

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.270 : 543.422

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ СВЯЗЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ  
УДЕРЖИВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ МАГНИТНОГО  
РЕЗОНАНСА ЯДЕР  $^{13}\text{C}$  СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ  $\sigma$ - И  $\pi$ -СВЯЗИ

© 2019 г. А. К. Жохов<sup>а,\*</sup>, А. М. Апаркин<sup>а</sup>, С. А. Дымнич<sup>а</sup>, Р. В. Клещенко<sup>а</sup>, С. В. Ковалева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение “33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт” Министерства обороны Российской Федерации, Вольск-18, Россия

\*e-mail: may.50@mail.ru

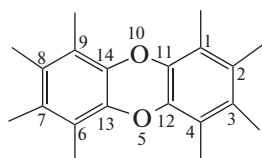
Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

На основании теорий обобщенных зарядов и химических сдвигов тяжелых ядер установлено, что определяющим вкладом в корреляционную связь газохроматографических индексов удерживания и химических сдвигов магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  является распределение  $p$ -электронов в атомах углерода взаимодействующих молекул. Полученные экспериментальные результаты на примере структурных изомеров, содержащих  $\sigma$ -,  $\pi$ -связи, а именно,  $O$ -алкилметилфторфосфонатов и хлорированных дибензо- $n$ -диоксинов подтверждают адекватность определения роли  $p$ -электронов атомов углерода в межмолекулярном взаимодействии.

*Ключевые слова:* газохроматографические индексы удерживания, теории обобщенных зарядов и химических сдвигов тяжелых ядер, структурные изомеры, химические сдвиги магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$ , межмолекулярные взаимодействия, корреляционная связь, статическая поляризуемость,  $p$ -электроны

DOI: 10.1134/S0044453719020377

В настоящее время известно большое количество работ [1–6], направленных на исследование газохроматографических индексов удерживания (ИУ) с позиции теории межмолекулярных взаимодействий (ММВ). В их число входят работы [1–3], в которых проводили исследования с использованием теории обобщенного заряда (ОЗ) молекул. В работе [7] на основе экспериментальных данных установлена корреляционная связь газохроматографических ИУ и химических сдвигов (ХС) магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  для соединений четырехкоординированного фосфора  $O$ -алкилметилфторфосфонатов (ОАМФФ). В работе [8] установлена корреляционная связь газохроматографических ИУ и ХС магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  для ароматических соединений – хлорированных дибензо- $n$ -диоксинов (ХДД). Ниже приведена структурная формула ХДД (числа – положение атомов хлора в молекуле):



Безусловно, исследование характера корреляционной связи ИУ и ММВ указанных выше соединений с применением магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  имеет практическое [9–13] и научное значение [14].

Поэтому целью данной работы являлось установление основной характеристики электронного строения молекул, определяющей корреляционную связь газохроматографических индексов удерживания и химических сдвигов магнитного резонанса ядер  $^{13}\text{C}$  структурных изомеров, содержащих  $\sigma$ -,  $\pi$ -связи, на примере,  $O$ -алкилметилфторфосфонатов и хлорированных дибензо- $n$ -диоксинов.

В работах [1, 2] описана связь межмолекулярных взаимодействий и газохроматографических характеристик. В частности, в работе [2] показана связь газохроматографических ИУ ( $R_i$ ) с параметрами межмолекулярных взаимодействий (ММВ), которые рассчитываются по следующему уравнению:

$$R_i = 100[n + \ln(K_1/K_n)/\ln(K_{n+1}/K_n)],$$

где  $K_1 < K_n < K_{n+1}$  – константы Генри;  $n$  – индекс  $n$ -алкана, содержащего  $n$  атомов углерода.

Расчет констант Генри описывается следующими уравнениями:

$$K_i = (A\rho_i \exp X_i)/(X_i)^{0.5},$$

$$X_i = -Q_i(U_0/RT + 0.5),$$

$$\rho_i = 0.5 + [(\pi/\alpha)^{0.5} Q^{0.5}]/2F_i,$$

где  $A$  – константа, пропорциональная ван-дер-ваальсовому размеру атомов адсорбента, равная  $10^{-3}$  мкм;  $R$  – газовая постоянная, 8.314 Дж/(К моль);  $T$  – абсолютная температура, К;  $U_0$  – потенциальная энергия стандартной системы, Дж;  $\alpha$  – степень однородности адсорбента, у.е;  $\rho_i$  – среднее равновесное расстояние молекулы от поверхности адсорбата, у.е.;  $F_i$  – стерический фактор;  $Q$  – обобщенный заряд молекулы, являющийся аддитивной величиной, определяемой количеством  $\sigma$ -,  $\pi$ -электронов [3]:

$$Q = (V - \pi_d(2)^{0.5})^{0.25} + (\pi_d(2)^{0.5})^{0.25}, \quad (1)$$

где  $\pi_d$  – половина числа мезомерных электронов,  $V$  – электронный объем молекулы.

