

*Е. А. Зайцева, А. М. Долгонос*

## Достаточно ли определения полярности для характеристики неподвижных фаз в газовой хроматографии?

*Предлагается теоретическое описание межмолекулярных взаимодействий в системе сорбент-сорбент, распространенное на явления в газовой хроматографии. С его помощью 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*

### Об авторах

**Зайцева Елена Александровна** — магистрант 1-го года обучения кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна»; инженер-исследователь, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН.

**Долгонос Анатолий Михайлович** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

В настоящее время существует огромное количество жидких неподвижных фаз (НФ) для газовой хроматографии, в том числе одинаковых по селективности, но по-разному зашифрованных производителями. Газохроматографический анализ часто требует выбора фаз, имеющих различную селективность. Известны традиционные эмпирические методики характеристики фаз, описанные, например, в [5]. Пятимерная схема Роршнайдера [6; 9—10] (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, т. к. пространство параметров Роршнайдера имеет меньшую размерность, а принимающиеся независимыми характеристики эталонных веществ суммируют вклады разных видов энергии и поэтому не могут служить ортами системы координат. Другие методы используют одномерную схему гидрофобно-гидрофильного баланса, где неподвижные фазы (НФ) имеют один оценочный

параметр, чего явно недостаточно из-за сложной природы межмолекулярных взаимодействий. В этой связи у НФ с разной селективностью параметры гидрофобно-гидрофильного баланса могут совпадать. Такие схемы не имеют никакой предсказательной способности и не могут быть применены к различным экспериментам одинаково (при изменении какого-либо параметра системы — длины колонки, температуры — проводится новый эксперимент с эталонами). Однако ввиду отсутствия альтернативных вариантов эти методы — и некоторые другие, схожие по принципу характеристики, — широко используются для оценки селективности фаз.

Целью данной работы является использование теоретических представлений о межмолекулярном взаимодействии для разработки нового метода характеристики селективности хроматографических фаз.

### Теоретическая часть

Сведения из теории обобщенных зарядов.

Обобщенные заряды (OЗ) — это характеристики молекул, которым пропорциональна энергия межмолекулярного взаимодействия [1; 3]:

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

где  $Q_j, Q_{j'}$  — обобщенные заряды молекул  $j$  и  $j'$ ;  $u_b(r)$  — функция межмолекулярного расстояния.

Носителями обобщенных зарядов, или объектами поля обобщенных зарядов, являются жесткие фрагменты молекул; эпитет «жесткий» относится к структуре, объединяющей объекты по принципу обобществления их электронов. Жесткими фрагментами являются, например, атомы.

ОЗ рассчитывается по формуле:

$$Q = V^{3/4}, \quad (2)$$

где  $V$  — электронный объем жесткого фрагмента.

Электронный объем — это число вида:

$$V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2}, \quad (3)$$

где  $N_\sigma, N_\pi$  — числа  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов жесткого фрагмента. Для подавляющего числа случаев можно считать, что электронный объем образован валентными электронами жесткого фрагмента, поэтому  $N_\sigma, N_\pi$  — числа  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, участвующих в ковалентных связях атомов фрагмента, за исключением экранированных, т. е. не попавших в радиус взаимодействия жестких фрагментов.

Таким образом, электронный объем жесткого фрагмента вычисляется по формуле (3) как сумма элементарных электронных объемов неэкранированных электронов, а обобщенный заряд молекулы равен сумме ОЗ нежестко связанных фрагментов, вычисляемый по формуле (2) (в отсутствие нежестких связей вся молекула является жесткой и рассчитывается как жесткий фрагмент) [1].

### Метод характеристики селективности НФ по полярности и гидрофильности

С помощью теории обобщенных зарядов было показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия в общем случае содержит три независимых члена: первый — это характеристика неполярной энергии, определяемая обобщенными зарядами; второй — базирующаяся на известных теориях ориентационного и индукционного взаимодействий характеристика полярной силы, связанная с наличием дипольных моментов хотя бы у одного из взаимодействующих

объектов; третий — квантово-химическая оценка энергии водородной связи [2]. Условием взаимовлияния трех компонент энергии является их зависимость от равновесного расстояния, соответствующего минимуму полной энергии.

