



УДК 541.542

Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. II. Случай водородных связей

Долгоносов А.М., Зайцева Е.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва
Государственный университет «Дубна», Дубна*

Поступила в редакцию 25.03.2015 г.

Разрабатывается новый метод характеристики селективности хроматографических фаз, включающий в себя определение двух взаимно независимых характеристик неподвижных фаз, названных полярностью и гидрофильностью.

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

Polarity characterization of gas-chromatographic stationary phase on base of theoretical description of intermolecular interactions. II. Case of H-bonds

Dolgonosov A.M., Zaytseva E.A.

*GEOKHI RAS, Moscow
State University «Dubna», Dubna*

The goal of this article is the development of a new method of classification of chromatographic stationary phases (SP) on the fundamental basis. In this paper known approaches Keesom and Debye, which are supplemented by conclusions of the theory of generalized charges (TGC) and quantum-mechanical estimates of the parameters of the hydrogen bond. Generalized charge (GC) is a function of the number, state function, and distance from the point of interaction of the valence electrons of the molecule. TGC was a key instrument to describing the adsorption and create a method in general. With it derived an expression for the energy of intermolecular interactions, which comprises three independent members: one member - a characteristic of the non-polar energy determined generalized charges; the second - the characteristic polar forces associated with the presence of dipole moments in at least one of the interacting objects; third - the characteristic hydrogen bond depends on the probability of its formation. Condition of their interaction is dependent on the equilibrium distance corresponding to the minimum of the total energy.

We derive the relative characteristics of the polar forces and hydrogen bonds, called «polarity» and «hydrophilicity», respectively. Polarity parameter is the ratio of the square of the dipole moment to GC. Hydrophilicity parameter is the ratio of the probability of formation of a hydrogen bond to the GC. Thus, SP parameters comprise two independent quantities - polarity and hydrophilicity.

To determine the characteristics of the SP used experimentally found Kovats' indices and their relationship with the adsorption energy, found by TGC. Developed SP characterization technique requires data on Kovats' indices of at least two molecules with different polarity and hydrophilicity.

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

Введение

Из теории многокомпонентного электронного газа, основанной на методе Томаса-Ферми и описывающей поле атомных электронов, для области межатомных расстояний следует теория обобщенных зарядов [1], которая является эффективным инструментом для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий. С помощью теории обобщенных зарядов нами было показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия в общем случае содержит три независимых члена: первый член – это характеристика неполярной энергии, определяемая обобщенными зарядами; второй член – базирующаяся на известных теориях ориентационного и индукционного взаимодействий характеристика полярной силы, связанная с наличием дипольных моментов хотя бы у одного из взаимодействующих объектов; третий член – квантово-химическая оценка энергии водородной связи [2]. Условием взаимовлияния трех компонент энергии является их зависимость от расстояния r_{12} , которое устанавливается как равновесное, соответствующее минимуму полной энергии.

Найдены выражения для характеристик полярной силы и водородной связи, названные «полярностью» и «гидрофильностью», соответственно [2]. Параметр полярности представляет собой отношение квадрата дипольного момента к обобщенному заряду. Параметр гидрофильности представляет собой отношение вероятности образования водородной связи к обобщенному заряду. Введенные таким образом характеристики полярности и гидрофильности отвечают за разные виды взаимодействий и поэтому независимы.

Данный теоретический расчет может быть распространен на явления в газовой хроматографии для описания межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент. На этой основе разрабатывается теоретический метод характеристики неподвижной фазы, впервые представленный в упрощенном варианте в работе [3]. Известны традиционные эмпирические методики характеристики фаз, описанные, например, в [4-6]. Пятимерная схема Роршнайдера (и подобные ей методики) основана на предполагаемой независимости пяти видов энергии у пяти эталонных образцов. Однако «чистых» веществ, у которых был бы только один вид взаимодействия не существует. Кроме того, независимых видов межмолекулярной энергии не так много – меньше пяти. Отсюда вытекает ошибочность и избыточность схемы, так как пространство параметров Роршнайдера имеет меньшую размерность, а характеристики эталонных веществ суммируют вклады разных видов энергии и поэтому не могут служить осями системы координат. Другие методы используют одномерную схему гидрофобно-гидрофильного баланса, где неподвижные фазы имеют один оценочный параметр, чего явно недостаточно из-за достаточно сложной природы межмолекулярных взаимодействий. В этой связи у фаз с разной селективностью параметры гидрофобно-гидрофильного баланса могут совпадать.

