Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 272-283.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 272-283.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 539.19:539.2
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14175

Теоретический расчет параметров метода трехпараметрической характеристики хроматографических фаз. III. Параметр полярности и классификация фаз

Елена Александровна Зайцева✉, Анатолий Михайлович Долгоносов
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
zaitceva@geokhi.ru✉

Аннотация. Селективность разделения в газовой хроматографии определяется природой неподвижной фазы. В рамках предложенной авторами ранее модели межмолекулярных взаимодействий и разработанного на ее основе теоретического метода трехпараметрической характеристики хроматографических неподвижных жидких фаз делается количественная оценка способности молекул к участию в дисперсионных, диполь-дипольных взаимодействиях и в водородных связях. Метод 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 Роршнайдера-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.
Основным инструментом для описания межмолекулярных взаимодействий послужила разработанная ранее в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН теория обобщенных зарядов, дающая неэмпирическое описание неполярных сил без использования принципа аддитивности атом-атомных потенциалов. Краткое изложение основных моментов теории обобщенных зарядов и вывод соответствующего вклада в энергию межмолекулярного взаимодействия были даны в первой статье этой серии. Как следует из статистического анализа хроматографических данных, традиционное понятие полярности вещества включает в себя два независимых измерения, обусловленных электростатическими взаимодействиями, с одной стороны, и водородным связыванием, с другой. Вклад водородных связей в энергию межмолекулярного взаимодействия и способ определения соответствующего параметра, называемого «гидрофильностью», был рассмотрен во второй статье публикуемой серии. Настоящая работа посвящена определению дипольных моментов и параметра «полярности» веществ, в том числе хроматографических неподвижных фаз и является третьей, завершающей статьей цикла. В статье рассмотрены способы определения полярности веществ по структурной формуле. Представлены результаты расчета дипольного момента и характеристики полярности для веществ разных классов, включающих в себя газохроматографические неподвижные фазы. В заключительной части статьи данные всех трех статей серии представлены в виде карты селективности газохроматографических неподвижных фаз органической и кремнийорганической природы.

Ключевые слова: энергия адсорбции, межмолекулярные взаимодействия, газовая хроматография, неподвижная фаза, дипольный момент, полярность.
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. III. Параметр полярности и классификация фаз // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 272-283. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14175

© Е. А. Зайцева, А. М. Долгоносов, 2026

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 272-283.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 272-283.

ISSN 1680-0613

Original article

Theoretical calculation of parameters of three-parameter characteristics method for liquid phases. III. Polarity parameter and phase classification

Elena A. Zaitceva✉, Anatoliy M. Dolgonosov
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, zaitceva@geokhi.ru✉

Abstract. The selectivity of separation in gas chromatography is determined by the nature of the stationary phase. Within the framework of the intermolecular interaction model previously proposed by the authors and the theoretical method for three-parameter characterization of chromatographic stationary liquid phases developed on its basis, a quantitative assessment is made of the ability of molecules to participate in dispersion, dipole-dipole interactions, and hydrogen bonds. This method has proven 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 using the direct problem based on the structural formula of the substance and the inverse problem based on experimental data in the form of the Kovacs retention indices or Rohrschneider-McReynolds constants. The model used is internally consistent, and both calculation methods are equally valid. A convenient and visual method for classifying stationary phases using the three-parameter characteristic method is the selectivity map. Combined with the principle of property similarity, it is used to select the stationary phase most selective for given sorbates; this selection can be made without experimentation.
The primary tool for describing intermolecular interactions was the theory of generalized charges, previously developed at the Sorption Methods Laboratory of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences. This theory provides an ab initio description of non-polar forces without relying on the principle of additivity of atom-atom potentials. A brief summary of the main points of the theory of generalized charges and the derivation of the corresponding contribution to the energy of intermolecular interactions were given in the first article of this series. As follows from statistical analysis of chromatographic data, the traditional concept of polarity of a substance includes two independent dimensions, caused by electrostatic interactions on one hand, and hydrogen bonding on the other. The contribution of hydrogen bonds to the energy of intermolecular interactions and the method for determining the corresponding parameter, called "hydrophilicity," were discussed in the second article of this series. This paper is devoted to determining the dipole moments and polarity parameters of substances, including chromatographic stationary phases, and is the third and final article in the series. The article examines methods for determining the polarity of substances based on their structural formulas. The results of dipole moment calculations and polarity characteristics for substances of various classes, including gas chromatographic stationary phases, are presented. In the final section, the data from all three articles in the series are presented in the form of a selectivity map for organic and organosilicon gas chromatographic stationary phases.
Keywords: adsorption energy, intermolecular interactions, gas chromatography, stationary phase, dipole moment, polarity.
Acknowledgments: the work was carried out at the expense of budgetary funding from 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 parameters of three-parameter characteristics method for liquid phases. III. Polarity parameter and phase classification. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 272-283. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14175

Введение

Для аналитической газовой хроматографии синтезировано множество неподвижных фаз (НФ) различной полярности, и необходим удобный метод их классификации, который позволил бы упростить процедуру выбора наиболее селективной НФ к заданной группе аналитов. Для этой цели применяются широко распространенные многопараметрические эмпирические и полуэмпирические схемы, имеющие ряд недостатков, связанных с необходимостью проведения специальных экспериментов, и не имеющие достаточной точности и теоретической обоснованности [1]. В частности, в

них отсутствует понимание важности задания правильного числа независимых вкладов в индекс хроматографического удерживания, и существует мнение, что чем их больше, тем точнее характеристика НФ. Хемометрическое исследование большого массива данных газохроматографических экспериментов [2] показало, что существует всего два фактора, вносящих независимые вклады в характеристику полярности НФ.

