



УДК 544

Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий.

I. Случай отсутствия водородных связей

Долгоносов А.М.^{1,2}, Зайцева Е.А.²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва²Международный университет природы, общества, человека «Дубна», Дубна

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Аннотация

На базе квантовохимических подходов, в частности, теории обобщенных зарядов, развиты представления о полярных и неполярных межмолекулярных взаимодействиях. Теоретическое описание распространено на явления в газовой хроматографии. С его помощью создан новый метод характеристики полярности хроматографических фаз по параметрам удерживания произвольных молекул и не требующий проведения специальных экспериментов со специальными веществами.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, полярность неподвижной фазы, газовая хроматография, энергия адсорбции

Ideas about the polar and non-polar intermolecular interactions are developed on the basis of quantum-mechanical approaches, in particular the theory of generalized charges. The theoretical description is extended to the phenomena in a gas chromatography. A new method of polarity characterization for chromatographic phases by retention indices of arbitrary molecules with use the theoretical description is created; it does not require special experiments with special substances.

Keywords: intermolecular interactions, the polarity of the stationary phase, gas chromatography, adsorption energy

Введение

Как и теория химической связи, объясняющая и предсказывающая свойства химических веществ, теория межмолекулярных взаимодействий является базой для описания физико-химических явлений и термодинамических свойств веществ и материалов. В частности, корректное описание сил, возникающих между молекулами, важно для понимания таких явлений, как адсорбция, растворение, испарение и т.п.

У межмолекулярного взаимодействия в системах с ближним порядком можно выделить три главных независимых члена: неполярное взаимодействие, U_{np} (вандерваальсов потенциал с дисперсионным и отталкивательным членами, например, типа потенциала Леннарда-Джонса [1]), полярное взаимодействие, U_{dp}

(ориентационная связь Рейнгаума – Кеезома [2-3] и индукционная связь Дебая – Фалькенхагена [4-5]), и водородная связь, E_H :

$$U_{12} = U_{np} + U_{dp} + n_H E_H, \quad (1)$$

где n_H - число водородных связей между молекулами «1» и «2».

Современные квантовохимические методы расчета межмолекулярных сил, использующие неэмпирические и полуэмпирические методы самосогласованного поля, функционала плотности, молекулярных орбиталей, атом-атомных потенциалов и т.п., достигли серьезных результатов в описании полимолекулярных систем, объяснении их свойств [6-8]. Вычислительная техника последних поколений делает возможным применение таких статистических методов, как молекулярная динамика и метод Монте-Карло для расчета систем, содержащих сотни молекул. Появились мощные компьютерные программы, позволяющие проводить математические эксперименты [9]. Однако сложность и неочевидность предположений, искусственность базисов, грубость приближений, используемых в такого рода вычислениях, часто приводят к концептуальным ошибкам, снижающим степень доверия к результатам трудоемких и важных исследований.

В наших работах [10-14] делается попытка создания простого неэмпирического подхода на базе модели электронного газа, развивающей модель Томаса - Ферми, названного теорией обобщенных зарядов. Теория обобщенных зарядов описывает межатомные взаимодействия, в частности: открывает новую закономерность для ковалентной связи, выводит неэмпирический вариант потенциала Леннарда-Джонса для межмолекулярных сил и т.п.

Теория обобщенных зарядов была применена для описания физической адсорбции на однородных адсорбентах, для расчета характеристик удерживания неполярных веществ на неполярных неподвижных фазах в газовой и жидкостной хроматографии [15-21]. Для разделения полярных веществ в газовой хроматографии используются различные по полярности неподвижные фазы (НФ). Существующая система классификации НФ по полярности [20,21] имеет много недостатков, связанных с эмпиризмом, искусственностью выбора реперных молекул, отсутствием строгого обоснования, универсальности и точности. К сожалению, до сих пор безальтернативной является предложенная полвека назад идея, реализованная в эмпирическом методе Роршнайдера и Мак-Рейнольдса. Согласно этой идее НФ и молекулы адсорбата характеризуются векторами, за компоненты которых отвечают специально выбранные молекулы, а начало отсчета соответствует сквалану, принятому за эталон неполярной фазы. Векторы получаются с линейно-зависимыми компонентами, так как в качестве реперных выбраны молекулы, свойства которых определяются сразу несколькими видами одних и тех же сил (представленными в разной степени). Получать характеристику взаимодействия НФ и молекулы в виде свертки соответствующих векторов ($\sum_i A_i B_i$), как это предлагается в методе,

математически некорректно: это приводит к избыточному вкладу в расчетную величину тех сил, которые повторяются в разных компонентах векторов. Однако, за неимением лучшего, этот метод широко используется для характеристики полярности фаз и оценки их селективности.