Цель настоящего сообщения - использование теоретических представлений о межмолекулярном взаимодействии для разработки нового метода характеристики селективности хроматографических фаз. Развиваемый подход опирается на фундаментальное описание межмолекулярных взаимодействий и лишен недостатков, присущих традиционным методам: не требуются специальные эталоны адсорбатов, отсутствуют математически некорректные процедуры, эмпирические данные в форме индексов Ковача могут быть получены из любых, не обязательно специальных экспериментов, а их число может быть сокращено до нескольких (вплоть до двух).

Теоретическая часть

Для общего случая адсорбции молекулы « m » (с обобщенным зарядом Q_m и дипольным моментом μ_m) на неподвижной фазе (НФ) « sp » (со стандартной энергией U_0 и дипольным моментом μ_{sp}) с образованием \bar{n}_H водородных связей в работе [2] было выведено уравнение для энергии $U_{m,sp}$, минимизация которой по расстоянию r приводит к соотношениям:

$$u \approx A^2 + BA^{1/3}, \quad (1)$$

$$r_{12} \approx r_b A^{-1/6}, \quad (2)$$

$$\text{где } A = 1 + c_1(v + v_0 + c_2 v_0 v), \quad B = 131.3 w_0 / Q_m, \quad (3)$$

$$u = \frac{U_{\min}}{U_0 Q_m} \quad (4)$$

- приведенная энергия адсорбции в минимуме; здесь используются обозначения для параметров *полярности* молекулы v , адсорбента v_0 и *гидрофильности* адсорбента w_0 , определяемых как

$$v = \frac{\mu_m^2}{Q_m}; \quad v_0 = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}; \quad w_0 = \frac{\bar{n}_H}{Q_{sp}} \quad (5)$$

Для величины обобщенного заряда адсорбента здесь применена связь с его стандартной энергией [1]:

$$Q_{sp} = -c_3 U_0 \quad (6)$$

Коэффициенты имеют следующие теоретические значения:

$$c_1 = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2 \lambda^3}, \quad c_2 = \frac{0.1347}{a_0^3 \lambda^3 k_B T}, \quad c_3 = \frac{700.2 r_b^2}{a_0 e^2}, \quad (7)$$

где $r_b = 6.505 a_0$, a_0 – радиус Бора; e – элементарный заряд; $k_B T$ – произведение константы Больцмана на температуру; λ – отношение расстояний между центрами диполей и центрами обобщенных зарядов молекул (величина, обычно близкая к единице).

Из уравнения (1) определяются две переменные [2]:

$$v_{0i} = \frac{\sqrt{u_i} - 1 - c_1 v_i}{c_1 (1 + c_2 v_i)} \quad (8)$$

$$w_{0i} \approx 0.01523 c_1 u_i^{1/3} Q_i (1 + c_2 v_i) (v_{0i} - v_0), \quad (9)$$

где i – индекс молекул.

Распределение значений (9) описывается гистограммой, имеющей в общем случае два пика, разделенные областью пониженной плотности.

Множество молекул, не создающих Н-связь, обозначим как M_0 – их точки относятся к левому пику, а множество молекул, способных образовывать с НФ Н-связь, обозначим как M_1 – их точки относятся к правому пику.

С помощью характеристик (8) молекул из множества M_0 определяется полярность адсорбента:

$$v_0 = \frac{1}{c_1} \left\langle \frac{\sqrt{u_i} - 1 - c_1 v_i}{1 + c_2 v_i} \right\rangle_{M_0}, \quad (10)$$

где угловые скобки обозначают среднюю величину, а с помощью величины (10) и характеристик (9) молекул из множества M_1 определяется гидрофильность адсорбента:

$$w_0 \approx 0.01523 c_1 \left\langle u_i^{1/3} Q_i (1 + c_2 v_i) (v_{0i} - v_0) \right\rangle_{M_1} \quad (11)$$

Полученные по (10,11) характеристики хроматографических фаз удобно наносить на двумерную карту с осями «полярность – гидрофильность».

Эксперимент

Расчеты удобно проводить в следующих единицах: энергия – *кДж/моль*, дипольный момент – *дебай*, температура – *кельвин*, расстояние – *нм*. Для коэффициентов (7) получим: $c_1 = 0.1498/\lambda^3$, $c_2 = 6595/T\lambda^3$, $c_3 = 11.29$. Для оценочных расчетов данной статьи полагали $\lambda \approx 1$.