С целью устранения указанных недостатков авторами статьи была разработана теоретическая модель межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и на ее основе создан метод классификации хроматографических жидких неподвижных фаз – метод трехпараметрической характеристики (ТПХ), позволяющий определить параметры селективности НФ по структурной формуле [3]. Согласно модели, энергия сорбции аналита неподвижной фазой описывается следующим выражением:

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{dp}} + \Delta E_H, \qquad (1)$$

где $U_{\text{пр}}$ – энергия неполярного взаимодействия, зависящая от обобщенных зарядов Q, и имеющая вид потенциала Ленард-Джонса с теоретическими коэффициентами [4-5], U_{dp} – энергия полярного взаимодействия, зависящая от квадрата дипольных моментов (μ^2), являющаяся суммой ориентационного и индукционного взаимодействий [6-9], ΔE_H – энергия водородной связи (Н-связи), задаваемая параметром Н-связи ($n_{\text{Н}}$) [10-11]. Все вклады в энергию ($U_{\text{пр}}, U_{\text{dp}}, \Delta E_{\text{Н}}$) зависят от равновесного расстояния r между силовыми центрами взаимодействующих молекул, которое определяется из условия минимума энергии [12-13].

По числу независимых параметров, определяющих энергию сорбции молекул, метод назван методом трехпараметрической характеристики. С помощью метода ТПХ можно найти характеристики неподвижных фаз двумя способами: по хроматографическим экспериментальным данным для аналитов разной полярности и по структурной формуле исследуемых НФ [1,3, 10-21]. В методе ТПХ жидкие НФ и молекулы аналитов имеют аналогичные характеристики (обобщенный заряд, дипольный момент (ДМ) и параметр Н-связи), а теоретические подходы, положенные в основу метода, позволяют связать результат совместного действия всех межмолекулярных сил со структурой взаимодействующих молекул [3, 12-14].

При делении суммарной энергии на вклад неполярных взаимодействий получается выражение для приведенной энергии, зависящей от двух переменных - полярности (v) и гидрофильности (w), имеющих математические определения в виде отношений к обобщенному заряду квадрата дипольного момента и параметра Н-связи, соответственно:

$$v = \frac{\mu^2}{Q};\ w = \frac{n_{\text{Н}}}{Q}. \qquad (2)$$

Дипольный момент молекулярного фрагмента – это векторная величина, характеризующая смещение электронной плотности относительно ядер, что связано с различной электроотрицательностью атомов фрагмента. Для удобства расчетов часто вводят представление о ДМ отдельных химических связей, векторная сумма которых составляет ДМ молекулы. Порядок величины ДМ молекулы определяется зарядом электрона ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и длиной химической связи (приблизительно 0.1 нм), т. е. обычно имеет порядок $10^{-30}...10^{-29}$ Кл·м. В справочной литературе ДМ молекул приводят в дебаях ($1\ \text{Д} = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Это экспериментально определяемая величина для всей молекулы, тогда как ДМ отдельных ковалентных связей могут быть рассчитаны [22].

Наиболее надежными способами определения ДМ являются экспериментальные методы, такие как микроволновая и ИК-спектроскопия, измерение комплексной диэлектрической проницаемости как функции частоты и температуры. Также применяются квантово-механические способы расчета, позволяющие оценить величины ДМ. Минимальный уровень расчетов, результаты которых согласуются с экспериментом, дают методы квантовой химии [23-24].

Определению двух параметров для определения характеристики «гидрофильности» в методе ТПХ – обобщенного заряда и параметра водородной связи – были посвящены первые две статьи цикла [20-21]. Целью настоящей работы, завершающей этот цикл статей, является определение характеристики «полярности» через третий параметр — квадрат дипольного момента (КДМ), известный из экспериментов или найденный по структурной формуле молекул НФ. Иллюстрация применения метода ТПХ для ряда газохроматографических неподвижных фаз в виде карты селективности приводится в заключительной части статьи.

Теоретическая часть

В качестве элемента поверхности НФ, с которым взаимодействует молекула аналита, следует считать молекулярный фрагмент, ограниченный полусферой экранирования с центром на электроотрицательном атоме поверхности НФ, так как на таком атоме из-за повышенной электронной плотности сосредоточены и дисперсионные, и электростатические силы. Такие элементы поверхности НФ в работе [20] названы «характерными молекулярными фрагментами» (ХМФ), которые представляют собой отдельные звенья полимера и небольшие функциональные группы.