Цель настоящего сообщения — развитие теоретических представлений о неполярных, полярных силах (за исключением водородной связи, которая будет рассмотрена нами отдельно) возникающих между электрически нейтральными молекулами произвольной природы в газовой или жидкой средах, в частности,

вблизи межфазной границы, и разработка на этой фундаментальной основе метода характеристики полярности хроматографических фаз.

Теоретическая часть

Неполярная связь

Выражение для равновесной энергии физической адсорбции следует из теории обобщенных зарядов, представленной с разной степенью подробности в наших работах [12-14,17-21]:

$$U_{np} = U_0 Q_m, \quad (2)$$

где U_0 — стандартная энергия адсорбента, Q — безразмерный обобщенный заряд (в единицах элементарного заряда e). Он связан со структурой молекулы простым соотношением:

$$Q = (2k_\sigma + 2\sqrt{2}k_\pi - n_s)^{3/4}, \quad (3)$$

где k_σ - число σ -связей, k_π - число π -связей, n_s - число экранированных электронов. Однако трудность заключается в определении экранированных электронов, достаточно удаленных от области связи и поэтому не участвующих в обобщенном заряде. Оценить их число можно по правилам, описанным в работах [17,18]. Для точного их определения создана специальная программа GEOMOL, которая будет использована в экспериментальной части статьи.

Взаимодействие молекул характеризуется минимумом вандерваальсовой энергии, который согласно теории обобщенных зарядов равен

$$U_{np12} = Q_1 Q_2 u_b(r_b) \quad (4)$$

(где $u_b(r_b) \equiv u_{bm} = -3.375 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} = -88.54$ Дж/моль, $a_0 = 0.05292$ нм - радиус Бора),

и равновесным расстоянием: $r_b = 6.505a_0 = 0.3442$ нм.

Последняя величина является теоретической константой, одинаковой для достаточно крупных молекул или молекулярных фрагментов. Отметим, что расстояние между обобщенными зарядами — это расстояние между центрами масс соответствующих электронных облаков, ограниченных радиусами экранирования электронов или нежесткими связями. Центр электронного облака молекулярного фрагмента приблизительно совпадает с его центром заряда, имеющим взвешенную по атомным номерам координату. Априори за искомое расстояние для полярных фрагментов приближенно можно принять расстояние между центрами отрицательных зарядов (электроотрицательными атомами, группами и т.п.): $r = r_{12}$.

Используя (2,3) в виде $U_0 = -3.375 \cdot 10^{-5} Q_{sp} e^2 / a_0$, получим связь безразмерного обобщенного заряда адсорбента (или неподвижной фазы (НФ), с индексом «sp») с его стандартной энергией:

$$Q_{sp} = -2.963 \cdot 10^4 \frac{U_0 a_0}{e^2} \quad (5)$$

В смешанных взаимодействиях, где сочетаются полярные и неполярные связи, параметры неполярной связи не соответствуют ее оптимальным характеристикам. В таких случаях силы притяжения и отталкивания должны присутствовать в выражении для энергии адсорбции в явном виде:

$$U_{np12}(r) = Q_1 Q_2 u_b(r), \quad (6)$$

где

$$u_b(r) = \frac{e^2}{a_0} \left[1.938 \cdot 10^5 (r/a_0)^{-12} - 5.115 (r/a_0)^{-6} \right] \quad (7)$$

Обозначим отношение $[u_b(r)/u_{bm}](r/r_b)^6$ как стандартную функцию

$$f(r) = 2 - (r/r_b)^{-6} = 2 - 7.580 \cdot 10^4 (r/a_0)^{-6} \quad (8)$$

равную 1 для $r = r_b$; тогда

$$Q_{sp} u_b(r) = U_0 f(r) \cdot (r/r_b)^{-6} \quad (9)$$

Ноль этой функции соответствует $r_0 = 2^{-1/6} r_b = 5.795 a_0 = 0.3067$ нм. При переходе через эту точку в сторону меньших расстояний вандерваальсово притяжение (сила неполярной природы) сменяется отталкиванием, т.е. *в последнем случае увеличение обобщенного заряда соответствует не росту, а снижению силы адсорбции молекулы.*

Из сравнения коэффициентов при дисперсионной энергии, полученных по теории Лондона и по теории обобщенных зарядов, следует связь обобщенного заряда с поляризуемостью молекулы [10],

