярной структуре вклада H-связи в энергию взаимодействия органических и кремнийорганических веществ, используемых в качестве газохроматографических неподвижных фаз и вычисление их характеристики гидрофильности.

## Теоретическая часть

Условия образования и существования водородной связи. Водородная связь вносит отдельный вклад в энергию, независимый от других видов межмолекулярного взаимодействия [1]. Образование H-связи характеризуется выполнением трех строгих условий – механического, электростатического и квантового [18, 28, 31].

*Механическое* ограничение заключается в том, что энергией H-связи является энергия электрона атома водорода. Это следует из того, что удаление этого электрона приведет к разрыву H-связи, а работа, затрачиваемая на разрыв связи, по определению, является величиной ее энергии. Для образования и стабильности H-связи необходимо, чтобы абсолютная величина потенциальной энергии электрона  $|U|$  была больше кинетической энергии  $T_{\max}$  – это условие гарантирует, что электрон водорода не покинет область связи: его полная энергия отрицательна, и электрон находится в потенциальной яме:

$$|U| \geq T_{\max}. \quad (1)$$

В отличие от теоремы вириала, здесь сравниваются абсолютные, а не усредненные, величины  $|U|$  и  $T_{\max}$  энергий, чтобы исключить случай, когда электрон покинет область связи.

*Электростатическое* условие состоит в том, что составляющие полной энергии электрона подчиняются теореме вириала для финитного движения частицы в кулоновском поле:  $2T = -U$ , поэтому полная энергия равна  $E = T + U = \frac{U}{2}$ , откуда в соответствии с (1) следует неравенство для энергии водородной связи:

$$|E| \geq \frac{1}{2} T_{\max}. \quad (2)$$

Учет *квантовой* природы электрона позволяет записать соотношение, неопределеностей Гейзенberга  $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim \hbar$



(произведение неопределенностей импульса в направлении связи и координаты вдоль связи величина порядка постоянной Планка) в форме Вейля:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3)$$

Размер области между ядрами электроотрицательных атомов  $r$ , в которой распределяется плотность электрона водорода, принимается за неопределенность координаты  $\Delta x$ :  $\Delta x = r$ .

Импульс электрона связан с кинетической энергией выражением

$$T = \frac{p^2}{2m}, \quad (4)$$

где  $p$  – импульс,  $m$  – масса электрона. В связи с изотропностью движения электрона величина квадрата импульса  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$  в среднем равномерно распределена между направлениями, т.е. имеет место связь между средними величинами

$$p_x^2 = \frac{p^2}{3} = \frac{2mT}{3} \leq \frac{4m|E|}{3} \quad (5)$$

(подставлены выражения (2,4)). Вектор импульса электрона, совершающего движение в ограниченной области, изменяется в различных направлениях, поэтому за величину среднеквадратичной неопределенности вдоль связи можно принять величину  $p_x$ ; тогда согласно (3,5):

$$\frac{\hbar^2}{4r^2} \leq (\Delta p_x)^2 = p_x^2 \leq \frac{4m|E|}{3}, \quad (6)$$

откуда получим нижнюю оценку для энергии водородной связи  $E_H$ :

$$|E| \geq \frac{3}{16} \frac{\hbar^2}{mr^2} \approx E_H \quad (7)$$

Выражение в правой части (7) является нижним порогом для зависимости энергии от длины химических связей, создаваемых электронами: ни ковалентные связи, ни водородная связь не могут иметь меньшую энергию разрыва [18, 28] (для ковалентных связей указанный порог умножается на число электронов связи).

**Вероятность образования Н-связи.**  
Сближение молекул адсорбата и неподвижной фазы происходит под действием

таких «широкоугольных» сил, как дисперсионные и электростатические силы. При этом узкая направленность Н-связи, связывающей отдельные фрагменты молекул, приводит к тому, что ее образование происходит с некоторой вероятностью  $n_{H12}$ . С учетом теплового движения молекул такая вероятность становится коэффициентом у энергии Н-связи при расчете вклада Н-связи в энергию взаимодействия молекул.

Обе молекулы, задействованные в Н-связывании, имеют электроотрицательные атомы, которые являются донорными или акцепторными по отношению к протону. Для образования Н-связи необходимо, чтобы молекулы расположились в пространстве так, чтобы все три атома – донорный, водород и акцепторный – последовательно находились в узком конусе, построенном на оси гидрида, как показано на рисунке 1а справа. Такое положение молекул приводит к резкому скачку энергии ММВ, что характеризует попадание системы в «потенциальный колодец» на низинном участке потенциальной ямы (см. рисунок 1б); попадание системы в такой «колодец» имеет случайный характер.