Отметим, что КДМ, характеризующий полярность жидкой фазы для метода ТПХ, отличается от экспериментальных величин, полученных для отдельных молекул жидкости, по двум причинам. Во-первых, нерегулярное расположение молекул жидкости приводит к частичному экранированию фонового электростатического поля в элементах ее поверхности, во-вторых, локальное поле функциональных групп НФ, благодаря которому они оказываются сорбционными центрами для полярных аналитов, создается только диполями этих групп.

В этой связи, квадрат дипольного момента поверхности НФ имеет вид:

$$\mu^2 = (1-a)\mu_m^2 + a\mu_{fg}^2, \qquad (3)$$

где μ_m^2, μ_{fg}^2 — соответственно квадрат фонового дипольного момента матрицы полимера и средний КДМ функциональной группы; a – мольная доля функциональных групп. Перекрестные члены, возникающие при возведении в квадрат и зависящие от ориентации диполей, при усреднении исчезают.

Квадрат дипольного момента матрицы полимеров. Наглядным примером вычисления параметра фонового поля является расчет КДМ для элемента поверхности клубка макромолекулы, не имеющей ответвлений с полярными функциональными группами.

Дипольный момент ХМФ макромолекулы с формулой общего вида $A\left[-B-\right]_{\mathrm{n}}C$ может быть выражен через длину цепи (n), дипольные моменты мономерного звена макромолекулы и концевых групп следующим образом:

$$\mu_m^2 = \frac{1}{2}\left[\frac{\mathrm{n}}{\mathrm{n}+2}\mu_B^2 + \frac{1}{\mathrm{n}+2}\left(\mu_A^2 + \mu_C^2\right)\right], \qquad (4)$$

где μ_B^2 – КДМ мономерного звена, $\mu_{A,C}^2$ – КДМ концевых групп. Коэффициент ½ перед скобкой в (4) отражает равномерное распределение ДМ звеньев клубка по направлениям, что характерно для фонового поля.

В работе [15] для КДМ, приходящегося на 1 атом кислорода полиэтиленгликоля (ПЭГ), с учетом брутто-формулы $\mathrm{HO[\text{-}CH_2CH_2O\text{-}]}_n\mathrm{CH_2CH_2OH}$ и связи

массы полимера (M) с длиной цепи была получена формула:

$$\mu_m^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{n}{n+2}\mu_1^2 + \frac{2}{n+2}\mu_2^2\right) \approx \frac{0.66M+84.7}{M+26}\ \text{Д}^2, \quad (5)$$

где $\mu_1^2 = 1.32$ Д^2 – для эфирной группы и $\mu_2^2 = 2.86$ Д^2 – для гидроксильных групп концевых фрагментов полимера.

Свойства цепей полидиметилсилоксана (ПДМСО), которые имеют брутто-формулу $(CH_3)_3SiO[\text{-}Si(CH_3)_2O\text{-}]_nSi(CH_3)_3$, изучались в работах [25-28]. Связь Si-O обладает дипольным моментом 1.5 Д, которая у ПДМСО с углами Si-O-Si 140^o дает $\mu_B^2 \approx 1.05$ Д^2. Вычисление по формуле (4) в пренебрежении незначительными вкладами метильных групп, даст:

$$\mu_m^2 = \frac{1}{2}\mu_B^2 \approx 0.53\ \text{Д}^2 \quad (6)$$

Авторы работы [29] приводят близкую величину: $\mu^2 = (0.78Д)^2 \approx 0.61$ Д^2.

КДМ функциональной группы. В отличие от молекул матрицы НФ полярные функциональные группы, прикрепленные к ней, создают сорбционные центры на поверхности НФ и поэтому реализуют собственные значения КДМ.

Многочисленные виды полисилоксановых фаз имеют различные функциональные группы: фенилы, алкилцианиды, циклодекстрины и т.п.

Фенильные группы. Случай неполярных фенильных групп несколько парадоксален: их присутствие увеличивает полярность силоксановой фазы. Это объясняется взаимодействием фенилов между собой и связанным с этим уходом с поверхности, что приводит к структурированию поверхности фазы, на которой оказывается атом кислорода из полимерного звена, содержащего фенил. В таком случае функциональной группой на поверхности служит группа Si-O-Si с $\mu_{fg}^2 \approx \mu_B^2$. Подстановка в уравнение (3) даст формулу для монозамещенных фенилсилоксанов:

$$\mu^2 = (1-a)\frac{\mu_B^2}{2} + a\mu_B^2 = \frac{1}{2}(1+a)\mu_B^2, \quad (7)$$

где a – мольная доля фенильных групп; $\mu_B^2 = 1.05$ Д^2.

У полидифенилсилоксанов [30] дипольный момент на 0.2-0.3 Д больше, что дает $\mu_{fg}^2 \approx 1.50$ Д^2. Согласно формуле (3) для КДМ смешанных полидифенил/диметил/силоксановых фаз запишем:

$$\mu^2 = 0.53(1-a) + 1.5a\ (\text{Д}^2), \quad (8)$$

где a – мольная доля дифенильных групп.