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

которая для большого множества органических молекул, содержащих наряду с С какие-либо из атомов: Н, N, О, F, Cl, Br, характеризуется константой

$$a = 4.948 a_0^3 \quad (11)$$

Полярная связь

Под полярным взаимодействием подразумевается та часть связи между молекулами, которая обусловлена дипольными моментами одной или обеих молекул. Газообразное, жидкое и даже стеклообразное состояния характеризуются тем, что дипольные моменты соседних молекул расположены под случайными углами. В таком случае средняя энергия диполь-дипольного взаимодействия равна нулю, и потенциал полярного взаимодействия между молекулами складывается из ориентационного и индукционных членов, пропорциональных квадратам дипольных моментов:

$$U_{dp} = U_{or} + U_{D12} + U_{D21} = - \left(\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k_B T} + \alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2 \right) r^{-6}, \quad (12)$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура, μ - дипольный момент, α - поляризуемость, r - среднее расстояние между центрами диполей молекул. Последнюю величину можно выразить через расстояние между ближайшими электроотрицательными атомами молекул r_{12} и плечи диполей l_1, l_2 :

$$r^2 = r_{12}^2 + l_1^2 + l_2^2, \text{ или } r = \lambda r_{12}, \quad (13)$$

где $\lambda = \sqrt{1 + (l_1^2 + l_2^2)/r_{12}^2}$; обычно $l_1, l_2 \ll r_{12}$, тогда $\lambda \approx 1 + (l_1^2 + l_2^2)/2r_{12}^2$ - величина, слабо зависящая от расстояния; величину λ рассчитывали по кислород- и азотсодержащим соединениям, в частности по этанолу и 2-пропиламину, и приняли ее постоянной, равной 1,02. Подстановка в (11) формул (9,12) приводит энергию полярной связи к виду:

$$U_{dp} = -4.948 \frac{a_0^3}{\lambda^6 r_{12}^6} \left(\frac{0.1347 \mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T a_0^3} + Q_2 \mu_1^2 + Q_1 \mu_2^2 \right) \quad (14)$$

Выражение для потенциальной энергии адсорбции

Для случая адсорбции молекулы на полярной НФ в отсутствие водородных связей ($n_H = 0$) получим функцию энергии следующего вида:

$$-U_{m,sp}(r) = \left[-U_0(Q_m f(r) + 2c_1 \mu_m^2) + \frac{aa_0^3}{r_b^6 \lambda^3} \mu_{sp}^2 \left(Q_m + \frac{c_2}{k_B T} \mu_m^2 \right) \right] \cdot \left(\frac{r_b}{r} \right)^6 \quad (15)$$

где $c_1 = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2 \lambda^3}$, $c_2 = \frac{0.1347}{a_0^3 \lambda^3}$.

Приравнивание производной этой функции к нулю дает уравнение для расстояния $r = xr_b$:

$$Ax^6 = 1, \quad (16)$$

где

$$A = 1 + c_1 \left(\frac{\mu_m^2}{Q_m} + \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} + \frac{c_2}{k_B T} \frac{\mu_{sp}^2 \mu_m^2}{Q_{sp} Q_m} \right) \quad (17)$$

Подстановка корня уравнения (16)

$$x_{eq} = A^{-1/6} = \left[1 + c_1 \left(\frac{\mu_m^2}{Q_m} + \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} + \frac{c_2}{k_B T} \frac{\mu_{sp}^2 \mu_m^2}{Q_{sp} Q_m} \right) \right]^{-1/6}, \quad (18)$$

(где $x_{eq} \equiv \frac{r_{eq}}{r_b}$, r_{eq} — равновесное расстояние) в (15) даст величину энергии адсорбции при равновесии:

$$U_{m,sp} = U_0 Q_m \left[1 + c_1 \left(\frac{\mu_m^2}{Q_m} + \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}} + \frac{c_2}{k_B T} \frac{\mu_{sp}^2 \mu_m^2}{Q_{sp} Q_m} \right) \right]^2 \quad (19)$$

Согласно формулам (17-19) важны не сами дипольные моменты, а отношения их квадратов к обобщенным зарядам для каждого из взаимодействующих объектов. Заметим, что в отсутствие дипольных моментов у молекулы и НФ ($\mu_m^2 = \mu_{sp}^2 = 0$) задача возвращается к варианту неполярной адсорбции ($x_{eq} = 1$, $U_{m,sp} = U_0 Q_m$).