Характеристики строения молекул. Для каждого типа молекул адсорбата с помощью программы Chem3D (корпорация CambridgeSoft, [7]), или аналогичной программы, определяются стереохимическое строение (декартовы координаты и связность атомов) и дипольный момент; с помощью программы GEOMOL [1,5,6] производится расчет характеристик взаимного расположения молекулы адсорбата и поверхности НФ, которые с помощью программы T-HENRY [1,5,6] преобразуются в величину обобщенного заряда.

Оценить величину обобщенного заряда молекулы можно и по упрощенной процедуре, описанной еще в работе [8] (из-за разной нормировки полученные там величины надо умножить на $2\sqrt{2}$) и дополненной в последующих наших публикациях. Напомним главные моменты этого способа. Обобщенный заряд представляется в виде двух соотношений:

$$Q = V^{3/4}, \quad (12)$$

$$V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2}, \quad (13)$$

где V – электронный объем, N_σ, N_π – числа σ - и π -электронов, участвующих в ковалентных связях атомов фрагмента, за исключением экранированных электронов. Исходя из энергии ковалентной связи E , в которой участвует электрон, по формуле

$r_s \approx e \sqrt{\frac{6a_0}{E}}$ определяют радиус экранирования. Если расстояние от атома с

рассматриваемым электроном до ближайшей точки адсорбента превышает этот радиус, то электрон не участвует во взаимодействии (т.е. не учитывается в электронном объеме). Радиус экранирования для СН-связи составляет примерно 0.34-0.35 нм, поэтому часто экранированными оказываются электроны атомов водорода, удаленных от поверхности адсорбента. При расчете обобщенного заряда учитываются также свойства мезомерии электронов, жесткость связей, цикличность структуры и т.п. [1,5,6].

Экспериментальные данные. Наиболее многочисленные и удобные экспериментальные данные представлены в литературе в виде таблиц индексов Ковача — характеристик удерживания разных молекул на разных неподвижных

фазах [9-11]. В таблице 1 приведены данные по молекулам сложных эфиров: квадрат дипольного момента, обобщенный заряд и индексы Ковача (взяты из [10,11] для температуры 433К).

Таблица 1. Данные о сложных эфирах, используемые в работе

No	Молекула	μ_i^2	Q_i	Индексы Ковача							
				1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метилацетат	3.02	10.50	900	509	559	609	693	737	759	850
2	Этилацетат	3.36	12.32	955	592	648	690	760	815	835	923
3	Пропилацетат	3.30	15.20	1044	695	755	796	853	920	932	1013
4	Бутилацетат	3.41	16.15	1144	794	855	895	946	1022	1030	1116
5	Пентилацетат	3.35	17.83	1243	891	958	996	1044	1122	1132	1212
6	Гексилацетат	3.42	19.59	1345	988	1056	1092	1133	1221	1229	1301
7	Изопропилацетат	3.18	13.91	960	643	686	722	782	842	840	914
8	Изобутилацетат	3.61	15.70	1083	750	810	846	898	976	977	1063
9	Изопентилацетат	3.46	17.28	1194	859	922	955	1001	1086	1087	1172
10	Метилпропионат	2.86	12.52	972	617	667	710	775	837	851	947
11	Этилпропионат	3.14	14.41	1024	692	743	783	845	897	905	998
12	Пропилпропионат	3.07	16.27	1111	789	851	884	934	1003	1013	1098
13	Бутилпропионат	3.19	18.02	1207	886	949	984	1032	1104	1113	1195
14	Пентилпропионат	3.14	19.81	1305	980	1047	1082	1125	1202	1211	1289
15	Изопропилпропионат	2.76	15.81	1022	733	785	817	871	920	928	1001
16	Изобутилпропионат	3.21	17.05	1147	848	1014	938	985	1057	1062	1141
17	Изопентилпропионат	3.08	19.07	1260	948	767	1042	1086	1156	1169	1243
18	Метилбутират	2.77	14.43	1055	702	840	803	868	923	938	1032
19	Этилбутират	3.07	16.08	1103	778	938	876	931	986	999	1085
20	Пропилбутират	2.99	18.05	1191	875	1036	973	1022	1089	1098	1179
21	Бутилбутират	3.10	19.71	1287	969	1131	1069	1114	1187	1193	1272
22	Пентилбутират	3.03	21.09	1384	1062	878	1164	1208	1284	1288	1362
23	Изопропилбутират	2.74	17.26	1102	820	1093	905	955	1010	1019	1091
24	Изобутилбутират	3.21	19.31	1225	933	871	1023	1065	1143	1146	1217
25	Изопентилбутират	3.06	20.83	1333	1029	941	1124	1163	1243	1247	1316

Примечание. Числами в заголовке таблицы обозначены фазы: 1) Carbowax 300, 2) SE-30, 3) OV-7, 4) DC-710, 5) OV-25, 6) XE-60, 7) OV-225, 8) Silar-5CP.