Циклодекстрины. Для разных видов циклодекстринов с брутто-формулой $[\text{-}H(HCOCH)_3(OH)_3\text{-}]_n$ число n принимает значения от 6 до 8. Зная значения $\mu_1^2 = 1.32$ Д^2 – для эфирной группы и $\mu_2^2 = 2.86$ Д^2 – для гидроксильной группы (см. случай ПЭГ), получим среднюю величину квадрата дипольного момента, приходящегося на 1 атом кислорода: $\mu_{fg}^2 \approx 2.09$ Д^2.

Цианидные группы. Аналогично, для алкилцианидов можно принять справочную величину дипольного момента ацетонитрила в бензоле 3.5 Д [31], т.е. $\mu_{0fg}^2 \approx 12.2$ Д^2. Здесь следует учесть гибкость (за счет заторможенного вращения) и гидрофобность алкильных цепей, рандомизирующих направленность диполей цианидных групп, что выражается в виде вдвое меньшей величины среднего значения КДМ: $\mu_{fg}^2 \approx 6.1$ Д^2.

Итак, зная мольную долю функциональных групп в структуре НФ, можно по формуле (3) найти значение квадрата дипольного момента элемента НФ для расчета параметра полярности для метода ТПХ.

Обсуждение результатов

Все данные по дипольным моментам можно разделить на 2 группы: данные, полученные в результате расчета в рамках метода ТПХ; данные литературных источников, полученные как экспериментальным путем, так и данные квантовомеханических расчетов по структуре соединений.

Для малых молекул (№№ 21…44, 47, 48 в таблице 1) брали значения дипольных моментов из справочных данных.

Таблица 1. Величины квадратов дипольных моментов (μ^2), обобщенных зарядов (Q), параметров Н-связи (n_H) и характеристики полярности (v_0) и гидрофильности (w_0), рассчитанные для НФ и аналитов различных классов по структурной формуле (методом ТПХ).
Table 1. The values of the squares of dipole moments (μ^2), generalized charges (Q), H-bond parameters (n_H) and the characteristics of polarity (v_0) and hydrophilicity (w_0) calculated for NF and analytes of various classes according to the structural formula (by the TPH method).

№	Название	μ^2	Q	n_H	v_0	w_0
1	2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosan	0	14.010	0	0	0
2	poly(dimethylsiloxane)	0.530	6.990	0.211	0.076	0.030
3	poly(5% diphenyl/95%dimethylsiloxane)	0.579	7.010	0.207	0.083	0.030
4	poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	0.870	7.090	0.181	0.123	0.026
5	poly(50% n-octyl/50% methylsiloxane)	0.530	7.370	0.177	0.072	0.024
6	poly(20% diphenyl/80% dimethylsiloxane)	0.724	7.050	0.194	0.103	0.028
7	poly(50% diphenyl/50% dimethylsiloxane)	1.015	7.130	0.168	0.142	0.024
8	poly(50% phenyl/50% methylsiloxane)	0.795	7.290	0.194	0.109	0.027
9	poly(14% cyanopropylphenyl/86% dimethylsiloxane)	0.938	7.070	0.324	0.133	0.046
10	bis(cyanopropylsiloxane)-co-methyl-silarylene	3.580	7.590	0.113	0.472	0.015
11	100% Cyanopropyl Polysiloxane	6.100	7.510	0.102	0.812	0.014
12	(50% cyanopropylphenyl)methylpolysiloxane	1.987	7.270	0.169	0.273	0.023
13	stabilized poly(90% biscyanopropyl/10%cyanopropylphenyl siloxane)	8.441	7.570	0.121	1.115	0.016
14	poly(80% biscyanopropyl/20% cyanopropylphenyl siloxane	7.886	7.580	0.119	1.040	0.016
15	poly(biscyanopropyl siloxane)	8.996	7.640	0.123	1.177	0.016
16	Poly(3,3,3-trifluoropropylmethylsiloxane)	1.114	7.040	0.177	0.158	0.025
17	β-DEX 120 (20% permethylated β-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65%dimethylsiloxane)	0.992	7.530	0.208	0.132	0.028
18	β-DEX 110 (10% permethylated β-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/ 65%dimethylsiloxane)	1.114	7.590	0.195	0.147	0.026
19	20% permethylated gamma-cyclodextrin in SPB-35 poly(35% diphenyl/65% dimethylsiloxane)	2.110	7.560	0.229	0.279	0.030
20	Silyl[(6-O-tert-butyldimethyl)-2,3,-di-O-acetyl)-β-cyclodextrin	2.900	7.670	0.492	0.378	0.064
21	Terpinen-4-ol	1.510	6.460	0.168	0.234	0.026
22	Atrazin	11.765	6.530	0.347	1.802	0.053
23	Propazin	12.250	6.330	0.337	1.935	0.053
24	Simazin	15.210	6.730	0.437	2.260	0.065
25	S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamate	5.840	6.590	0.139	0.886	0.021
26	Vernam	5.850	6.630	0.134	0.882	0.020
27	Molinate	12.532	7.040	0.141	1.780	0.020
28	Trifluralin	5.290	7.210	0.361	0.734	0.050
29	Artemisinin	6.605	6.790	0.284	0.973	0.042