Введем новые обозначения: $w = \frac{U_{m,sp}}{U_0 \mu_m^2}$; $v = \frac{\mu_m^2}{Q_m}$; $v_0 = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}$; $c_T = \frac{c_2}{k_B T}$ и найдем

координаты минимума (точки M) функции

$$w(v) = v^{-1} [1 + c_1(v + v_0 + c_T v v_0)]^2, \quad (20)$$

приравняв ее производную к нулю:

$$v_M = \frac{1 + c_1 v_0}{c_1(1 + c_T v_0)}; \quad w_M = 4c_1(1 + c_T v_0)(1 + c_1 v_0). \quad (21)$$

График функции $w(v)$ представлен на рис.1. Кривые иллюстрируют зависимость (20) при температуре 393К для неподвижных фаз с различной полярностью.

Положение минимума, разделяющего две ветви, как видно из (21), зависит от полярности НФ и от температуры: чем больше дипольный момент НФ и ниже температура, тем левее и выше расположен минимум и тем короче первый участок — участок с неполярной селективностью. Важно отметить, что по отношению к молекулам с одинаковыми дипольными моментами (например, членам

гомологического ряда), параметры которых попадают в окрестность минимума, селективность у НФ отсутствует. Это – своеобразная «слепая» область для хроматографии. Вообще, селективность неподвижной фазы тем выше, чем круче наклон участка, соответствующего разделяемым молекулам. Кривые на рис.2 иллюстрируют тот факт, что повышение температуры в одной и той же системе приводит к смещению «слепой» области вправо, и ввиду того, что часть молекул перемещается на левый участок, их полярность перестает определять (усиливать) хроматографическое удерживание. Такой же эффект будет наблюдаться при замене НФ на менее полярную при прочих равных условиях, что естественно.

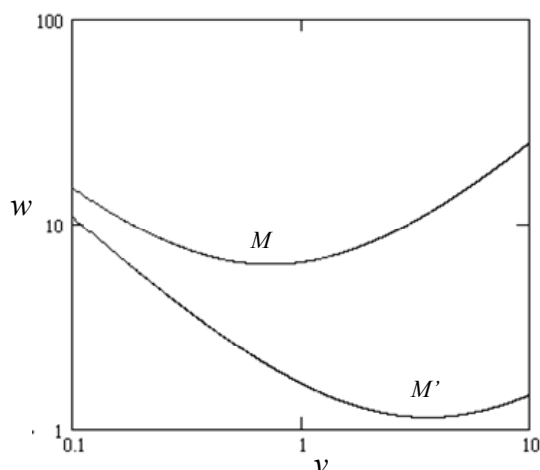


Рис. 1. Зависимость приведенной энергии адсорбции от характеристики полярности молекул $w(v)$ при температуре 393К для неподвижных фаз с характеристиками полярности 0.05 (нижняя кривая) и 0.5

Экспериментально характеристику НФ v_0 удобно искать как среднее по полярным молекулам, не создающим Н-связь, из выражения:

$$v_0 = \frac{1}{c_1} \left\langle \frac{\sqrt{wv} - 1 - c_1 v}{1 + c_T v} \right\rangle, \quad (22)$$

где угловые скобки обозначают среднюю величину.

Эксперимент

1. Расчеты удобно проводить в следующих единицах: энергия – κ Дж/моль, дипольный момент – *дебай* (D), температура – *кельвин*, расстояние – *нм*. Согласно (9): $Q_{sp} = -11.29 U_0$ или $U_0 = -0.08857 Q_{sp}$. Подставив $a_0 = 0.05292$ нм и $e^2 a_0^2 = 6.460 D^2$ в (10,16), для коэффициентов получим: $a = 7.333 \cdot 10^{-4}$, $c_1 = 0.1498/\lambda^3$, $c_T = 6595/T\lambda^3$.

2. Связь экспериментальных данных с теоретическими величинами.

Для каждого типа молекул адсорбата с помощью программы Chem3D (корпорация CambridgeSoft, [23]), или аналогичной программы, определяются стереохимическое строение, дипольный момент, с помощью программы GEOMOL [12,20,21] производится расчет характеристик взаимного расположения молекулы адсорбата и поверхности НФ, которые с помощью программы T-HENRY [12,20,21] преобразуются в величину обобщенного заряда (табл.1).