Для описания способности молекулы к образованию Н-связи используются понятия гидридных чисел  $d_H$  и  $a_H$ , являющихся, соответственно, донорным гидридным числом и акцепторным гидридным числом. Электроотрицательные атомы в гидридах являются донорными атомами. Донорные атомы, за исключением очень специфичных случаев (см. [18]), практически всегда способны быть акцепторами, например, атом кислорода (O) у воды или спиртов. Акцепторами также могут быть электроотрицательные атомы, не связанные ковалентно с водородом, поэтому справедливо неравенство:  $a_H \geq d_H$ . Гидридные числа нормированы таким образом, что вероятность образования одной Н-связи между двумя молекулами (с индексами «1» и «2») равна сумме их произведений:

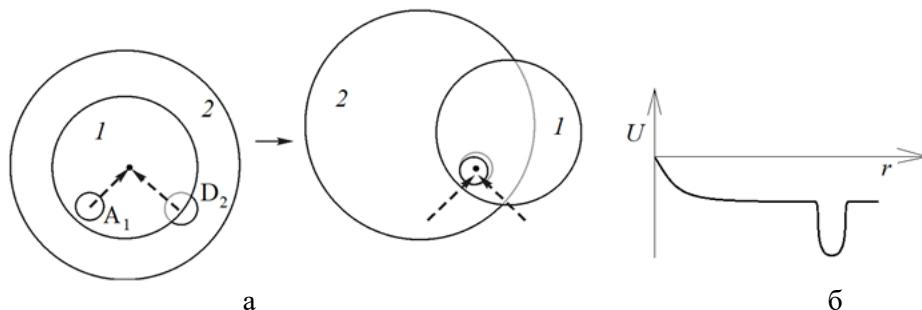


Рис. 1. а – Сечения молекул (1 и 2) с атомами (у молекулы 1 акцептор  $A_1$ , у молекулы 2 донор  $D_2$ ), создающими Н-связь, и независимые движения молекул относительно центра дисперсионного взаимодействия (показано стрелками), которые требуется осуществить для попадания системы двух молекул в потенциальный колодец [31]; б – График зависимости от координаты на касательной плоскости для потенциальной энергии ММВ с потенциальным колодцем, образующимся при водородном связывании.

Fig. 1. a – Cross sections of molecules (1 and 2) with atoms (molecule 1 has acceptor  $A_1$ , while molecule 2 has donor  $D_2$ ) creating an H-bond and independent movements of molecules in relation to the centre of the dispersion interaction (shown by arrows), which must be performed for a system of two molecules to be confined into a potential well [31]; b – A graph of dependence on the coordinate on the tangent plane for the potential energy of the IMI with a potential well formed during hydrogen bonding.

$$n_H = d_{H1}a_{H2} + a_{H1}d_{H2} \quad (8)$$

Здесь учтены два взаимно дополнительных варианта, в которых молекулы составляют донорно-акцепторные пары.

Каждый член суммы (8) представляет собой произведение вероятностей соответствующих групп и атомов занять нужное положение на оси связи. В работе [31] дан алгоритм, осуществляющий попадание донорного атома одной молекулы и акцепторного атома другой молекулы в центр взаимодействия, что проиллюстрировано на рис.1. Каждое из указанных случайных перемещений реализуется с вероятностью, пропорциональной отношению линейных размеров водородно-связываемого атома и его молекулы. В соответствии с формулой (8) эта схема позволяет выразить гидридные числа через размеры атомов и молекул: числа  $d_H^2$  и  $a_H^2$  являются долей внешней поверхности молекулы, занимаемой соответствующими атомами. Как известно из предыдущей статьи настоящей серии, одним из свойств обобщенных зарядов является их пропорциональность площади проекции молекулы или ее фрагмента на плоскость,

разделяющую взаимодействующие молекулы, поэтому мы можем связать квадраты гидридных чисел с отношением обобщенных зарядов соответствующих фрагментов и молекул. На основе этих взаимосвязей выведено выражение для вероятности образования Н-связи между отдельной молекулой вещества «1» и молекулами жидкой фазы вещества «2» [31]:

$$n_H = \frac{\sqrt{Q_{(a)} Q_{(d)}} + \sqrt{Q_{(d)} Q_{(a)}}}{2(Q_{(a)} Q_{(d)})^{1/4} \sqrt{Q_{(mol)}^2}}, \quad (9)$$

где введены обозначения:  $Q$  – обобщенный заряд (ОЗ),  $a$  – индекс акцепторной группы  $d$  индекс донорной группы,  $mol$  – индекс молекулы. Несимметричность знаменателя в (9) отражает различие в степени свободы вращения одиночной молекулы и молекулы конденсированной среды.

В газовой хроматографии взаимодействие между молекулами сорбата (индекс « $i$ ») и неподвижной фазы (НФ) (индекс « $sp$ ») образуется не более одной Н-связи. Это объясняется тем, что из-за кратного роста энергии образование более чем одной Н-связи может привести к необратимой сорбции. Исключением являются НФ



на основе ионных жидкостей, которые из-за особенностей строения могут образовывать одновременно несколько Н-связей [29].

Из формулы (9) для частного случая сорбатов, у которых роль акцепторов выполняют донорные атомы, т.е.  $a_i = d_i$ , следует:

$$n_H = n_{Hsp} = \frac{\sqrt{Q_{(d)sp}} + \sqrt{Q_{(a)sp}}}{2\sqrt{Q_{(mol)sp}}} \quad (10)$$

Формула (10) определяет *параметр водородного связывания* для неподвижной фазы через *вероятность* образования Н-связи между НФ и молекулой воды или низкомолекулярного спирта.