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

$$I_i = 100 \cdot \left(n + \frac{\ln \alpha_{n,i}}{\ln \alpha_{n,n+1}} \right), \quad (14)$$

где n – индекс n -алкана, содержащего n атомов углерода, I_i – индекс Ковача рассматриваемой молекулы i , для которой выполняется неравенство $1 \leq \alpha_{n,i} \leq \alpha_{n,n+1}$.

Коэффициент селективности $\alpha_{i,j} = \frac{\Gamma_j}{\Gamma_i}$ – это относительная характеристика удерживания, которая определена через коэффициенты распределения Γ_i (или коэффициенты емкости).

В работе [12] выведена приближенная связь между энергией адсорбции и индексом Ковача:

$$\frac{U_i}{U_0} \approx (0.06I_i + 2)^{3/4} \quad (15)$$

откуда в соответствии с определением (4) следует формула:

$$u_i \approx (0.06I_i + 2)^{3/4} / Q_i \quad (16)$$

Адсорбция на неполярной фазе (графит, сквалан и т.п.) неполярных молекул описывается соотношением: $U_i = U_0 Q_i$ (из-за малости индукции, направленной на адсорбент, этот закон достаточно точен и для полярных молекул). В сочетании с (15) приведенный закон делает возможным *экспериментальное* определение обобщенного заряда из индекса Ковача для удерживания молекулы на неполярной фазе – по формуле: $Q_i \approx (0.06I_i + 2)^{3/4}$.

В определении индекса Ковача нормировка энергии такова, что информация о неполярных свойствах адсорбента сокращается. В частности, расчет стандартной энергии НФ U_0 (или в соответствии с (6) – обобщенного заряда НФ Q_{sp}) требует знания константы Генри по адсорбции каких-либо (например, неполярных) молекул. Возможна также оценка величины Q_{sp} из строения фазы (см. [1,5,6]). Наши исследования показали, что для углеводородных и силиконовых НФ стандартная энергия адсорбции имеет порядок 1.7-2.0 кДж/моль [1,5,6,12]. Применяя эту оценку для предельного случая $\bar{n}_H = n_H = 1$, согласно (5,6) получим: $w_{0\max} \cdot 10^2 \approx 4.5 \div 5.0$.

Обсуждение результатов

Прежде всего, отметим, что разрабатываемая методика опирается на данные о хроматографическом удерживании молекул со свойствами полярности и гидрофильности. Попытка же охарактеризовать фазы по удерживанию неполярных (и не образующих Н-связь) молекул приведет к неопределенности, подобной результату деления нуля на нуль. То же надо сказать и о привлечении полярных молекул, не образующих Н-связь для характеристики гидрофильности НФ. В этой связи, вероятность образования Н-связи, \bar{n}_H , определяющая гидрофильность фазы, должна быть представлена как произведение вероятности для молекулы n_{Hm} (в общем случае не равная 1) и для НФ n_{Hsp} :

$$\bar{n}_H = n_{Hm} n_{Hsp} \quad (17)$$

Методика позволяет получить произведение, однако правомочные предположения о полноте вероятности образования Н-связи для класса спиртов ($n_{Hm}=1$) или для Карбоваксов ($n_{Hsp}=1$) дают возможность найти эти характеристики с помощью (17) для других фаз и других классов молекул.

Для получения характеристик НФ по полярности и гидрофильности необходимо произвести следующие действия.

1) Рассчитать v_{0i}, v_0 , по формулам (8,10) и w_{0i} , по формуле (9); в первоначальном расчете по (9,10) учитываются все молекулы – вне зависимости от того, образуют ли они Н-связи или нет (табл.2).

В табл.2 приведены результаты расчета характеристик для 8 хроматографических фаз по данным о хроматографическом удерживании молекул сложных эфиров [10,11] из табл.1.