В соответствии с рекомендациями работы [15] определен основной тип ММВ, характерный для газохроматографической системы: ОАМФФ, фенил(5%)метилполисилоксан [7], который является дисперсионным.

В работе [8], несмотря на то, что ХДД существенно отличаются по структуре от ОАМФФ, показано, что основным их ММВ в капиллярной колонке с фазой является дисперсионное. В работе [16] приводятся количественные оценки вкладов в ММВ, которые служат подтверждением, что в изучаемых системах дисперсионные взаимодействия являются основными.

Дисперсионный тип ММВ [17] определяется корреляцией движения электронов взаимодействующих молекул, в результате чего среднее расстояние между электронами этих молекул несколько увеличивается. Это приводит к уменьшению энергии их взаимодействия, т.е. к притяжению молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия ( $V_{\text{дисп}}$ ) для двух атомов или сферически симметричных молекул при  $2R < l$  ( $R$  – радиус молекулы,  $l$  – расстояние между центрами молекул) приближенно описывается формулой Лондона по нижеприведенному уравнению:

$$V_{\text{дисп}} = -3\alpha_A\alpha_B I_A I_B / 2(I_A + I_B)R^6,$$

где  $I_A, I_B$  – потенциалы ионизации молекул А и В, соответственно, Дж;  $\alpha_A, \alpha_B$  – статические поляризуемости молекул А и В, соответственно, ат. ед.;  $R$  – радиус молекулы, м.

Из этого уравнения видно, что значительную роль в дисперсионном взаимодействии играет статическая поляризуемость [18], которая определяется пространственным внутримолекуляр-

ным распределением зарядов [19, 20]. Так как ММВ указанных изомеров в капиллярной колонке с фазой носят дисперсионный характер, то можно полагать, что статическая поляризуемость вносит значительный вклад в эти взаимодействия.

В работах [21, 22] рассмотрено влияние величины электрического поля молекул на химический сдвиг ЯМР, анализ которого позволил определить функциональную зависимость между указанной характеристикой и статической поляризуемостью, описываемой следующим уравнением:

$$\delta = (1/\alpha_2)(qv_1 \langle m_2^2 \rangle) / [2(v_1 + v_2)],$$

где  $\langle m_2^2 \rangle$  – средний квадрат осциллирующего дипольного момента свободной молекулы вещества, дб;  $\alpha_2$  – статическая поляризуемость молекул вещества;  $v_1$  – частота поглощения растворителя, Гц;  $v_2$  – частота поглощения растворенного вещества, Гц;  $q$  – величина, являющаяся отношением дипольного момента и напряженности электрического поля, определяемая по уравнению:

$$q = [(2n_c^2 - 1)/(2n_c^2 + 2)](1/R^3),$$

где  $n_c$  – показатель преломления среды.

Существование связи между поляризуемостью и химическим сдвигом ЯМР следует также из того, что обе эти величины являются следствием зарядового распределения во взаимодействующих системах. Проведенные нами расчеты поляризуемости, в частности, для некоторых ХДД показывают, что увеличение количества атомов хлора в молекуле ХДД ведет к росту значения их поляризуемости. Так, при переходе от двухзамещенных ХДД к четырехзамещенным, значение поляризуемости возрастает с 24.65 ат.ед до 28.53 ат.ед. Аналогичным образом меняются значения ИУ ХДД, т.е. наблюдается возрастание значений ИУ. Расчеты поляризуемостей, выполненные для некоторых ОАМФФ, также свидетельствуют, что увеличение разветвленности их радикалов ведет к росту значений их поляризуемостей.