Важный и довольно распространенный случай имеет место для неподвижных фаз, лишенных донорных групп на поверхности, т.е. представляющих собой вещества с нулевым (или близким к нулю) донорным числом  $d_{Hsp}$ . Подстановка в (9)  $Q_{(d)sp} \approx 0$  даст:

$$n_H = \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{(d)i}}{Q_{(a)i}} \right)^{1/4} \left( \frac{Q_{(a)sp}}{Q_{(mol)sp}} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

В этом случае вероятность  $n_H$  можно представить как произведение независимых характеристик молекул сорбата и фазы:

$$n_H = n_{Hi} n_{Hsp}, \quad (12)$$

которые имеют смысл условных вероятностей участия в Н-связи молекулы сорбата в качестве донора,  $n_{Hi} = (Q_{(d)i}/Q_{(a)i})^{1/4}$ , и НФ в качестве акцептора,

$$n_{Hsp} = \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{(a)sp}}{Q_{(mol)sp}} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Формула (13) представляет собой частный случай формулы (10) для параметра НФ, молекулы которой не содержат донорных групп.

В модели ММВ, на основе которой разработан метод трехпараметрической характеристики НФ, мы используем оценку по (7) для энергии Н-связи с учетом вероятности образования связи в форме (12):

$$\Delta E_H = -n_H E_H \approx -c n_H r^{-2}, \quad (14)$$

где  $c = \frac{3h^2}{16m}$  – теоретическая константа.

Энергия ММВ и метод трехпараметрической характеристики. Предлагаемая авторами статьи модель ММВ строится на выражении для полной энергии сорбции молекулы в газохроматографической системе в следующем общем виде [21-23]:

$$U = U_{np} + U_{dp} + \Delta E_H \quad (15)$$

где  $U_{np}$  – энергия неполярного взаимодействия, зависящая от обобщенных зарядов и имеющая вид потенциала Леннард-Джонса с теоретическими коэффициентами,  $U_{dp}$  – энергия полярного взаимодействия, зависящая от дипольных моментов, являющаяся суммой ориентационного и индукционного взаимодействий; все энергии ( $U_{np}$ ,  $U_{dp}$ ,  $\Delta E_H$ ) зависят от расстояния  $r$  между центрами взаимодействующих молекул.

Решением уравнения (15) является нахождение равновесного расстояния  $r_{eq}$  и приведенной энергии  $u = U/U_{np}$  (относительно вклада неполярного взаимодействия). Метод трехпараметрической характеристики (ТПХ) характеризует жидкие фазы таким же образом, что и отдельные молекулы, а теоретическое обоснование метода позволяет связать характеристики взаимодействующих объектов с их структурой.

В методе ТПХ выведены математические определения характеристик веществ, названные в рамках метода *полярность* и *гидрофильность*, описывающие сорбаты и НФ по трем взаимно независимым параметрам, связанным с соответствующими вкладами в общую энергию сорбции (15) – ОЗ ( $Q$ ), дипольным моментам ( $\mu$ ) и вероятностью образования Н-связи ( $n_H$ ). С учетом факторизации выражений, входящих в энергию ММВ, т.е. разделения параметров, относящихся к молекулам сорбата и к жидкой фазе, исходные характеристики неподвижных фаз ( $Q_{sp}$ ,  $\mu_{sp}$ ,  $n_{Hsp}$ ) могут быть найдены из структурной формулы. В таком случае



вместо термина «вероятность образования Н-связи», когда требуется указывать оба взаимодействующих объекта, более правильно говорить о параметре Н-связи для НФ ( $n_{Hsp}$ ). Возможность расчета характеристик НФ по структурной формуле – это предмет, так называемой, *прямой задачи*. Получение характеристик НФ по ее структуре без использования экспериментальных параметров, качественно отличает метод ТПХ от существующих методов описания свойств НФ [24]. В случае, когда состав НФ неизвестен, для получения ее характеристик в рамках метода ТПХ решается *обратная* задача моделирования, которая позволяет использовать эмпирические характеристики, полученные известными методами Роршнайдера, Мак-Рейнольдса и др., либо непосредственно по данным хроматографического эксперимента [22, 27, 30].

Согласно ТПХ, характеристика гидрофильности вещества  $w$  – это отношение параметра Н-связи к обобщенному заряду:

$$w = \frac{n_H}{Q}. \quad (16)$$

Определение по молекулярной структуре параметров Н-связи и гидрофильности для ряда веществ, применяющихся в газовой хроматографии в качестве НФ, дано ниже.

**Методика расчета. Общая схема.** В первой статье настоящей серии было показано, что участок поверхности жидкой фазы, эффективно взаимодействующий с молекулой адсорбата, ограничен полусферой экранирования. При учете не только дисперсионных, но и других межмолекулярных связей, этот участок должен содержать соответствующие им атомы и функциональные группы. Назовем такой объект характерным молекулярным фрагментом (ХМФ) жидкой фазы. Расчет свойств жидкой фазы, взятой в качестве газохроматографической неподвижной фазы, производится по структурной формуле ее ХМФ.

1) Определение характерного молекулярного фрагмента. Проще всего определяется ХМФ для низкомолекулярных жидкостей (молекулы которых содержат не более 6-8 атомов С): берется отдельная молекула в случайном расположении у поверхности фазы. Для более крупных молекул, берется участок молекулярной цепи, помещающийся в полусферу экранирования и включающий в себя максимальное число функциональных групп. Часто в случае, когда молекулы неподвижных фаз представляют собой длинные полимерные цепочки, в качестве ХМФ выбирают одно или несколько monомерных звеньев полимера, соответствующих куновскому сегменту [25, 32].