Таблица 2. Результаты расчета характеристик НФ

Молекула №	1		2		3		4	
	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.437	2.147	0.118	0.761	0.161	0.736	0.204	1.006
2	0.357	0.890	0.089	0.363	0.132	0.335	0.164	0.438
3	0.298	-0.178	0.039	-0.425	0.086	-0.403	0.118	-0.329
4	0.311	0.055	0.070	0.065	0.112	0.021	0.141	0.047
5	0.306	-0.042	0.068	0.035	0.114	0.046	0.140	0.036
6	0.286	-0.417	0.057	-0.164	0.101	-0.183	0.124	-0.242
7	0.309	0.013	0.065	-0.010	0.101	-0.153	0.131	-0.099
8	0.276	-0.604	0.053	-0.215	0.096	-0.269	0.121	-0.295
9	0.290	-0.336	0.061	-0.094	0.102	-0.177	0.123	-0.275
10	0.418	1.747	0.123	0.809	0.165	0.777	0.203	0.947
11	0.334	0.443	0.081	0.235	0.121	0.159	0.154	0.245
12	0.314	0.097	0.072	0.098	0.120	0.143	0.146	0.128
13	0.288	-0.355	0.061	-0.075	0.107	-0.069	0.133	-0.091
14	0.273	-0.603	0.050	-0.265	0.097	-0.226	0.122	-0.259
15	0.301	-0.098	0.054	-0.175	0.023	-1.443	0.126	-0.181
16	0.290	-0.314	0.073	0.115	0.110	-0.019	0.136	-0.032
17	0.283	-0.431	0.062	-0.062	0.153	0.617	0.130	-0.122
18	0.396	1.370	0.099	0.477	0.120	0.133	0.183	0.675
19	0.318	0.169	0.072	0.090	0.103	-0.127	0.148	0.153
20	0.291	-0.274	0.055	-0.167	0.094	-0.291	0.130	-0.131
21	0.269	-0.666	0.046	-0.331	0.099	-0.194	0.117	-0.347
22	0.273	-0.600	0.051	-0.238	0.105	-0.084	0.122	-0.258
23	0.289	-0.289	0.057	-0.128	0.084	-0.444	0.128	-0.146
24	0.239	-1.206	0.034	-0.523	0.152	0.592	0.098	-0.667
25	0.250	-0.998	0.039	-0.442	0.122	0.169	0.106	-0.526

Таблица 2 (окончание)

Молекула №.	5		6		7		8	
	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$	v_{0i}	$w_{0i} \times 10^2$
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.273	1.504	0.307	1.316	0.323	1.492	0.389	1.714
2	0.216	0.671	0.255	0.538	0.269	0.673	0.327	0.755
3	0.160	-0.275	0.208	-0.272	0.216	-0.236	0.271	-0.241
4	0.176	-0.022	0.225	0.026	0.231	0.008	0.284	-0.009
5	0.172	-0.081	0.223	-0.025	0.229	-0.022	0.278	-0.117
6	0.151	-0.472	0.205	-0.347	0.210	-0.372	0.253	-0.599
7	0.180	0.053	0.227	0.043	0.225	-0.078	0.280	-0.076
8	0.157	-0.357	0.208	-0.293	0.209	-0.393	0.262	-0.420

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	0.152	-0.456	0.204	-0.372	0.205	-0.478	0.255	-0.582
10	0.257	1.198	0.306	1.252	0.317	1.328	0.388	1.629
11	0.201	0.393	0.240	0.257	0.246	0.252	0.311	0.438
12	0.184	0.115	0.234	0.167	0.241	0.184	0.300	0.259
13	0.167	-0.172	0.216	-0.138	0.222	-0.141	0.276	-0.159
14	0.152	-0.410	0.204	-0.337	0.210	-0.341	0.260	-0.419
15	0.170	-0.096	0.210	-0.218	0.216	-0.216	0.272	-0.200
16	0.169	-0.141	0.217	-0.127	0.220	-0.178	0.270	-0.255
17	0.162	-0.245	0.210	-0.227	0.219	-0.183	0.268	-0.280
18	0.236	0.895	0.279	0.839	0.290	0.923	0.359	1.171
19	0.189	0.195	0.229	0.079	0.238	0.129	0.297	0.212
20	0.166	-0.174	0.214	-0.164	0.220	-0.162	0.276	-0.151
21	0.148	-0.476	0.198	-0.447	0.202	-0.485	0.253	-0.551
22	0.153	-0.407	0.203	-0.359	0.205	-0.420	0.253	-0.551
23	0.169	-0.121	0.212	-0.180	0.219	-0.169	0.273	-0.174
24	0.128	-0.839	0.180	-0.764	0.182	-0.837	0.228	-1.004
25	0.133	-0.727	0.187	-0.626	0.190	-0.685	0.234	-0.863

Примечание. В первом столбце даны номера молекул из табл.1; фазы в заголовке таблицы обозначены числами: 1) Carbowax 300, 2) SE-30, 3) OV-7, 4) DC-710, 5) OV-25, 6) XE-60, 7) OV-225, 8) Silar-5CP.