В работе [3] предлагается метод характеристики НФ по полярности, который заключается в теоретическом описании межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент.

Мерой полярности НФ является отношение квадрата ее дипольного момента на обобщенный заряд [2; 4], проще говоря — отношение полярных сил к неполярным. Эта величина выводится из общего выражения для энергии адсорбции  $U_{m,sp}$  молекулы “ $m$ ” (с обобщенным зарядом  $Q_m$  и дипольным моментом  $\mu_m$ ) на НФ “ $sp$ ” (со стандартной энергией  $U_0$  и дипольным моментом  $\mu_{sp}$ ) с образованием  $n_H$  водородных связей [2]:

$$U_{m,sp}(r) = [U_0(Q_m f(r) + 2c_1 \mu_m^2) - \frac{aa_0^3}{r_b^6 \lambda^3} \mu_{sp}^2 (Q_m + c_2 \mu_m^2)] \times \left( \frac{r_b}{r} \right)^6 - \frac{6n_H}{c_3} \left( \frac{r_b}{r} \right)^2 \quad (4)$$

Минимизация энергии (4) по расстоянию  $r$  приводит к соотношениям:

$$u \approx A^2 + BA^{1/3}, \quad (5)$$

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

где введены обозначения

$$A = 1 + c_1(v + v_0 + c_2 v_0 v), \quad B = 131.3 w_0 / Q_m, \quad (7)$$

$$u = \frac{U_{\min}}{U_0 Q_m} \quad (8)$$

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

$$v = \frac{\mu_m^2}{Q_m}; \quad v_0 = \frac{\mu_{sp}^2}{Q_{sp}}; \quad w_0 = \frac{n_H}{Q_{sp}} \quad (9)$$

Для величины обобщенного заряда адсорбента здесь применена связь с его стандартной энергией [2]:

$$Q_{sp} = -21.88c_3U_0 \quad (10)$$

Коэффициенты имеют следующие теоретические значения:

$$c_1 = \frac{0.9676}{e^2 a_0^2 \lambda^3}, \quad c_2 = \frac{0.1347}{a_0^3 \lambda^3 k_B T},$$

$$c_3 = \frac{32r_b^2}{a_0 e^2} = \frac{1354a_0}{e^2}, \quad (11)$$

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

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

$$v_{0i} = \frac{\sqrt{u_i} - 1 - c_1 v_i}{c_1 (1 + c_2 v_i)}, \quad (12)$$

$$w_{0i} \approx 0.01523c_1 u_i^{1/3} Q_i (1 + c_2 v_i)(v_{0i} - v_0), \quad (13)$$

где  $i$  — индекс молекул.

Параметр гидрофильности  $w_0$  был выведен дополнительно для более подробного описания НФ. Эта величина представляет собой отношение вероятности образования Н-связи между молекулой и НФ к обобщенному заряду НФ. Следует отметить, что вероятность образования Н-связи,  $\overline{n_H}$ , определяющая гидрофильность фазы, должна быть

представлена как произведение вероятности для молекулы  $n_{Hm}$  (в общем случае не равная 1) и для НФ  $n_{Hsp}$ :

$$n_H = n_{Hm} \cdot N_{Hsp} \quad (14)$$

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

### Экспериментальная часть

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

1. Рассчитать  $v_{0i}, v_0$ , по формулам (12, 13); в первоначальном расчете учитываются все молекулы — вне зависимости от того, образуют ли они Н-связи или нет.

2. Рассчитать  $w_{0i}$ , по формуле (13); разделить ось  $w_{0i}$  на равные отрезки и подсчитать число точек на каждом отрезке. По этим данным строится гистограмма [2].

3. Если максимум распределения на гистограмме единственный и центрирован на нуле, то процедура завершается с результатом по полярности фазы  $v_0$ , полученным по п. 1, и по гидрофильности:  $w_0 = 0$ .