2) Определение доноров и акцепторов Н-связи для органических веществ. Донорными являются гидроксидные или амидные группы, а акцепторными являются атомы азота и кислорода в группах, как содержащих, так и не содержащих водород. Такие электроотрицательные атомы часто находятся в центре ХМФ, занимая наиболее выгодную позицию внутри потенциального колодца. Следует, однако, учитывать, что в отличие от молекул сорбатов, свободно вращающихся в газовой фазе и подходящих к поверхности НФ в наиболее выгодной позиции, положение молекул жидкой фазы имеет пространственные ограничения. Например, в полиэтиленгликоле (ПЭГ) вероятность нахождения акцепторного атома О на поверхности фазы 1/6, из-за чего величина  $n_H$ , полученная для обособленного ХМФ при усреднении по положению на поверхности НФ атомов кислорода делится на 6 [25].

В случае силоксановых фаз большой размер атомов кремния сильно ограничивает для атома кислорода в мостике  $-Si - O - Si -$  возможность участия в водородном связывании. Эта способность сильно зависит от природы заместителей: алкильные заместители полностью исключают образование Н-связей поверхностью силоксановой фазы,

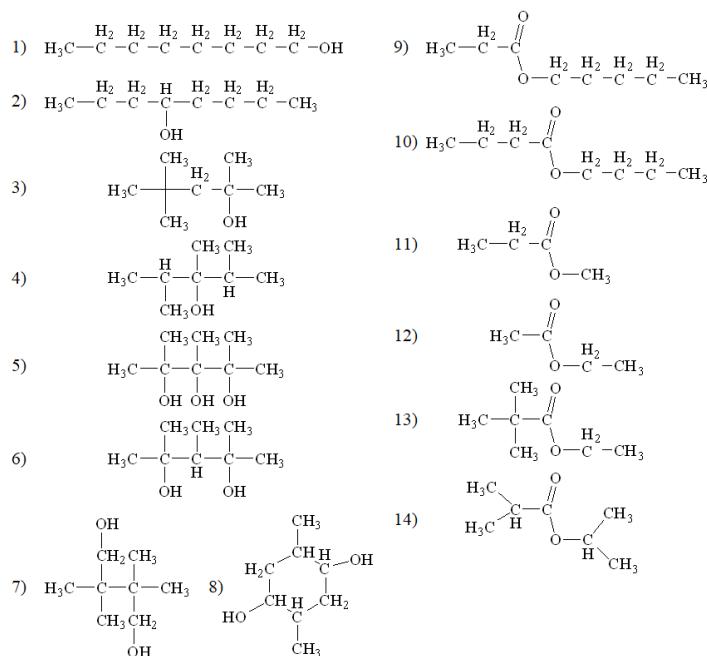


Рис. 2. Структурные формулы спиртов и сложных эфиров с характеристиками, представленными в таблице 1

Fig. 2. Structural formulas of alcohols and esters with the characteristics presented in Table 1

напротив, более компактные, планарные фенильные группы обеспечивают частичное участие силоксанового кислорода в Н-связях, в случае цианопропилсилоксновой фазы образование Н-связей идет только за счет акцепторных цианопропильных групп.

3) Расчет ОЗ по методу статьи [33] для параметров ХМФ:  $Q_{(d)sp}$ ,  $Q_{(a)sp}$ ,  $Q_{(mol)sp}$ . Обобщенный заряд рассчитывается через электронный объем:  $Q = V^{3/4}$ . Для небольших молекул и фрагментов внутри полусферы экранирования электронный объем равен сумме по  $\sigma$ -электронам связей с коэффициентом 1 и  $\pi$ -электронам с коэффициентом 1.41:  $V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2}$ . Молекулы с третичными и четвертичными атомами углерода, как было показано в работах [33, 34], не помещаются в соответствующую полуслевру экранирования. Имеет место приближенное правило: величину  $N_\sigma$  следует уменьшить на  $m_3 + 3m_4$ , где  $m_3, m_4$  – число третичных и четвертичных атомов углерода, соответственно.

4) Расчет параметра Н-связи НФ по формуле (10).

## Обсуждение результатов

Расчет параметра Н-связи простых молекул спиртов и сложных эфиров. На рисунке 2 показан ряд молекул, на примере которых удобно объяснить алгоритм расчета.

1) Характерный молекулярный фрагмент. Все молекулы, представленные на рисунке 2, в силу своей компактности, выбираются в качестве ХМФ.

2) Доноры и акцепторы Н-связи. У спиртов один тип функциональных групп, отвечающий за образование Н-связи, группа  $-\text{OH}$ , являющаяся донором, как уже говорилось.

3) Обобщенный заряд гидроксильной донорной группы ( $-\text{OH}$ ) равен:  $Q_d = 3^{3/4} = 2.28$ . ОЗ молекулы *n*-октанола (№1 на рис.2) равен  $Q_{mol} = 52^{3/4} = 19.36$ .

4) Расчет  $n_H$  по формуле (10) для *n*-октанола:  $n_H = \frac{\sqrt{Q_d} + \sqrt{Q_a}}{2\sqrt{Q_{mol}}} = \frac{2\sqrt{2.28}}{2\sqrt{19.36}} = 0.343$ .