Между вкладками сложных эфиров в полярность и гидрофильность НФ можно наблюдать сильную корреляцию. Об этом свидетельствует график на рис.1, построенный в координатах $v_{0i(2)} - w_{0i(2)}$.

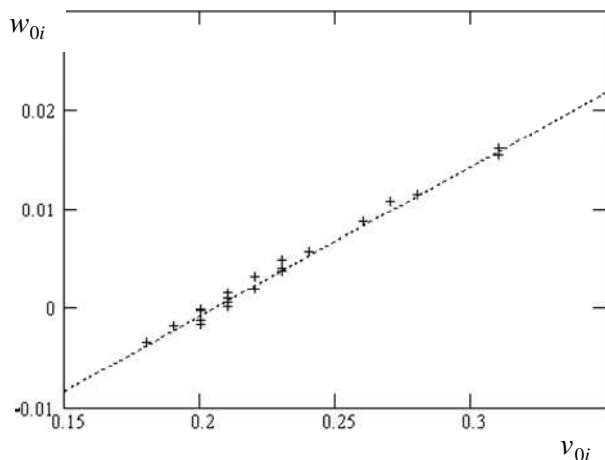


Рис. 1. Корреляция значений w_{0i} и v_{0i} для сорбции сложных эфиров на фазе XE-60. Уравнение пунктирной линии: $w_{0i} = 0.151 \cdot v_{0i} - 0.031$

Корреляция физически независимых величин объясняется *единой причиной*, обуславливающей для молекул одного класса рост полярности и гидрофильности. Здесь причина – наличие атомов кислорода.

2) Результаты расчета нанести на карту с координатами «номер молекулы i » - w_{0i} . Разделить ось w_{0i} на равные отрезки и подсчитать число точек на каждом отрезке. По этим данным строится распределение точек (рис. 2).

На рис.2 по данным табл.2 для НФ Carbowax 300 построена диаграмма распределения значений $w_{0i} \cdot 10^2$, на которой видны две области, разделенные точкой 0.25.

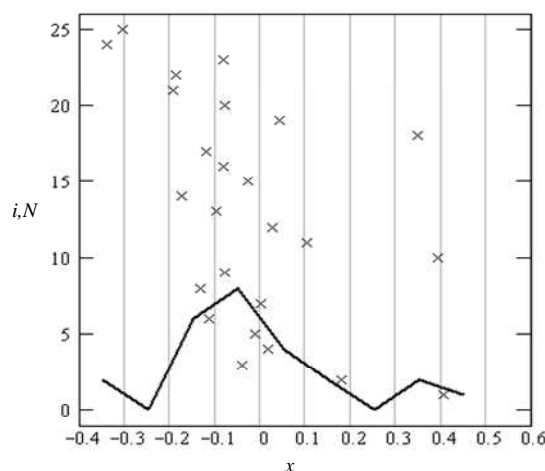


Рис. 2. Карта и график распределения величины $x = w_{0i} \cdot 10^2$ для фазы Carbowax 300; по оси ординат отложены: номер молекулы (i) и число точек для данного отрезка оси абсцисс (N)

3) Если распределение имеет два максимума, то в соответствии с пиками точки разбиваются на два множества: точки левой части относятся к множеству M_0 , а правой – к множеству M_1 .

4) Заново рассчитать значение полярности фазы v_0 (10) по молекулам из множества M_0 .

5) Рассчитать гидрофильность фазы w_0 (11) по молекулам из множества M_1 .

6) Построить карту характеристик НФ в координатах (v_0, w_0) .

Расчет полярности и гидрофильности НФ производится по формулам (10,11), где предполагается усреднение по молекулам из соответствующих множеств. В принципе, оценить эти величины можно даже по данным всего двух молекул – по одной из каждого множества. Для правильного выбора таких молекул важно соблюсти два условия: параметры гидрофильности w_{0i} молекул должны лежать вдали от точки минимума распределения, молекулы должны максимально различаться по химической природе (строению, составу). Например, согласно табл.2, можно выбрать молекулы изобутилацетат (№8, класс M_0) и метил-бутират (№18, класс M_1).