30	Hexazinone	2.830	6.700	0.303	0.422	0.045
31	Oxadiazon	7.290	6.810	0.372	1.070	0.055
32	Phenmedipham	2.465	7.440	0.235	0.331	0.032
33	Endosulfan	6.200	7.470	0.471	0.830	0.063
34	4,4'-Dichloroazoxybenzene	3.842	8.910	0.406	0.431	0.046
35	Dieldrin	2.161	7.370	0.402	0.293	0.055
36	Heptachlor epoxide	9.425	7.410	0.383	1.272	0.052
37	Endrin aldehyde	5.290	7.180	0.426	0.737	0.059
38	Endosulfan sulfate	6.503	7.560	0.467	0.860	0.062
39	1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	1.904	8.490	0.387	0.224	0.046
40	1,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	0.194	8.490	0.387	0.023	0.046
41	1,2,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-dioxin	0.865	8.490	0.387	0.102	0.046
42	Cholesterol	3.610	6.700	0.119	0.539	0.018
43	Brassicasterol	2.268	6.790	0.124	0.334	0.018
44	Campesterol	1.742	6.620	0.124	0.263	0.019
45	trimethoxy(propyl)silane	1.346	7.090	0.474	0.190	0.067
46	Propyl(propoxy)silane	1.277	7.560	0.158	0.169	0.021
47	Dodecafluoroheptylpropyltrimethoxysilane	2.560	6.950	0.508	0.368	0.073
48	Triethoxy(perfluorophenyl)silane	3.240	7.420	0.388	0.437	0.052
49	Triethoxy(p-tolyl)silane	2.372	7.430	0.373	0.319	0.050
50	Triethoxy(propyl)silane	2.789	7.100	0.406	0.393	0.057
51	(2R,3R)-3-((R)-1-((tert-Butyldimethylsi-lyl)oxy)ethyl)-4-oxoazetidin-2-yl acetate	6.760	7.300	0.359	0.926	0.049
52	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	3.386	7.580	0.268	0.447	0.035
53	tert-Butyl 3-(((tert-butyldimethylsilyl)oxy)me-thyl)-4-oxopiperidine-1-carboxylate	3.154	7.410	0.259	0.426	0.035

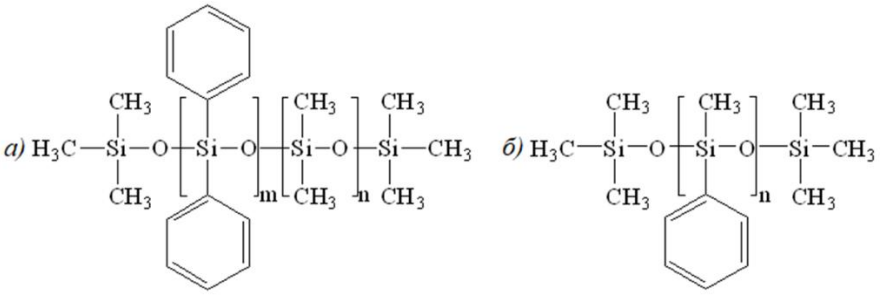

Рис. 1. Структурные формулы НФ *а)* poly(50%diphenyl/50%dimethylsiloxane) и *б)* poly(50% phenyl/50%methylsiloxane)
Fig. 1. Structural components: a) poly(50%diphenyl/50%dimethylsiloxane) and b) poly(50% phenyl/50%methylsiloxane)

Интересен случай НФ №№ 7 и 8 – poly(50%diphenyl/50%dimethylsiloxane) и poly(50%phenyl/50%methylsiloxane), структуры которых приведены на рисунке 1.

В случае фазы № 7 (рис. 1*а)*) необходимо учитывать, что полимер в своем составе имеет 2 типа мономерных звеньев – дифенилсилоксан и диметилсилоксан, $m = n = 50\%$. КДМ для смешанной фазы рассчитывается по формуле (8): $\mu^2_{НФ} = 1.01$ Д^2.

В случае же фазы № 8 (см. рис. 1*б)*), содержащей n одинаковых мономерных звеньев расчет выполняется по формуле (7):

$\mu^2 = 0.53(1 + a) = 0.53(1 + 0.5) = 0.795$Д^2, $a = 0.5$.

НФ с группами цианопропила. 100% CyanopropylPolysiloxane имеет структурную формулу $(H_3C)_3\mathrm{Si} - O - [\mathrm{Si}((\mathrm{CH}_2)_3\mathrm{CN})_2]_n - \mathrm{Si}(\mathrm{CH}_3)_3$. В пренебрежении концевыми группами по формуле (3) получим $\mu^2 = (1 - 1) \cdot 0.53 + 1 \cdot 6.1 = 6.1$ Д^2.

НФ с группами циклодекстрина. Фаза permethylated β-cyclodextrin имеет КДМ $\mu^2 \approx 2.09$ Д^2.