Таблица 1. Обобщенные заряды молекул, параметры Н-связи и характеристики гидрофильности спиртов и сложных эфиров

Table 1. Generalised charges of molecules, H-bond parameters, and hydrophilicity characteristics of alcohols and esters

№	$Q_{mol}$	$n_H$	w
1	19.36	0.343	0.018
2	19.08	0.346	0.018
3	17.66	0.359	0.020
4	17.95	0.356	0.020
5	17.95	1.069	0.060
6	18.24	0.707	0.039
7	18.24	0.707	0.039
8	18.24	0.707	0.039
9	19.59	0.215	0.011
10	19.59	0.215	0.011
11	12.43	0.269	0.022
12	12.43	0.269	0.022
13	17.89	0.225	0.013
14	17.89	0.225	0.013

Параметр гидрофильности (16)  $w = \frac{0.343}{19.36} = 0.018$ .

Аналогично рассчитываются сложные эфиры, у которых присутствуют 2 акцепторных атома кислорода:  $-O-$  и  $=O$ . Для эфирной акцепторной группы  $-O-$  значение ОЗ:  $Q_a = 2^{3/4} = 1.68$ , а для кислорода карбонильной группы  $=O$   $Q_a = 2.41^{3/4} = 1.93$ . Обобщенный заряд линейной молекулы пентилпропионата (№9 на рис.2)  $Q_{mol} = 52.82^{3/4} = 19.59$ . Параметр  $n_H$  для жидкого пентилпропионата вычисляется как  $n_H = \frac{\sqrt{Q_d} + \sqrt{Q_a}}{2\sqrt{Q_{mol}}} = \frac{\sqrt{0} + \sqrt{1.68+1.93}}{2\sqrt{19.59}} = 0.215$ . Гидрофильность пентилпропионата, вычисленная по (16), равна  $w = \frac{0.215}{19.59} = 0.011$ .

В таблице 1 приведены результаты расчета характеристик для жидких спиртов и сложных эфиров с углеродным числом 8, представленных на рисунке 2.

Расчет параметра Н-связи длинноцепочечных молекул и неподвижных фаз.  
1) Характерный молекулярный фрагмент. В случае «простых» неподвижных фаз, таких как, например, ПЭГ, ХМФ является мономерное звено  $-[CH_2CH_2O-]_n-$ , подробный теоретический расчет характе-

ристик селективности, в том числе и параметра  $n_H$ , дан в работе [25]; в работе [29] представлен аналогичный расчет для фаз на основе ионных жидкостей, где в качестве ХМФ выступают катионы и анионы ионной жидкости целиком. Подобные фазы не вызывают трудностей на этом этапе.

Интересен и сложен случай, например, фазы №23 в таблице 3 (рисунок 3а). Одна часть фазы – циклодекстрин – представляет собой крупную молекулу с повторяющимися звеньями, вторая – полимер. Очевидно, что циклодекстрин будет вносить основной вклад в величину параметра  $n_H$ . Согласно [35-36] структура НФ № 23 представлена на рисунке 3а.

Для оценки точечного взаимодействия между фазой и молекулой сорбата надо выделить часть циклодекстрина, ограниченную полусферой экранирования [33]. Радиус экранирования  $r_s = 0.346$  нм, соответственно, выделяется повторяющийся фрагмент, размером  $\approx 0.7$  нм. ХМФ является участок циклодекстрина, представленный на рисунке 3б; всего таких участков в данном циклодекстрине  $n=7$ .

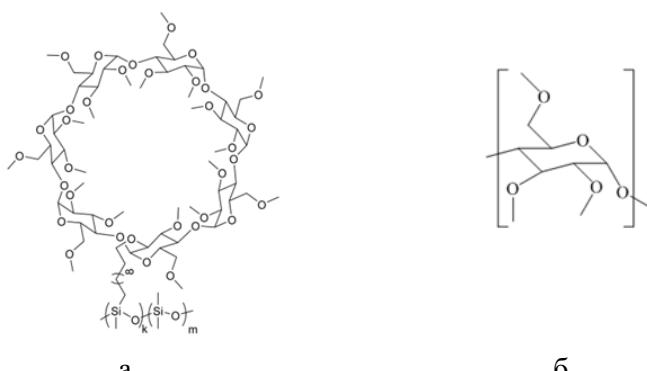


Рис. 3. Структура неподвижной  $\beta$ -DEX 120 [35] (а) и ее характерный молекулярный фрагмент (б)  
Fig. 3. The structure of the stationary  $\beta$ -DEX 120 [35] (a) and its characteristic molecular fragment (b)

2) Доноры и акцепторы Н-связи. У представленного фрагмента имеются 5 акцепторных атомов  $-O-$  и отсутствуют донорные группы.

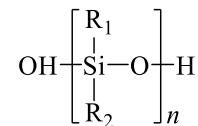
3) Обобщенный заряд одной акцепторной группы  $Q_a = 1.68$ , соответственно, суммарный ОЗ всех акцепторов в ХФМ будет равен  $\sum Q_a = 5 \cdot 1.68$ , ОЗ ХМФ  $Q_{mol(sp)} = 20.745$  [33].