Расчеты по разработанной методике позволили найти параметры полярности и гидрофильности для разных НФ. Эти результаты приведены в табл. 3 в соответствии с составом НФ.

Из табл. 3 видно, что значение полярности фазы v_0 прямо зависит от количества заместителей в полисилоксане (ПСО): оно растет с увеличением процента замещения метильных радикалов и в зависимости от полярности замещающих групп. В целом, наблюдается также связь гидрофильности с долей заместителей в ПСО, но она не строгая. У Carbowax 300 ожидаемо получилась

полярность выше, чем у ПСО фаз, а гидрофильность составляет примерно 30% от максимальной величины $w_{0\max} \approx 0.045 \div 0.050$.

Таблица 3. Результаты расчета полярности и гидрофильности неподвижных фаз по всем 25 молекулам и по выбранным 2 молекулам

Фаза	Состав НФ*	v_0		$w_0 \times 10^2$	
		25 мол.	2 мол.	25 мол.	2 мол.
SE-30	100% М	0.056	0.050	0.460	0.477
OV-7	80% М + 20% Ф	0.100	0.096	0.107	0.130
DC-710	50% М + 50% Ф	0.120	0.120	0.513	0.657
OV-25	25% М + 75% Ф	0.160	0.160	0.932	0.895
XE-60	75% М + 25% ЦЭ	0.211	0.200	0.840	0.839
OV-225	50% М + 25% Ф + 25% ЦП	0.220	0.210	0.934	0.923
Silar-5CP	50% Ф + 50% ЦП	0.270	0.260	0.990	1.171
Carbowax 300	Полиэтиленгликоль	0.288	0.276	1.320	1.370

Примечание. Все фазы, кроме Carbowax 300, полисилоксановые. Обозначены: М – метильный, Ф – фенильный, ЦЭ – цианоэтильный и ЦП – цианопропильный заместители.

Данные табл.3 наглядно представлены на рис.3 в виде карты селективности изученных хроматографических фаз.

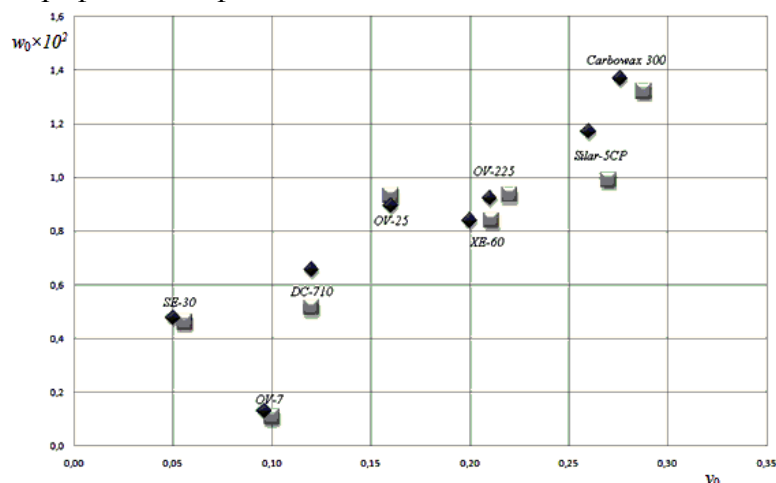


Рис. 3. Карта селективности хроматографических фаз по данным табл.3, рассчитанным по 25 молекулам (ромбы) и по 2 молекулам (квадраты)

Сопоставление результатов расчетов по двум выбранным выше молекулам и по всему массиву из 25 сложных эфиров не выявило существенных различий, что демонстрирует возможности новой методики по экономии экспериментальной информации.

На рис.3 видна неоднозначная, слабая корреляция между значениями гидрофильности и полярности и, строго говоря, нельзя судить о гидрофильности фазы по ее полярности. Принципиальное различие зависимостей на рис.1 и 3 в том, что на рис.1 приведены характеристики молекул одного класса (сложные эфиры), а на рис.3 – характеристики фаз с *разными* заместителями, имеющими разные факторы роста дипольного момента и способности к образованию водородной связи.