4. Если распределение на гистограмме 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  $M_1$ .

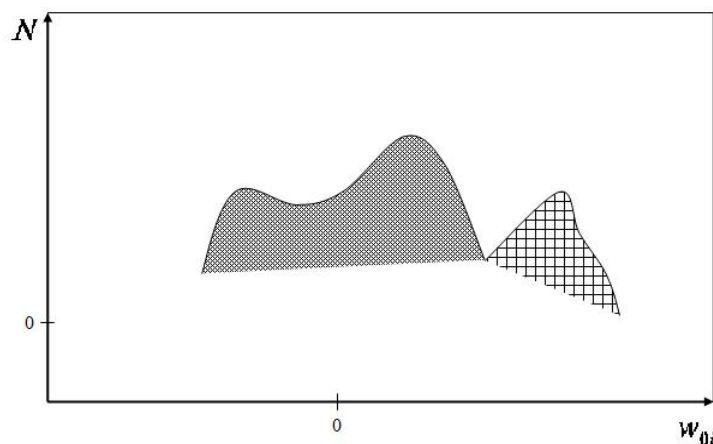


Рис. 1. Распределение значений  $w_{0i}$  для группы молекул, содержащей два множества молекул (разная штриховка). Левый участок распределения соответствует молекулам из множества  $M_0$ , не образующим водородную связь, а правый — молекулам из множества  $M_1$ , образующим Н-связь [2]

5. Заново рассчитать значение полярности фазы  $v_0$  (12) по молекулам из множества  $M_0$ .

6. Рассчитать гидрофильность фазы  $w_0$  (13) по молекулам из множества  $M_1$ .

7. С учетом выражения (14) пересчитать значения гидрофильности. Для этого необходимо найти значение вероятности образования Н-связи неподвижной фазой  $n_{Hsp}$  по молекулам, образующим димеры — самым удачным примером таких веществ, образующих Н-связи, являются спирты с малым углеводородным радикалом (метанол, этанол). Чтобы получить коэффициент, который бы снял ограничение на выбор класса молекул, необходимо разделить гидрофильность произвольной молекулы на среднюю гидрофильность по спиртам:

$$k = \frac{w_{0i}}{w_0(\text{alcohol})}. \text{ Далее } w_{0i} \text{ делится на этот}$$

коэффициент и получается исправленное значение гидрофильности, которое для всех молекул одинаково, т. е. гидрофильность

представляется в виде выражения  $w_0 = \frac{n_{Hsp}}{Q_{sp}}$ ,

которое характеризует исключительно саму НФ.

Построить карту характеристик НФ в координатах «полярность— гидрофильность» ( $v_0 - w_0$ ) (рис. 2).

В таблице представлены рассчитанные теоретически значения полярности и гидрофильности фаз. Экспериментальные данные по индексам Ковача взяты из [7; 8].

#### Характеристики полярности и гидрофильности НФ

Неподвижная фаза	$v_0 \cdot 10^2$	$w_0 \cdot 10^2$
Сквалан	0.6	1.3
Carbowax 6000	11.0	3.2
Carbowax 4000	12.2	3.1
Carbowax 1540	12.4	3.4
Carbowax 20M	12.5	3.0
Carbowax 1000	12.7	2.5
Carbowax 600	13.2	3.6
Carbowax 400	14.0	3.9
Carbowax 300	14.4	3.1
SE-30	5.0	0.5
OV-7	9.6	0.1
DC-710	12.0	0.7
OV-25	16.0	0.9
XE-60	20.0	0.8
OV-225	21.0	0.9
Silar-5CP	26.0	1.2