В работе [22] показана зависимость химического сдвига для ядер  $^{19}\text{F}$  от напряженности электрического поля, которая функционально связана с поляризуемостью и дипольным моментом, что является еще одним надежным доказательством связи между поляризуемостью, дипольным моментом и химическим сдвигом. Учитывая близость свойств химического сдвига ядер  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ , можно предположить, что химический сдвиг ядер  $^{13}\text{C}$  также зависит от напряженности электрического поля. Более того, в работе [23] отмечается, что между электронной плотностью  $\sigma$ -,  $\pi$ -связей

и химическим сдвигом ядер  $^{13}\text{C}$  существует связь, которая носит линейный характер.

Следовательно, существование связи между поляризуемостью и химическим сдвигом ЯМР очевидна, так как эти величины являются следствием электронного распределения в  $\sigma$ -,  $\pi$ -связях во взаимодействующих системах, т.е. зарядовое распределение в случае атомов углерода, фтора, фосфора оказывает влияние на химические сдвиги этих атомов через их собственные электронные оболочки [22].

На основе выполненных нами квантовохимических расчетов (метод CNDO/2) и экспериментальных данных по ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  для ХДД получена связь суммарного заряда  $q_{\mu}^{\pi+\sigma}$  на атомах углерода и ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которая носит линейный характер и описывается следующим уравнением  $\delta_c = 122.39 + 100.08q_{\mu}^{\pi+\sigma}$  (рисунок 1). Установленная зависимость подтверждает аддитивность зарядов в молекуле и подтверждает связь газохроматографических ИУ и ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Отметим что, химический сдвиг  $\delta$  представляет собой разность констант магнитного экранирования ядер исследуемого вещества  $\sigma_b$  и константы магнитного экранирования ядер стандарта  $\sigma_c$ . Химические сдвиги тяжелых ядер, таких как  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , в основном, определяются  $\sigma_{\text{пара}}$ , в меньшей степени,  $\sigma_{\text{диа}}$  и вкладом соседних групп  $\sigma'$  [23]. Когда ось  $z$  молекулы направлена по полю компонента  $\sigma_{zz}$  дает вклад, параллельный полю [21]:

$$\sigma_{zz} = (e^2/2mc^2) \langle 0 | (x^2 + y^2) / r^3 | 0 \rangle - (e\hbar/2mc)^2 \times \sum \{ \langle 0 | \hat{U} | n \rangle \langle n | 2\hat{U}_z / r^3 | 0 \rangle / (E_n - E_0) + \langle 0 | 2\hat{U}_z / r^3 | n \rangle \langle n | \hat{U}_z | 0 \rangle / (E_n - E_0) \}. \quad (2)$$

Формула (2) аналогична уравнению Лэмба для атома, и из нее видно, что происходит с молекулой при наложении поля. Положительный знак  $\sigma_{zz}$  свидетельствует об экранировании ядра, т.е. о диамагнитном вкладе в химический сдвиг и смещении сигнала в сильное поле. Отрицательный знак свидетельствует о дезэкранировании, т.е. о парамагнитном вкладе в химический сдвиг и смещении сигнала в слабое поле.

Первый член в правой части уравнения (2) носит название диамагнитного. Символ  $\langle 0 |$  соответствует волновой функции основного состояния, а  $r$  – расстояние от электрона до ядра, участвующего в переходе. Поскольку в первый член входит только волновая функция основного состояния  $\langle 0 |$ , возбужденные состояния за счет этого члена преобладают. Поле не искажает распределения электронной плотности в молекуле, а лишь вызывает сферическую циркуляцию электронов. Если

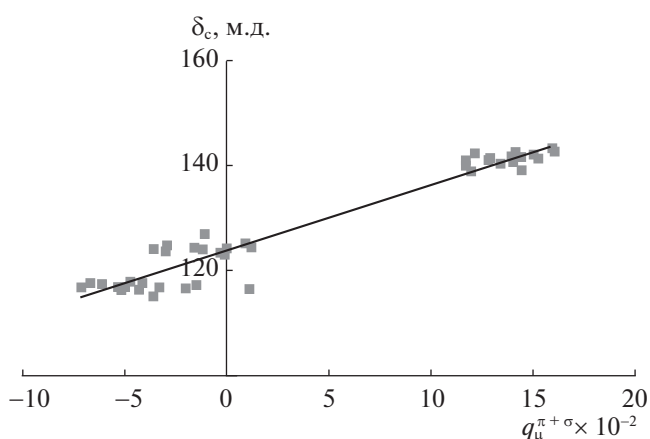


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов  $\delta_c$  атомов углерода от величины заряда  $q_{\mu}^{\pi+\sigma}$  в молекулах дибензо-*n*-диоксина и его хлорированных аналогах.