Таблица 1. Характеристики некоторых молекул, используемые в расчетах

Молекула	μ_m^2	Q_m	$\mu_m^2 / Q_m = v$
хлороформ	1.33	10.83	0.12
циклопропил карбинол	3.67	11.51	0.32
этилвиниловый эфир	3.05	11.78	0.26
ацетон	8.13	9.75	0.84
акролеин	6.42	9.33	0.69
изопропанол	2.61	10.15	0.26
пропиональдегид	7.20	9.70	0.74
ацетальдегид	7.24	8.30	0.87
пропилен оксид	3.83	9.45	0.41
этиловый эфир	1.55	12.17	0.13
метилацетат	3.02	10.44	0.29
метилакрилат	2.57	11.40	0.23
т-бутанол	2.62	12.17	0.22
метилаль	5.37	5.12	1.05
пропилметиловый эфир	1.77	7.23	0.24
2-пропен-1-ол	2.48	9.75	0.26
3-бутен-2-ол	3.05	11.79	0.26
2-метил-3-бутен-2-ол	2.97	13.72	0.22
п-ксилол	0.0006	17.23	0.00003
м-ксилол	0.09	17.23	0.01
о-ксилол	0.22	17.23	0.01
триоксан	0.69	10.84	0.06
метиловый эфир	2.04	8.00	0.26

Далее, в зависимости от характера экспериментальной информации возможны два варианта расчета.

А) При преобразовании экспериментальных данных по хроматографическому удерживанию в виде констант Генри в величины энергии адсорбции, подобранные по программе T-HENRY, необходимо рассмотреть результаты по неполярной и полярной молекулам (берется система без водородной связи). В первом случае определяется вандерваальсов потенциал адсорбента U_0 (и Q_{sp} , в соответствии с (4)), а во втором — отношение $U'_0 \equiv U_{m,sp} / Q_m$. Отношение этих двух величин равно w . Для нахождения дипольного момента НФ нужно решить уравнение (22), найти v_0 и умножить на Q_{sp} .

Однако в литературе данные по константам Генри приводятся редко, поэтому предложенный способ пригоден скорее для результатов собственного эксперимента.

Б) Наиболее удобные и многочисленные экспериментальные данные представлены в литературе в виде таблиц индексов Ковача — характеристик удерживания разных молекул на разных неподвижных фазах [24,25].

Индексы удерживания являются определенным образом нормированными логарифмами коэффициентов селективности. Индекс Ковача определяется в шкале индексов нормальных алканов следующим образом:

$$I_i = 100 \cdot \left(n + \frac{\ln \alpha_{ni}}{\ln \alpha_{n,n+1}} \right),$$

где n — индекс n -алкана, содержащего n атомов углерода, I_i — индекс Ковача рассматриваемой молекулы (индекс i служит для нумерации экспериментальных точек), для которой выполняется неравенство $1 \leq \alpha_{ni} \leq \alpha_{n,n+1}$ (т.е. время удерживания адсорбата с индексом i попадает в интервал между временами удерживания взятых членов гомологического ряда n -алканов). Коэффициент селективности — относительная характеристика удерживания, которая определена через коэффициенты распределения: $\alpha_{ij} = \frac{\Gamma_j}{\Gamma_i}$. В свою очередь, коэффициент распределения Γ_i пропорционален $\exp(-U_i/RT)$, поэтому приближенно:

$$I_i \approx 100 \cdot \left(n + \frac{U_n - U_i}{U_n - U_{n+1}} \right), \text{ т.е. индекс Ковача — приблизительно локально-линейная}$$

функция энергии. Если пренебречь особенностями этой зависимости, связанными с полярной или неполярной природой адсорбции, то за основу можно взять простое соотношение для n -алканов: $I = 100n$, $Q = (6n + 2)^{3/4}$, $U = U_0 Q = U_0 (0.06I + 2)^{3/4}$, т.е.

$$\frac{U_i}{U_0} \approx (0.06I_i + 2)^{3/4} \quad (23)$$

Различие между линейной аппроксимацией и (23) не превышает 1%, начиная с $n = 2$, и быстро убывает с ростом молекулы.

Разделив полученную по (23) величину на квадрат дипольного момента молекулы μ_i^2 , находят величину w_i :

$$w_i = \frac{(0.06I_i + 2)^{3/4}}{\mu_i^2} \quad (24)$$

При известных значениях $v_i = \mu_i^2 / Q_i$ и w_i по формуле (22) определяют характеристику фазы v_0 (табл.3).

Эта величина должна быть определена по характеристикам тех молекул, которые дают наименьшее значение среднего. Рассчитывают доверительный интервал для значения v_0 выборки.

Обсуждение результатов

В литературе приводится большой материал по индексам Ковача удерживания молекул из разных классов на НФ различной природы.

Значения индексов Ковача взяты из [25] (при одинаковой для всех фаз температуре) и представлены в таблице 2.