Смешанная фаза β-DEX 120 (20% permethylated β-cyclodextrin in SPB-35 poly(35%diphenyl/65%dimethylsiloxane). Для poly(35%diphenyl/65%dimethylsiloxane) величина КДМ по формуле (8) для доли дифенильных групп 0.35 равна 0.87 Д^2, а КДМ смешанной фазы будет равен $\mu^2 = 0.8 \cdot 0.87 + 0.2 \cdot 2.09 = 1.11$Д^2.

Дипольный момент малых молекул и молекул аналитов. КДМ небольших молекул, к которым относятся и молекулы аналитов, оцениваем по справочным данным, например, по [31-35]. Могут рассматриваться дипольные моменты целых молекул, дипольные моменты ХМФ и дипольные моменты близких по структуре соединений [15, 17].

Изомеры тетрахлородибензо-п-диоксина. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-dioxin – на первый взгляд молекула симметричная и не имеет дипольного момента. Согласно [36] незамещенный дибензодиоксин имеет ДМ 0.64 Д (КМР), что может говорить о наличии дипольного момента у хлорзамещенного дибензодиоксина. Авторами [37] рассчитаны ДМ для 2378-TCDD $|\mu| = 0$, 1378-TCDD $|\mu| = 0.44$, 1278- TCDD $|\mu| = 0.93$, 1234-TCDD $|\mu| = 1.38$, т.е. величина ДМ сильно зависит от положения атомов хлора относительно дибензодиоксина; при таких различиях в величине ДМ проблем в разделении изомеров хлорзамещенных дибензодиоксинов не возникает.

Более простая молекула terpinen-4-ol имеет согласно [38] ДМ $|\mu| = 1.23$, однако авторы указывают, что ДМ может незначительно меняться в зависимости от конформации молекулы.

Таким образом, определение ДМ для малых молекул не представляет сложности, для большинства их них величину ДМ можно получить из справочных данных.

Аналогично гидрофильности [21] значение полярности (2) получаем, разделив значение μ^2 на обобщенный заряд молекулы. Результаты расчета величины ДМ и параметра полярности для НФ и аналитов различных классов представлены в таблице 1, в которой также представлены рассчитанные ранее [20-21] величины обобщенных зарядов, параметров Н-связи и гидрофильности для тех же соединений.

Карта селективности. Диаграмма в координатах полярность-гидрофильность – карта селективности – позволяет быстро и наглядно классифицировать неподвижные фазы и аналиты. Карта селективности является удобным инструментом для выбора наиболее селективной НФ, для этого используется эмпирический принцип подобия свойств [18-19]. Отметим, что карта селективности не требует проведения специальных экспериментов для определения полярности и гидрофильности НФ – структурные формулы большинства фаз известны, а параметры колонок с неизвестной НФ легко рассчитываются по обратной задаче с помощью паспортных данных самих, которые представлены индексами Ковача [12-13]. Метод ТПХ подтвердил свою внутреннюю непротиворечивость [15], поэтому на карту селективности могут быть нанесены параметры полярности и гидрофильности, рассчитанные обоими способами.

На рисунке 2 представлена карта селективности НФ и аналитов [20-21].

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 272-283.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 272-283.

ISSN 1680-0613

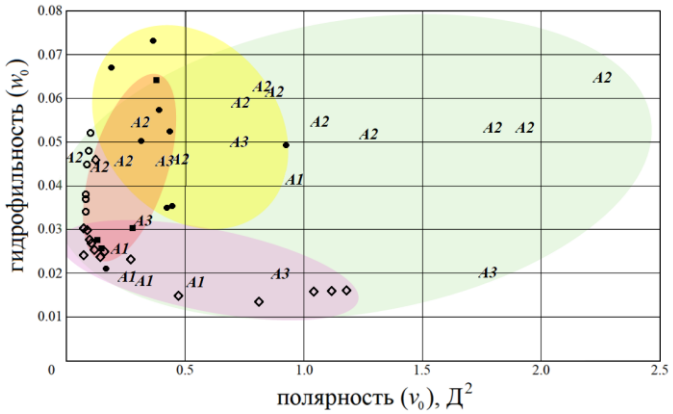

Рис. 2. Карта селективности веществ, представленных в таблице 1. Обозначения: ◊ – НФ на основе ПСО (№№2-16, фиолетовый цвет на карте), ■ – НФ на основе ЦД (№№17-20, красный цвет на карте), ● – жидкие фазы силанов (№№45-53, желтый цвет на карте), ○ – НФ на основе ПЭГ [15], *A1* – аналиты-гербициды, в составе которых содержатся ОН-группы (№№21, 29, 42-44), *A2* – аналиты-гербициды Cl- и NH-группы (№№22-24, 31, 33-41), *A3* – аналиты-гербициды, содержащие N-,S- и F-группы (№№25-28, 30, 32); все аналиты-гербициды (*A1*, *A2* и *A3*) выделены на карте селективности в светло-зеленую область.