4) Расчет  $n_H$  по формуле (10)  $n_H = \frac{\sqrt{Q(d)sp} + \sqrt{Q(a)sp}}{2\sqrt{Q(mol)sp}} = \frac{\sqrt{5 \cdot 1.68}}{2\sqrt{20.75}} = 0.318$ . Такая величина  $n_H$  гарантирует, что Н-связь с данным фрагментом будет образовываться. Однако, учтем содержание циклодекстрина и полимера (poly(35% diphenyl/65%dimethylsiloxane,  $n_H = 0.181$ ) в НФ – 20 и 80%, соответственно. Таким образом, можно скорректировать величину  $n_H = 0.208$ . Проверить корректировку можно, решив обратную задачу и рассчитав параметр гидрофильности из экспериментальных данных в виде констант МакРейнольдса [22], взятых из [37]. Согласно обратной задаче, величина гидрофильности  $w_{sp} = 0.029$ , с учетом  $Q_{mol(sp)} = 7.530$  взятым из [33], экспериментальная величина  $n_H = 0.218$ , что достаточно близко к полученному теоретическому значению.

Вторым примером можно выбрать полисилоксановые (ПСО) фазы (№№ 2-6, 14-16, 21-25), у которых оценку  $n_H$  можно сделать подобно ПЭГ-фазам [25].

Т.к. молекулярная масса ( $M$ ) ПСО-НФ может варьироваться от 10000 до 60000 [38] мы не будем останавливаться на конкретной НФ, а рассчитаем  $n_H$  для предельного случая  $M \rightarrow \infty$  [25].

Общую формулу фаз, на основе ПСО, можно представить в виде:



где  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  – группы-заместители, например,  $-\text{CH}_3$  или  $-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Общее число связей зависит от конкретных заместителей, у полидиметилсиликсана (фаза №18) число связей  $N_b = 10n + 2$ , из них число Si-C связей  $2n$ , Si-O  $2n-1$ , O-H 2, C-H  $6n$ .

Обобщенный заряд мономера равен  $20^{3/4}$ , ОЗ акцепторной части  $(2(n - 1) + 2 \cdot 3)^{3/4}$ , ОЗ донорной части полимера  $(2 \cdot 3)^{3/4}$ , ОЗ молекулы полимера равен  $(20n + 4)^{3/4}$ . Подстановка величин ОЗ в формулу (11) даст зависимость вероятности участия ПСО в Н-связи с сорбатом – донором Н-связи от

массы полимера  $n_H = \frac{3^{3/8} + (n+2)^{3/8}}{2(10n+2)^{3/8}}$ . В пределе  $M \rightarrow \infty$  получим величину:  $n_H = 0.5 \cdot 10^{-3/8} = 0.211$ . Величина гидрофильности будет равна  $w = \frac{0.211}{8.080} = 0.026$



Таблица 2. Обобщенные заряды, параметры H-связи и гидрофильности веществ  
Table 2. Generalised charges, H-bond and hydrophilicity parameters

№	Название фазы	Q	n <sub>H</sub>	w
1	2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosan	14.01	0	0.000
2	100% Cyanopropyl Polysiloxane	7.51	0.102	0.014
3	bis(cyanopropylsiloxane)-co-methyl-silarylene	7.59	0.113	0.015
4	poly(80% biscyanopropyl/ 20% cyanopropylphenyl siloxane)	7.58	0.119	0.016
5	stabilized poly(90% biscyanopropyl/ 10% cyanopropylphenyl siloxane)	7.57	0.121	0.016
6	poly(biscyanopropyl siloxane)	7.64	0.123	0.016
7	Cholesterol	6.70	0.119	0.018
8	Brassicasterol	6.79	0.124	0.018
9	Campesterol	6.62	0.124	0.019
10	Molinate	7.04	0.141	0.020
11	Vernam	6.63	0.134	0.020
12	Propyl(propoxy)silane	7.56	0.158	0.021
13	S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat	6.59	0.139	0.021
14	(50% cyanopropylphenyl)methylpolysiloxane	7.27	0.169	0.023
15	poly(50% diphenyl/ 50% dimethylsiloxane)	7.13	0.168	0.024
16	poly(50% n-octyl/50% methylsiloxane)	7.37	0.177	0.024
17	poly(3,3,3-Trifluoropropylmethylsiloxane)	7.04	0.177	0.025
18	poly(dimethylsiloxane)	8.08	0.211	0.026
19	poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	7.09	0.181	0.026
20	β-DEX 110 (10% permethylated β-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65% dimethylsiloxane))	7.59	0.195	0.026
21	terpinen-4-ol	6.46	0.168	0.026
22	poly(50% phenyl/50% methylsiloxane)	7.29	0.194	0.027
23	poly(20% diphenyl/80% dimethylsiloxane)	7.05	0.194	0.028
24	β-DEX 120 (20% permethylated β-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65% dimethylsiloxane))	7.53	0.208	0.028
25	poly(5% diphenyl/95%dimethylsiloxane)	7.01	0.207	0.030
26	20% permethylated gamma-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	7.56	0.229	0.030
27	Phenmedipham	7.44	0.235	0.032
28	tert-Butyl 3-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)-4- oxopiperidine-1-carboxylate	7.41	0.259	0.035
29	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	7.58	0.268	0.035
30	Artemisinin	6.79	0.284	0.042
31	Hexazinone	6.70	0.303	0.045
32	4,4'-Dichloroazoxybenzene	8.91	0.406	0.046
33	(2,3,7,8 / 1,4,7,8 / 1,2,3,4 / 1,2,3,7 / 1,2,3,8) Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	8.49	0.387	0.046
34	poly(14% cyanopropylphenyl/86% dimethylsiloxane)	7.07	0.324	0.046
35	(2R,3R)-3-((R)-1-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-4-oxoazetidin-2-yl acetate	7.30	0.359	0.049
36	trifluralin	7.21	0.361	0.050
37	Triethoxy(p-tolyl)silane	7.43	0.373	0.050