этот эффект единственный, то молекулярная волновая функция не зависит от магнитного поля.

Расчет второго члена уравнения (2) в полном виде и замена разности  $E_n - E_0$  в знаменателе на среднюю энергию возбужденных состояний молекулы, т.е. использование некоторого электронного перехода в молекуле, который является средним из всех возможных переходов в возбужденные состояния, и приводит к появлению парамагнитного вклада  $\sigma_{\text{пара}}$ , являющегося усредненной величиной  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ . В работах [23, 24] была получена связь усредненного радиуса  $R$   $2p$ -орбитали с парамагнитным вкладом  $\sigma_{\text{пара}}$ :

$$\sigma_{\text{пара}} = -2/3(e\hbar/mc)^2 \langle 1/R^3 \rangle (1/\Delta E), \quad (3)$$

где  $R$  – радиус  $2p$ -орбитали,  $\Delta E$  – средняя энергия возбужденных состояний (т.е. использование некоторого электронного перехода в молекуле, который является средним из всех возможных переходов в возбужденные состояния).

В случае тяжелых атомов, как видно из уравнения (3), определяющие влияния на химические сдвиги атомов оказывают их собственные электронные оболочки, а именно, парамагнитный вклад. Другими словами, химические сдвиги ядер тяжелых атомов обусловлены электронным экранированием ядер, зависящим от распределения  $p$ -электронов в их атомах т.е. распределение  $p$ -электронов в атомах углерода является доминирующим фактором, влияющим на химический сдвиг ядер  $^{13}\text{C}$ .

В работах [24, 25] показана связь ИУ с зарядом с использованием теории обобщенного заряда (ОЗ) молекул для соединений разных классов, который является аддитивной величиной, определяемой количеством  $\sigma$ -,  $\pi$ -электронов. Общ-

ность аддитивности зарядов для разных классов соединений при анализе ИУ позволяет также предположить возможность аддитивности ХС ядер  $^{13}\text{C}$  для соединений разных классов. Результаты этих работ в совокупности с приведенным выше анализом существования связи ХС ядер  $^{13}\text{C}$  с ММВ на основе электронного распределения в молекулах, а именно  $p$ -электронов, подтверждают экспериментально установленными нами корреляционными связями между ИУ и суммарным значением ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  [7, 8].

Рассмотрим некоторые примеры корреляционных связей между ИУ и суммарным значением ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Изомерное состояние углеродного скелета  $O$ -алкильного радикала ОАМФФ описывается суммарным значением ХС ядер  $^{13}\text{C}$  атомов углеродов, исходя из положения об аддитивности ХС ядер  $^{13}\text{C}$ . В работе [7] определена связь газохроматографических индексов удерживания и химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  в газохроматографической системе: адсорбат – ОАМФФ, которая заключается в следующем. Найдена корреляционная зависимость для изомеров с пятью углеродными атомами в  $O$ -алкильном радикале, описываемая следующим уравнением:

$$\text{ИУ} = -1.9\sum\delta_{\text{C}} + 1063.5,$$

где ИУ – значение индекса удерживания, ед. инд.;  $\sum\delta_{\text{C}}$  – суммарное значение химических сдвигов, м.д. Коэффициент аппроксимации для данного уравнения равен 0.992.

Таким образом, корреляционный способ установления ИУ изомеров ОАМФФ, содержащих  $\sigma$ -связи на слабополярных фазах газохроматографических колонок, основанный на использовании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  может быть использован для расчетов индексов удерживания изомеров ОАМФФ с пятью углеродными атомами в  $O$ -алкильном ациклическом радикале в различных матрицах объектов окружающей среды.

Корреляционный способ, использованный для установления связи между ИУ и ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  для изомеров ОАМФФ, был модифицирован и применен к хлорированным дибензо- $n$ -диоксидам следующим образом [8]. В качестве описания изомерного состояния хлорированных дибензо- $n$ -диоксинов использовано суммарное значение химических сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$ , слагаемыми которого являются значения ХС атомов углерода, непосредственно связанных с атомами хлора. В результате найдена корреляционная зависимость для изомеров ХДД с двумя хлорированными углеродными атомами в одном диоксиновом кольце, которая описывается следующим линейным уравнением:

$$\text{ИУ} = -6.4\sum\delta_{\text{C}} + 3651.8,$$

где ИУ – значение индекса удерживания, ед. инд.;  $\sum\delta_{\text{C}}$  – суммарное значение химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м.д.