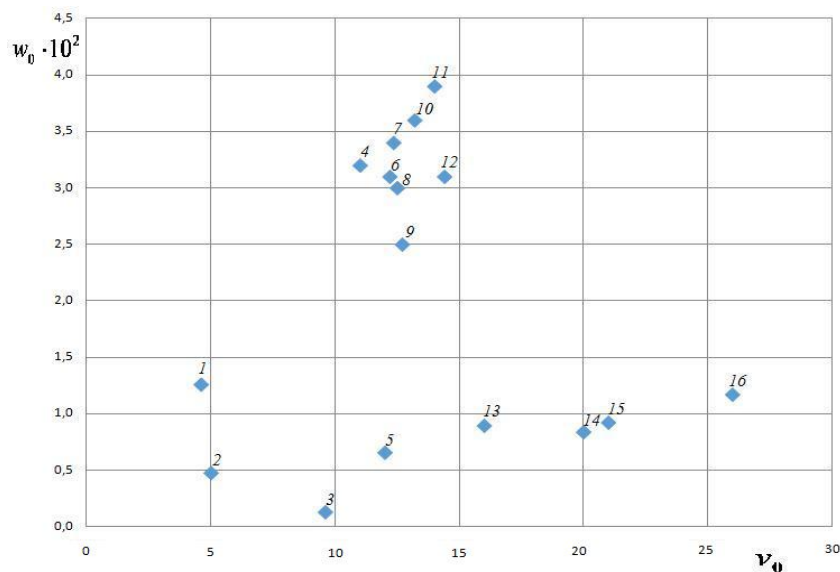


Рис. 2. Карта селективности хроматографических фаз. Фазы представлены в порядке увеличения полярности  $\nu_0$ : 1 — Сквалан; 2 — SE-30; 3 — OV-7; 4 — Carbowax 6000; 5 — DC-710; 6 — Carbowax 4000; 7 — Carbowax 1540; 8 — Carbowax 20M; 9 — Carbowax 1000; 10 — Carbowax 600; 11 — Carbowax 400; 12 — Carbowax 300; 13 — OV-25; 14 — XE-60; 15 — OV-225; 16 — Silar-5CP

Стоит отметить, что считающийся абсолютно неполярной НФ Сквалан имеет некоторую полярность и гидрофильность. Это может быть объяснено не полным удалением детергента, который использовался для нанесения НФ на внутреннюю гидрофильную поверхность капиллярной колонки.

Фазы, зашифрованные как Carbowax X (полиэтиленгликолевые фазы, где X — индекс, соответствующий количеству заместителей в полиэтиленгликоле (ПЭГ)), — имеют достаточно близкие значения полярности, образуя ярко выраженную группу на карте (рис. 2, № 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), фазы с индексами 1540, 20M, а также 4000 и 1000 практически равны по полярности, что подтверждает необходимость использования двух параметров для характеристики селективности НФ. Принято считать фазы Carbowax X сильно полярными [6], однако на рис. 2 видно, что они имеют среднюю полярность с высоким значением гидрофильности; это объясняется тем, что вклад энергии Н-связи в других методиках приписывают к полярному взаимодействию, завышая его значение, здесь же мы раскладываем энергию межмолекулярного взаимодействия на два компонента, выделяя способность образования Н-связи.

Остальные фазы, за исключением Сквалана, полисилоксановые (ПСО) с различными заместителями (№ 2, 3, 5, 13, 14,

15, 16) имеют близкую гидрофильность, но сильно различаются по полярности, так что их тоже можно выделить в группу. Заметим, что с увеличением числа заместителей и их полярности в ПСО растет и полярность ПСО-фаз: меньшая полярность у НФ с метильными заместителями (SE-30, № 2), далее идут фазы с метильными и фенильными заместителями — полярность увеличивается с увеличением процента фенильных радикалов, и, наконец, у самых полярных фаз заместителями являются цианоэтильный и цианопропильный заместители. Однако эти заместители практически не влияют на гидрофильность фазы, т. е. не увеличивают ее, в отличие от ПЭГ-фаз.