Цифрами в таблице обозначены зашифрованные фазы: 1 — Apiezon L; 2 — SE-30; 3 — Carbowax 20M; 4 — Dioctyl phthalate; 5 — Oronite NIW; 6 — Carbowax 4000; 7 — Diglycerol; 8 — KRONIFLEX THFP; 9 — Flexol 8N8; 10 — Docosanol; 11 — HALLCOMID M 18; 12 — PLURONIC F68; 13 — TERGITOL NPX; 14 — TMP TRIPELARGONATE; 15 — UCON LB-1715; 16 — VERSILUBE F-50; 17 — XF 1150; 18 — ZONYLE E 7.

Таблица 2. Индексы Ковача для различных фаз при T=393 К

Молекула\Фаза*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
хлороформ	624	629	1006	730	848	1011	1104	1001	767
циклопропил карбинол	648	708	1203	817	1020	1210	1589	1223	879
этилвиниловый эфир	477	499	677	547	580	677	813	674	552
ацетон	441	484	815	589	686	816	1180	806	601
акролеин	446	479	846	593	690	843	1152	830	606
изопропанол	450	500	883	602	749	886	1307	927	657
пропиональдегид	456	491	788	584	660	789	1120	780	592
ацетальдегид	336	375	686	457	532	688	1108	677	488
пропилен оксид	457	488	763	558	655	752	1055	726	567
этиловый эфир	473	498	620	527	559	612	828	611	533
метилацетат	470	519	824	592	687	817	1100	785	597
метилакрилат	568	607	932	693	797	935	1145	904	698
т-бутанол	487	530	857	626	909	860	1241	919	679
метилаль	476	514	740	574	637	754	1012	729	577
пропилметиловый эфир	497	520	644	552	577	651	841	640	557
2-пропен-1-ол	504	566	1074	685	893	1081	1465	1104	755
3-бутен-2-ол	542	594	1035	703	879	1038	1379	1077	765
2-метил-3-бутен-2-ол	578	619	1149	721	948	997	1308	1057	776
п-ксилол	899	886	1166	964	1039	1165	1158	1132	956
м-ксилол	901	884	1173	963	1042	1171	1162	1131	958
о-ксилол	926	912	1213	991	1078	1213	1168	1175	987
триоксан	650	700	1166	808	969	1180	1463	1123	819
метиловый эфир	324	345	493	385	436	531	786	498	412

Таблица 2. Индексы Ковача для различных фаз при T=393 К (окончание)

Молекула\Фаза*	10	11	12	13	14	15	16	17	18
хлороформ	643	772	946	858	718	779	615	971	767
циклопропил карбинол	854	897	1120	1032	804	915	678	1205	1016
этилвиниловый эфир	509	538	655	599	529	553	491	659	646
ацетон	535	567	755	698	551	603	473	916	896
акролеин	519	575	781	715	553	608	470	900	841
изопропанол	659	681	835	763	587	658	614	883	773
пропиональдегид	518	560	742	683	548	589	481	872	817
ацетальдегид	407	462	638	578	425	470	366	748	707
пропилен оксид	519	532	701	658	538	589	482	806	788
этиловый эфир	531	517	601	567	507	532	491	591	647
метилацетат	548	563	769	704	568	625	501	846	876
метилакрилат	631	660	876	809	663	729	596	951	946
т-бутанол	682	693	813	758	616	663	515	877	802
метилаль	534	540	700	650	546	591	509	752	781
пропилметиловый эфир	543	538	629	594	534	555	514	637	676
2-пропен-1-ол	717	785	1001	903	672	791	535	1045	842
3-бутен-2-ол	733	789	972	890	695	785	570	1017	867
2-метил-3-бутен-2-ол	751	799	940	878	720	778	601	997	890
п-ксилол	892	932	1089	1045	947	978	881	1172	1110
м-ксилол	888	935	1094	1052	950	981	882	1172	1115
о-ксилол	910	959	1134	1085	974	1011	908	1226	1152
триоксан	710	775	1072	981	782	866	683	1213	1134
метиловый эфир	375	371	466	435	364	387	341	479	550

Новый метод характеристики полярности НФ

Согласно варианту Б экспериментальной части новая методика характеристики полярности сводится к следующим расчетам:

1) С помощью программы Chem3D рассчитывают квадрат дипольного момента исследуемой молекулы;

2) С помощью программ GEOMOL и T-HENRY (или оценочно, по формуле (3)) рассчитывается обобщенный заряд;

3) Затем рассчитываются значения ν (по характеристикам молекулы) и w по формуле (24). Последний параметр используется только в виде произведения на ν , которое равно $w\nu = \frac{(0.06I + 2)^{3/4}}{Q_i}$, что удобно использовать при расчетах

малополярных молекул, так как сокращается близкий к нулю квадрат дипольного момента;

4) Рассчитывается значение ν_0 (по формуле (22)) для каждой молекулы и усредняется по фазе (табл.3).