Продолжение табл. 2

38	Heptachlor epoxide	7.41	0.383	0.052
39	Triethoxy(perfluorophenyl)silane	7.42	0.388	0.052
40	Atrazin	6.53	0.347	0.053
41	Propazin	6.33	0.337	0.053
42	Dieldrin	7.37	0.402	0.055
43	Oxadiazon	6.81	0.372	0.055
44	Triethoxy(propyl)silane	7.10	0.406	0.057
45	Endrin aldehyde	7.18	0.426	0.059
46	Endosulfan sulfate	7.56	0.467	0.062
47	Endosulfan	7.47	0.471	0.063
48	Silyl[(6-O-tert-butyldimethyl)-2,3,-di-O-acetyl]- $\beta$ -cyclodextrin	7.67	0.492	0.064
49	Simazin	6.73	0.437	0.065
50	trimethoxy(propyl)silane	7.09	0.474	0.067
51	Dodecafluoroheptylpropyltrimethoxysilane	6.95	0.508	0.073

(при значении  $Q_{sp} = 8.080$  в пределе  $M \rightarrow \infty$ ).

Аналогичным образом рассчитаны все фазы на основе полисилоксана. Результаты расчета для некоторых НФ и молекул, взятых из предыдущей статьи этого цикла [33], представлены в таблице 2 в порядке увеличения значения гидрофильности и (16).

Для большей части молекул, представленных в таблице 2, параметры  $n_H$  и  $w$  являются прогнозом, для ПСО-фаз №№ 2, 6, 14, 18, 21-23 и др. рассчитанные величины согласуются с результатами экспериментального расчета параметра гидрофильности по обратной задаче со средней точностью 13% [21-22, 27-28, 30, 38].

### Заключение

Межмолекулярное взаимодействие, возникающее в процессе газожидкостной хроматографии между сорбатом и неподвижной фазой, включает в себя помимо широкоугольных дисперсионных и электростатических взаимодействий узконаправленные водородные связи. Вклад водородной связи в энергию ММВ определяется произведением энергии Н-связи на вероятность ее образования. Энергия Н-связи по модулю ограничена снизу величиной, определяемой квантовомеханиче-

ским поведением электрона связи. Вероятность образования Н-связи между электроотрицательными атомами донорной и акцепторной групп взаимодействующих молекул связана с отношениями площадей этих групп и молекул, что в свою очередь зависит от отношения их обобщенных зарядов. Метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз, развиваемый авторами, использует приведенную энергию ММВ, полученную путем деления равновесной величины энергии на вклад в нее дисперсионных сил. В этом методе водородная связь отвечает за так называемую характеристику гидрофильности фазы, равную отношению ее параметра Н-связи (описанному в настоящей статье) к обобщенному заряду (описанному в первой статье цикла). Приведены результаты расчета параметров Н-связи и гидрофильности для некоторых веществ, в том числе применяемых в качестве хроматографических неподвижных фаз. Характеристики, полученные путем теоретического расчета по структурной формуле, позволили построить ряд гидрофильности 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. Sokolov N.D. Vodorodnaya svyaz', Uspekhi Fizicheskikh Nauk (Soviet Physics-Uspekhi), 1955; 57: 205. (In Russ.)
2. Pauling L. Nature of forces between large molecules of biological interest, *Nature*, 1948; 161: 707-709. <https://doi.org/10.1038/161707a0>
3. Hobza P. Theoretical studies of hydrogen bonding, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 2004; 100: 3-27. <https://doi.org/10.1039/B313660B>
4. Hobza P., Havlas Z. Blue-shifting hydrogen bonds. *Chemical Reviews*, 2000; 100(11): 4253-4264. <https://doi.org/10.1021/cr990050q>
5. Chopra P., Chakraborty Sh. Computational study of red- and blue-shifted C-H···Se hydrogen bond in  $Q_3C\text{-H}\cdots\text{SeH}_2$  ( $Q = \text{Cl, F, H}$ ) complexes. *Chemical Physics*, 2018; 500: 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.11.010>
6. Qingzhong Li, Haiping Liu, Xiulin An, Baoan Gong, Jianbo Cheng. Effect of methyl group on the cooperativity of CH···O blue-shifted hydrogen bond in HCHO–HCHO–HCHO cyclic complex. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008; 861(1-3): 14-17. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.04.002>
7. Guoqun Liu, Lin Ping, Hui Li. C–H···O hydrogen bond in chloroform–triformylmethane complex: Blue-shifted or red-shifted? *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007; 66(3): 643-645. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.004>
8. San-Chi Wang, Prabhat K. Sahu, Shyi-Long Lee. Intermolecular orbital repulsion effect on the blue-shifted hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 2005; 406(1-3): 143-147. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.070>
9. Bushuev Yu.G. Strukturnye svoistva zhidkostei s razlichnymi tipami mezhmolekulyarnykh vzaimodeistviий po dannym komp'yuternogo modelirovaniya /Diss...
- dokt.khim.nauk, Ivanovo, 2001. 345 p. (In Russ.)
10. Dolgonosov A.M. Model' statsionarnogo neodnorodnogo elektronnogo gaza, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000; 45: 897-903.
11. Dolgonosov A.M. Determination of the size and energy of atoms within the framework of a multicomponent electron gas model, *Rus. J. Phys. Chem.*, 2000; 74: 324-334.
12. Dolgonosov A.M. Teoriya obobshchennykh zaryadov dlya mezhatomnykh vzaimodeistviий, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2001; 75: 1659-1666. (In Russ.)
13. Dolgonosov A.M. Obobshchennyi zaryad v opisanii adsorbsii v oblasti Genri, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2002; 76: 993-998. (In Russ.)
14. Dolgonosov A.M. Effekt ekranirovaniya v mezhatomnykh vzaimodeistviyakh, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2002; 76: 2015-2019. (In Russ.)
15. Dolgonosov A.M. O razlichii vesovykh mnozhitelei dlya  $\sigma$ -elektrona i dlya  $\pi$ -elektrona v raschetakh mezhatomnykh vzaimodeistviий, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2003; 77: 764-767.
16. Dolgonosov A.M. Zavisimost' atomnogo radiusa i potentsiala ionizatsii ot atomnogo nomera soglasno teorii mnogokomponentnogo elektronnogo gaza, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008; 82: 2079-2084. (In Russ.)
17. Dolgonosov A.M. Model Elektronnogo Gaza i Teoriya Obobschennykh Zaryadov Dlya Opisaniya Mezhatomnykh Vzaimodeistviy i Adsorbsii (Electron Gas Model and Theory of Generalized Charges for Description of Interatomic Interactions). M., LIBROKOM, 2009. (In Russ.)
18. Dolgonosov A.M. Understanding hydrogen bonding in terms of the theory of generalized charges, *Journal of Structural Chemistry*. 2019; 60(11): 1693-1702.
19. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnog fazy v gazovoj chromatografii na osnove teorecheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodejstviij. I. Sluchaj otsutstviya vodorodnyh svyazej.



- Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2014; 14(4), 578-590. (In Russ.)  
20. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoj fazy v gazovoj chromatografii na osnove teorecheskogo opisaniya mezhmolekulyarnyh vzaimodejstvij. II. Sluchaj vodorodnyh svyazej. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15(3): 321-332. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2015.15/280> (In russ.)
21. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Teoreticheskaya ocenka kharakteristik selektivnosti gazochromatograficheskikh nepodvizhnyh faz. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2018, 18(5), 676-689. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2018.18/594>
22. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Trekhparametricheskaya model' mezhmolekulyarnyh vzaimodejstvij kak osnova dlya klassifikacii i vybora nepodvizhnyh faz dlya gazovoj chromatografii. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2019; 19(5): 525-541. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2019.19/1167> (In Russ.)
23. Dolgonosov A.M. Polyarnost' i gidrofil'nost' — fundamental'nye nezavisimye kharakteristiki chromatograficheskikh nepodvizhnyh faz. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15(3): 312-320. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2015.15/279> (In Russ.)
24. Zaitceva E.A. Obzor metodov klassifikacii nepodvizhnyh faz v gazovoj hromatografii. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(2): 175-196. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2020.20/2772> (In Russ.)
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Zaitceva E.A. Metod opisaniya selektivnosti zhidkikh nepodvizhnykh faz v analiticheskoy khromatografii polyarnykh organicheskikh soyedineniy i ikh izomerov. Dis. ... kand. khim. nauk. Moskva: Institut geokhimii i analiticheskoy khimii im. V.I. Vernadskogo RAN. 2021. P. 123 [http://www.geokhi.ru/The-sis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация\\_Зайцева\\_EA.pdf](http://www.geokhi.ru/The-sis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация_Зайцева_EA.pdf) (last accessed 29.06.2022)
29. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2022; 22(5): 598-611. <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2022.22/10681>
30. 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. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-031-09883-3_29).
31. Dolgonosov A.M. A model of hydrogen bond formation between the molecules in vapor and liquid, *Journal of Structural Chemistry*. 2020; 61(7): 1045-1058. <https://doi.org/10.1134/S0022476620070069>
32. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statisticheskaya fizika makromolekul. M., Nauka. 1989. 344 p. (In Russ.)
33. 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. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12126> (In Russ.)

34. 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.

35. Rahul Patil, Choyce A Weatherly, Daniel W. Armstrong. Chiral Gas Chromatography In book: Chiral Analysis. May 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64027-7.00012-4>

36. Daniel W. Armstrong, Yubing Tang,

Timothy Ward, and Molly Nichols. Derivatized Cyclodextrins Immobilized on Fused-Silica Capillaries for Enantiomeric Separations via Capillary Electrophoresis, Gas Chromatography, or Supercritical Fluid Chromatography. *Anal. Chem.* 1993; 65; 1114-1117.

37. Eve Yiwen Zhou, Kang Le, and Daniel W. Annstrong. Determination and Use of Rohrschneider-McReynolds Constants for Chiral Stationary Phases Used in Capillary Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 1995; 67: 849-857.

38. Suresh Seethapathy, Tadeusz Górecki. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2012; 750: 48-62.

## 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. Долгоносов** – 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

**Е.А. 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, email: [zaitceva@geokhi.ru](mailto:zaitceva@geokhi.ru), ORCID: 0000-0002-3257-5656],

**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, ORCID: 0000-0002-9102-8046, email: [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 23.07.2024; одобрена после рецензирования 18.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 23.07.2024; approved after reviewing 18.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.