Fig. 2. Selectivity map of the substances shown in Table 1. Designations: ◊ – NF based on PSO (No.2-16, purple on the map), ■ – NF based on CD (No.17-20, red on the map), ● – liquid phases of silanes (No.45-53, yellow on the map), O – NF based on PEG [15], A1 –analytes-herbicides containing OH groups (№№21, 29, 42-44), A2 – analytes-herbicides of Cl- and NH-groups (№№22-24, 31, 33-41), A3 – Analytes are herbicides containing N-, S-, and F-groups (№№25-28, 30, 32); All herbicide analytes (A1, A2, and A3) are highlighted in a light green area on the selectivity map.

Карта селективности применяется для выбора наиболее селективной НФ – с помощью принципа подобия свойств. Рассчитав параметры полярности и гидрофильности целевых аналитов по их структурной формуле и нанеся их на карту селективности НФ, необходимо выбрать ту фазу, координаты которой максимально близки к координатам аналитов [18-19].

Для бо́льшей части молекул, представленных в таблице 1, параметры μ^2 и v_0 являются прогнозом, для фаз на основе ПСО (№№ 2-15) рассчитанные величины согласуются с результатами экспериментального расчета параметра полярности по обратной задаче со средней точностью 15% [12-13].

Заключение

Представленный в серии статей способ априорного расчета параметров классификации неподвижных фаз для газовой хроматографии базируется на теоретическом подходе, включающем в себя описание как неполярных взаимодействий с помощью теории обобщенных зарядов, так и двух типов полярных взаимодействий: по модели водородных связей, существование которых лимитируется квантовомеханическими ограничениями, и по модели ориентационных и индукционных сил, зависящих от квадрата дипольного момента. Разработаны методики расчета параметров полярности и гидрофильности по данным о молекулярном строении веществ.

Дипольный момент, характеризующий поверхность жидкой неподвижной фазы для метода трехпараметрической характеристики, рассчитывается как сумма фонового дипольного момента и дипольного момента функциональных групп, с учетом мольной доли функциональных групп в структуре фазы. В качестве элемента поверхности фазы, на котором происходит взаимодействие ее с аналитом,

рассматривается «характерный молекулярный фрагмент» - участок неподвижной фазы, ограниченный полусферой экранирования, центром которого является электроотрицательный атом. Метод трехпараметрической характеристики неподвижных фаз, развиваемый авторами, использует приведенную энергию межмолекулярного взаимодействия, полученную путем деления равновесной величины энергии на вклад в нее дисперсионных сил. В этом методе дипольные моменты отвечают за так называемую характеристику *полярности* фазы, равную отношению квадрата ее дипольного момента (определение которого рассмотрено в настоящей статье) к обобщенному заряду (описанному в первой статье цикла). Приведены результаты расчета параметров полярности и гидрофильности для некоторых веществ, в том числе применяемых в качестве хроматографических неподвижных фаз. Характеристики, полученные путем теоретического расчета по структурной формуле, позволили построить карту селективности неподвижных фаз.

Полученные в результате априорного расчета характеристики фаз удовлетворительно согласуются с величинами этих характеристик, найденными ранее из экспериментальных данных по индексам удерживания, тем самым подтверждая правильность методики построения карты селективности 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. Zaitceva E.A. Obzor metodov klassifikatsii nepodvizhnykh faz v gazovoi khromatografii, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020, 20(2): 175-196. (In Russ.)

2. Juvancz Z., Cserhaiti T., Markides K. E., Bradshaw J. S., Lee M. L., Characterization of some new polysiloxane stationary phases by principal component analysis, *Chromatographia*, 1994; 38: 227-231.

3. Zaitceva E.A. Metod opisaniya selektivnosti zhidkikh nepodvizhnykh faz v analiticheskoi khromatografii polyarnykh organicheskikh soedinenii i ikh izomerov, Diss. kand. khim. nauk. GEOKhI RAN, Moskva, 2021, p. 123. http://www.geokhi.ru/Thesis/2021/Кандидатские/Зайцева/Диссертация_Зайцева_EA.pdf

4. Dolgonosov A.M. Model' elektronnogo gaza i teoriya obobshchennykh zaryadov dlya opisaniya mezhatomnykh sil i adsorbtsii. M.: Knizhnyi dom LIBROKOM, 2009. 176 p. (In Russ.)

5. Dolgonosov A.M. Teoriya obobshchennykh zaryadov dlya mezhatomnykh vzaimodeistvii, *Zhurn. fiz.khimii*, 2001; 75(10): 1813-1820. (In Russ.)

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

7. Keesom W.H. Die van der Waalsschen Kohasionskrafte, *Physikalische Zeitschrift,* 1921; 22: 129-141.

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

9. Falkenhagen H. Kohsion und zustandsgleichung bei dipolgasen, *Physikalische Zeitschrift*, 1922; 23: 87-95. (In Russ.)

10. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoi fazy v gazovoi khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii. I. Sluchai otsutstviya vodorodnykh svyazei, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2014; 14: 578-590. (In Russ.)

11. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoi fazy v gazovoi khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii. II. Sluchai vodorodnykh svyazei, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15: 321-320.

12. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Teoreticheskaya otsenka kharakteristik selektivnosti

gazokhromatograficheskikh nepodvizhnykh faz, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2018; 18: 676-689. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/594 (In Russ.)