Ценность предложенной методики не только в универсальности и экономичности при выборе информации для расчета, но и в том, что при разбиении

всех данных на два множества, она позволяет обнаружить тонкое различие у молекул одного класса в способности молекул к образованию Н-связи. Так, выяснилось, что некоторые эфиры дают значение гидрофильности больше 0. Это, главным образом, метил- и этил-алкилаты. Обязательное условие короткого радикала указывает на объяснение: Н-связь возникает из-за появления гидроксильного водорода в результате кето-енольной таутомерии и служит фактором стабилизации енольной формы.

Заключение

Таким образом, количественная характеристика гидрофильности (w_0), введенная нами на основе теоретического анализа роли водородной связи в полной энергии адсорбции, дополняет и уточняет предложенный в работе [3] метод характеристики неподвижных фаз по полярности.

Параметры полярности и гидрофильности отвечают за разные типы взаимодействий и поэтому независимы. Эти характеристики хроматографических фаз удобно наносить на двумерную карту с осями «полярность – гидрофильность».

Предложенная методика характеристики НФ отличается от существующих методик теоретической обоснованностью, отсутствием необходимости проведения специальных экспериментов с эталонными веществами, а также экономичностью в использовании экспериментальных данных: для нее требуются данные по индексам Ковача всего двух молекул с разными параметрами полярности и гидрофильности.

Список литературы

1. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции. М., ЛИБРОКОМ. 2009. 167 с.
2. Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т.15, вып. 3. С. 312-320.
3. Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14, вып. 4. С.578-590.
4. Схунмакерс П., Оптимизация селективности в хроматографии /Пер. с англ. Под ред. В.А. Даванкова. М., Мир. 1989. 399 с.
5. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С. и др. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. ГЕОХИ РАН – Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 400 с.
6. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., КРАСАНД, 2012. 256 с.
7. Cambridge soft – Chemical drawing, Chemical databases, Enterprises solutions, Desktop software (<http://www.cambridgesoft.com>).
8. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. No 24. pp. 4715-4730.
9. 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.
10. «Gas Chromatographic Retention Data», by W.O. McReynolds, Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill. 1966. 335 p.
11. Chunhui Lu, Weimin Guo, Chunsheng Yin // Analytica Chimica Acta. 2006. Vol. 561. pp. 96-102.
12. Долгоносов А.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т.15, вып. 2. С. 168-178.

References

1. Dolgonosov A.M. Model of electron gas and theory of generalized charges to describe interatomic interactions and adsorption. M., LIBROKOM, 2009. 167 p.
2. Dolgonosov A.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 3, pp. 312-320/
3. Dolgonosov A.M., Zaitseva E.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 578-590.
4. Shunmakers P., *Journal of chromatography library*, 1986, Vol. 35, pp. 1.
5. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovtsev I.S. et al. Column chromatography as an analytical object of mathematical modeling. Vernadsky Institute of RAS - Voronezh GASU. Voronezh, 2013. 400 p.
6. Dolgonosov A.M. Non-specific selectivity in the problem of modeling high performance liquid chromatography. M., KRASAND, 2012. 256 p.
7. Cambridge soft – Chemical drawing, Chemical databases, Enterprises solutions, Desktop software (http://www.cambridgesoft.com).
8. Dolgonosov A.M., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, Vol. 102, No 24, pp. 4715-4730.
9. Bogoslovskiy Yu.N., Anvaer B.I., Vigdergauz M.S. *Khromatograficheskie postoyannye v gazovoy khromatografii. Uglevodorody i kislorodsoderzhashchie soedineniya. Spravochnik / Gosstandart; GSSSD. Moscow, Izdatel'stvo standartov. 1978. 192 p.*
10. «Gas Chromatographic Retention Data», by W.O. McReynolds, Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill., 1966. 335 p.
11. Lu Ch., Guo W., Yin Ch. *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 561. pp. 96-102.
12. Dolgonosov A.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 2, pp. 168-178.

Долгоносков Анатолий Михайлович – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов, Государственный университет «Дубна», Дубна

Зайцева Елена Александровна – магистрант кафедры химии, новых технологий и материалов, Государственный университет «Дубна»; инженер-исследователь, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Дубна

Dolgonosov Anatoly M. – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS; Prof., Dept. chemistry, new technologies and materials, State University «Dubna», Dubna, amdolgo@mail.ru

Zaytseva Elena A. – postgraduate, Department of chemistry, new technologies and materials, State University "Dubna"; research engineer, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS. Lil-Dante@mail.ru