Таблица 3. Расчет характеристики полярности фазы (на примере SE-30)

Молекула	ν	I	w	ν_0
хлороформ	0.12	629	11.80	0.46
циклопропил карбинол	0.32	708	4.69	0.19
этилвиниловый эфир	0.26	499	4.41	0.04
ацетон	0.84	484	1.62	0.02
акролеин	0.69	479	2.03	0.04
изопропанол	0.26	500	5.15	0.15
пропиональдегид	0.74	491	1.84	0.03
ацетальдегид	0.87	375	1.52	0.01
пропилен оксид	0.41	488	3.46	0.11
этиловый эфир	0.13	498	8.64	0.07
метилацетат	0.29	519	4.57	0.13
метилакрилат	0.23	607	6.01	0.19
т-бутанол	0.22	530	5.35	0.06
метилаль	1.05	514	2.56	0.18
пропилметиловый эфир	0.24	520	7.82	0.47
2-пропен-1-ол	0.26	566	5.91	0.25
3-бутен-2-ол	0.26	594	4.99	0.13
2-метил-3-бутен-2-ол	0.22	619	5.28	0.05
п-ксилол*	0.00003	886	35139	0.56
м-ксилол	0.01	884	224.53	0.55
о-ксилол	0.01	912	93.96	0.64
триоксан	0.06	700	24.62	0.82
метиловый эфир	0.26	345	5.09	0.13

* молекула п-ксилола характеризуется неудобными параметрами для расчета (дипольный момент близок к нулю), что можно обойти с помощью приема, данного выше, см. п.3 методики.

Таблица 4. Значение v_0 для НФ (в порядке увеличения)

No	Название фазы	v_0
1	Apiezon L	0.22±0.04
2	VERSILUBE F-50	0.24±0.04
3	SE-30	0.25±0.04
4	Docosanol	0.29±0.04
5	UCON LB-1715	0.32±0.04
6	TMP TRIPELARGONATE	0.32±0.04
7	HALLCOMID M 18	0.34±0.04
8	Diocetyl phtalate	0.34±0.04
9	Flexol 8N8	0.35±0.04
10	Oronite NIW	0.45±0.05
11	TERGITOL NPX	0.45±0.05
12	PLURONIC F68	0.51±0.06
13	ZONYL E 7	0.52±0.06
14	KRONIFLEX THFP	0.55±0.06
15	Carbowax 4000	0.57±0.07
16	XF 1150	0.57±0.07
17	Carbowax 20M	0.58±0.06
18	Diglycerol	0.72±0.07

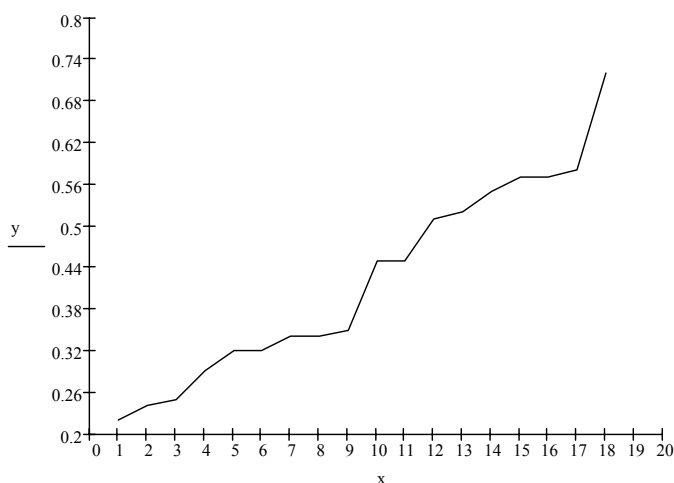


Рис.2. График зависимости значения полярности от номера фазы (y – значение индекса полярности, x – соответствует номеру фазы, согласно табл.4)

Из таблицы 3 и рис.2 видно, что некоторые фазы, различные по названию, имеют одинаковые характеристики и поэтому взаимозаменяемы (например, фазы 15-17). Такого рода выводы позволяют рационализировать и сократить набор разделяющих колонок для газового хроматографа, выполняющего всевозможные задачи, обеспечив тем самым выбор подходящих колонок для конкретных задач и экономию бюджета лаборатории.