13. Zaitceva E.A., Dolgonosov A.M. Trekhparametricheskaya model' mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii kak osnova dlya klassifikatsii i vybora nepodvizhnykh faz dlya gazovoi khromatografii, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2019, 19: 525-541. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1167 (In Russ.)

14. Dolgonosov A.M. Polyarnost' i gidrofil'nost' — fundamental'nye nezavisimye kharakteristiki khromatograficheskikh nepodvizhnykh faz, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2015; 15: 312-320. (In Russ.)

15. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Model' mezhmolekulyarnogo vzaimodeistviya s obrazovaniem vodorodnoi svyazi i ee primenenie dlya kharakteristiki selektivnosti khromatograficheskikh faz na primere polietilenglikolei, *Zhurn.strukt.khimii*, 2020; 61: 1300-1311. https://doi.org/10.26902/JSC_id60676 (In Russ.)

16. Dolgonosov A.M., Zaitceva E.A. Factors determining the selectivity of stationary phases for geometric isomers of fatty acids in gas–liquid chromatographic analysis, *Zhurn.analit.khimii*, 2020; 75(12): 1599-1607. (In Russ.)

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

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

19. 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, *Zhurn. analit. khimii*, 2022; 77(7): 898-906. (In Russ.)

20. 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, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(2): 209-226. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12126 (In Russ.)

21. 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, *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(6): 896-910. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12567 (In Russ.)

22. Bokach N.A., Bolotin D.S., Boyarskii V.P., Kinzhalov M.A., Tolstoi P.M., Chulkova T.G. Spravochnye tablitsy po teoreticheskim osnovam organicheskoi khimii i metallorganicheskoi khimii perekhodnykh elementov: uchebnoe posobie; SPb.: Izd-vo VVM, 2020. 58 p.

23. Litvyak V.V., Usachev I.S. Skrining khimicheskikh soedinenii, prigodnykh dlya funktsionalizatsii poliolefinov, Nauchnye trudy KubGTU, 2020, №6, s. 36-65.

24. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. M., Mir, OOO «Izdatel'stvo AST», 2003, 683 p. (In Russ.)

25. Mark J. E., Flory P. J. Configuration of the Poly-(dimethylsiloxane) Chain. I. The Temperature Coefficient of the Unperturbed Extension, *J. Am. chem. Soc.*, 1964; 86: 138.

26. Crescenzi V. and Flory P. J. Configuration of the Poly-(dimethylsiloxane) Chain. II. Unperturbed Dimensions and Specific Solvent Effects, *J. Am. chem. Soc*., 1964; 86: 141.

27. Flory P. J., Crescenzi V. and Mark J. E. Configuration of the Poly-(dimethylsiloxane) Chain. III. Correlation of Theory and Experiment, *J. Am. chem. Soc*., 1964; 86: 146.

28. Stepanova T.P., Merkur'eva A.A., Asinovskaya D.N. Dipol'nyi moment i vnutrennee vrashchenie v lineinom poliefire s silarenovoi svyaz'yu, *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya A*, 1996; 38(12): 1961-1965. (In Russ.)

29. Voronkov M.G., Yuzhelev'skii Yu.A., and Mileshkevich V.P. The Siloxane Bond and Its Influence on the Structure and Physical Properties of Organosilicon Compounds, *Russian Chemical Reviews*, 1975; 44(4): 355-372.

30.Dean, J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, St. Louis, San Francisco, 1999.

31.McClellan A. L. Dipole Moments: Tables of Experimental Dipole Moments. Freeman, San Francisco, Calif., 1963: 713.

32.Haynes, W.M. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics (97th ed.). CRC Press, 2017, 2670 p. https://doi.org/10.1201/9781315380476

33.Minkin V.I., Osipov O.A., Zhdanov Yu.A. Dipol'nye momenty v organicheskoi khimii. L. : Khimiya. Leningr. otd-nie, 1968. 246 p. (In Russ.)

34.Spravochnik khimika. Pod red. B. P. Nikol'skogo, L: Khimiya, 1971.Toshihiro Fujii, Kenji Tanaka, Hiroaki Tokiwa and Yuko Soma. Structure, Energy, Vibrational Frequencies, and Potential Energy Curve of 2,3,7,8-Tetrachlorinated Dibenzo-p-dioxin: Ab Initio MO Studies, *J. Phys. Chem*., 1996; 100: 4810-4814.

35.Byung Jin Mhin, Jung Eun Lee, and Wonyong Choi. Understanding the Congener-Specific Toxicity in Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: Chlorination Pattern and Molecular Quadrupole Moment, *J. Am. Chem. Soc*., 2002; 9: 124.

36.Hodel J., Burke M. and Hill A. 'Influence of distillation parameters on the extraction of Juniperus communis L. in vapour infused gin, *Journal of the Institute of Brewing*, 2020; 126(2): 184-193. https://doi.org/10.1002/jib.607

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

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

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

Статья поступила в редакцию 29.12.2025; одобрена после рецензирования 03.02.2026; принята к публикации 18.02.2026.
The article was submitted 29.12.2025; approved after reviewing 03.02.2026; accepted for publication 18.02.2026.