Фаза № 16, Silar-5CP, имеет полярность выше, чем у ПЭГ-фаз (Carbowax X), хотя по методике Роршнайдера относится к классу среднеполярных фаз [6], что объясняется несовершенством методики. Роршнайдер выделяет пять различных типов взаимодействий у пяти эталонов, приписывая каждому эталону свой тип энергии взаимодействия и векторно перемножая их, тем самым получая коэффициенты полярности. В природе веществ с «чистым» видом межмолекулярного взаимодействия не существует, поэтому коэффициенты Роршнайдера — пять коэффициентов по каждому из эталонов для одной фазы — имеют завышенное значение, перемножаются вклады

одинаковых энергий межмолекулярных взаимодействий. Это и приводит к различиям в классификации по Роршнайдеру и предлагаемому в работах [2; 4] методу.

### Выводы

Развиваемый подход для описания газохроматографических НФ опирается на фундаментальное описание межмолекулярных взаимодействий, и лишен недостатков, присущих традиционным методам (таких как специальные эталоны адсорбатов, математически некорректные процедуры).

Были выведены два параметра, названные «полярностью» и «гидрофильностью», для описания, соответственно, полярной силы и водородной связи [2; 4]. Параметр полярности представляет собой отношение квадрата дипольного момента к обобщенному заряду, а параметр гидрофильности — отношение вероятности образования водородной связи к обобщенному заряду. Эти характеристики отвечают за разные виды взаимодействий и поэтому независимы.

Полученные экспериментальные данные подтверждают независимость этих параметров. Также становится очевидно, что использование только одной характеристики — по полярности — недостаточно, т. к. она не описывает все межмолекулярные взаимодействия, а точнее Н-связь, которая сильно влияет на удерживание в газовой хроматографии. Поэтому необходимо введение дополнительной характеристики, которая описывала бы Н-связь — вероятность образования неподвижной фазой Н-связи.

Предлагаемая методика позволяет более подробно классифицировать НФ с помощью так называемой карты селективности. Такой метод точнее учитывает природу НФ и экономичен в использовании экспериментальных данных — для расчета характеристики НФ достаточно данных по двум молекулам из разных областей полярности и гидрофильности, а эмпирические данные в форме индексов Ковача могут быть получе-

ны из любых, не обязательно специальных экспериментов.

### Библиографический список

1. Долгоносков, А. М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции / А.М. Долгоносков. — Москва : ЛИБРОКОМ, 2009. — С. 82—84.
2. Долгоносков, А. М. Полярность и гидрофильность — фундаментальные независимые характеристики хроматографических неподвижных фаз // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2015. — Т. 5, вып. 3. — С. 312—320.
3. Долгоносков, А. М. Теория обобщенных зарядов для межатомных взаимодействий // Журн. физ. химии. — 2001. — Т. 75, № 10. — С. 1813—1820.
4. Долгоносков А.М., Зайцева Е.А. // Сорбционные и хроматогр. процессы. — 2014. — Т. 4, вып. 4. — С. 578—590.
5. Долгоносков, А. М. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования / А.М. Долгоносков [и др.] : ГЕОХИ РАН. — Воронеж : Воронежский ГАСУ, 2013. — 400 с.
6. Схунмакерс, П. Оптимизация селективности в хроматографии / П. Схунмакерс : пер. с англ. под ред. В.А. Даванкова. — Москва : Мир, 1989. — 399 с.
7. Chunhui Lu. Quantitative structure-retention relationship study of the gas chromatographic retention indices of saturated esters on different stationary phases using novel topological indices / Chunhui Lu, Weimin Guo, Chunsheng Yin // *Analytica Chimica Acta*. — 2006. — V. 561. — P. 96—102.
8. Gas Chromatographic Retention Data. McReynolds W.O. Preston. Technical Abstracts Co., Niles, Ill., 1966. — P. 335.
9. McReynolds, W. O. Characterization of some liquid phases // *Journal of chromatography*. — 1970. — V. 8. — P. 685—691.
10. Rohrschneider, L. Die vorausberechnung von gaschromatographischen retentionszeiten aus statistisch ermittelten «polaritäten» // *Journal of chromatography*. — 1965. — V. 17.