Заключение

Предложенная методика отличается от существующей в первую очередь ясностью физического смысла искомых характеристик, отсутствием подгоночных

эмпирических параметров, а так же простотой расчетов – необходимо знать только константы произвольной молекулы (дипольный момент и обобщенный заряд), которые легко рассчитываются специальными программами, и индекс Ковача этой молекулы на неизветной НФ, чтобы подставить их в уравнение (22) и получить значение параметра полярности. В принципе, НФ может быть охарактеризована по индексу удерживания *одной* молекулы с ненулевым значением ν .

В настоящей статье энергия адсорбции рассчитывается без учета водородной связи (об этой энергии говорится в уравнении (1)), т.е. $n_H = 0$ и, соответственно, $U_{12} = U_{np} + U_{dp}$. Мы приняли, что $n_H = 0$, и считали непосредственно вклады полярных и неполярных сил, получив необходимую характеристику НФ как отношение полярных сил к неполярным; очевидный вывод из этого – чем выше дипольный момент фазы и ниже ее обобщенный заряд, тем выше значение полярности НФ. Участие водородной связи в удерживании молекул, определение таких молекул и вклад Н-связи в характеристику неподвижных фаз будут рассмотрены в дальнейшей работе.

Список литературы

1. Lennard-Jones J.E. (1924) The determination of molecular fields: from the variation of the viscosity of a gas with temperature // Proc.Roy.Soc.A 106. P. 441-462.
2. Reinganum M Kräfte elektrischer Doppelpunkte nach der statistischen Mechanik und Anwendung auf molekulare und Ionenwirkungen // Ann.d.Physik, 1912, Bd.343 № 8, P. 649-668.
3. Keesom W.H. Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte // Phys. Zeit. 1921. Vol. 22. P. 129-141.
4. Debye P. Van der Waals cohesion forces // Phys. Zeit. 1920. Vol. 21. P. 178-187.
5. Falkenhagen H. Kohäsion und zustandsgleichung bei dipolgasen // Phys. Zeit. 1922. Vol. 23. P. 87-95.
6. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука, 1982. 312 с.
7. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М., Наука, 1988. 344 с.
8. Симкин В.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия. 1989. 256 с.
9. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 495 с.
10. 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. Vol. 74, Suppl. 2. P. S324-S334.
11. Долгоносов А.М. Модель стационарного неоднородного электронного газа // Журн.неорг.химии. 2000. Т.45. №6. С. 997-1004.
12. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции. М. ЛИБРОКОМ. 2009. 167 с.
13. Долгоносов А.М. Метод добавочного вектора маршрутов в расчете стерического фактора неоднородных молекул // Журн. физ.химии. 2001. Т.75. № 11. С. 2002-2008.
14. Долгоносов А.М. Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях // Журн. физ.химии, 2002. Т.76. №12. С.2216-2220.

15. Долгоносов А.М. Связь между молекулярной площадкой адсорбата и константой Генри при адсорбции углеводородов на графитированной термической саже // Доклады РАН. 1994. Т.338. №6. С.39-42.
16. Долгоносов А.М. Связь между величиной молекулярной площадки и константой Генри при адсорбции органических молекул на неспецифическом адсорбенте // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. №12. С. 2187-2190.
17. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol.102. No. 24. P. 4715-4730.
18. Долгоносов А.М. Априорный расчет адсорбции по топологии молекул // Доклады РАН. 2001. Т.377. №4. С. 488-492.
19. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Моделирование газовой хроматографии с использованием новой нелинейной молекулярно-статистической теории адсорбции и с учетом кинетических эффектов размывания хроматографических зон // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. Вып.4. С. 508-523.
20. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., КРАСАНД, 2012. 256 с.
21. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. ГЕОХИ РАН – Воронежский ГАСУ. Воронеж. 2013. 400 с.
22. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии /Пер. с англ. Под ред. В.А. Даванкова. М. Мир. 1989. 399 с.
23. Cambridge soft – chemical drawing, Chemical databases, Enterprises solutions, Desktop software, Consulting services. – (<http://www.cambridgesoft.com>).
24. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник / Госстандарт; ГСССД.-М. Издательство стандартов. 1978. 192 с.
25. "Gas Chromatographic Retention Data", by W.O. McReynolds, Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill., 1966. 335 pp.

Долгоносов Анатолий Михайлович – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов, Международный университет природы, общества и человека «Дубна». amdolgo@mail.ru

Зайцева Елена Александровна – бакалавр кафедры химии, новых технологий и материалов, Международный университет природы, общества и человека «Дубна». Lil-Dante@mail.ru

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS; Prof. of Chemistry Department, new technologies and materials, Dubna International University for Nature, Society and Man

Zaytseva Elena A. – Bachelor of Chemistry Department, new technologies and materials, Dubna International University for Nature, Society and Man