Коэффициент корреляции уравнения равен 0.97. Более того, наблюдаемая линейная корреляция для ХС и ИУ замещенных ХДД свидетельствует об аддитивности химических сдвигов, а, следовательно, об аддитивности зарядов  $\pi$ -связей, что согласуется с теорией обобщенных зарядов [1]. Эта корреляционная зависимость может быть использована для расчетов индексов удерживания изомеров данного типа ХДД.

Связь ИУ и суммарного значения ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  для изомеров ХДД, имеющих по одному атому хлора в каждом диоксиновом кольце, описывается следующим уравнением:

$$\text{ИУ} = -3.6\sum\delta_{\text{C}} + 2924.9,$$

где ИУ – значение индекса удерживания, ед. инд.;  $\sum\delta_{\text{C}}$  – суммарное значение химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м.д.

Коэффициент корреляции приведенного уравнения равен 0.98. Найденная линейная корреляция для ХС и ИУ для замещенных ХДД, с одной стороны, подтверждает аддитивность химических сдвигов и аддитивность зарядов  $\pi$ -связей [25, 26] и, с другой стороны, позволяет считать ее вполне удовлетворительной для расчетов индексов удерживания изомеров ХДД, имеющих по одному атому хлора в каждом диоксиновом цикле.

Связь ИУ и суммарного значения химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  для изомеров ХДД, имеющих по три атома хлора в молекуле, причем, в одном диоксиновом кольце расположено два атома хлора, в другом – один атом, описывается линейным уравнением вида:

$$\text{ИУ} = -5.3\sum\delta_{\text{C}} + 4229.2,$$

где ИУ – значение индекса удерживания, ед. инд.;  $\sum\delta_{\text{C}}$  – суммарное значение химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$ , м.д.

Коэффициент корреляции этого уравнения равен 0.95, что позволяет считать ее вполне удовлетворительной. Найденная линейная корреляция между ХС и ИУ для замещенных ХДД, с одной стороны, подтверждает аддитивность химических сдвигов и аддитивность зарядов  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, установленную выше и, с другой стороны, позволяет считать, что ее можно использовать для расчета индексов удерживания изомеров ХДД. Следовательно, корреляционный способ установления ИУ ХДД можно применять при изучении изомеров ХДД с тремя атомами хлора при различном их взаимном положении.

Таким образом, приведенные уравнения свидетельствуют о наличии функциональной связи между газохроматографическими ИУ и ХС ядер  $^{13}\text{C}$ . Экспериментальные результаты и анализ за-

**Таблица 1.** Экспериментальные и рассчитанные значения ИУ (ед. инд.) ОАМФФ с четырьмя и пятью атомами углерода в О-алкильном радикале (R)

R	ИУ <sub>э</sub>	ИУ <sub>р</sub>	ΔИУ
О-трет-бутил	850.3	848.8	1.5
1-Метилпропил	918.2	923.6	5.4
2-Метилпропил	935.2	932.2	3.0
Бутил	970.1	968.5	1.6
1,1-Диметилпропил	948.2	947.6	0.6
2,2-Диметилпропил	967.1	962.8	4.3
1,2-Диметилпропил	987.4	990.5	3.1
1-Этилпропил	1013.5	1013.0	0.5
1-Метилбутил	1016.0	1021.7	5.7
2-Метилбутил	1032.1	1033.3	1.2
3-Метилбутил	1026.2	1025.0	1.2
Пентил	1067.9	1063.5	4.4
Среднее отклонение от экспериментальных значений			2.7

Обозначения: ИУ<sub>э</sub> – экспериментальные и ИУ<sub>р</sub> – рассчитанные значения индекса удерживания, ΔИУ – отклонение от экспериментального значения, ΔИУ = |ИУ<sub>р</sub> – ИУ<sub>э</sub>|.

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные значения ИУ (ед. инд.) ХДД

Положение атомов С1 в молекуле	Индекс удерживания		ΔИУ
	ИУ <sub>э</sub>	ИУ <sub>р</sub>	
1, 6	1967.0	1972.6	5.6
1, 9	1971.0	1970.8	0.2
1, 7	1982.1	1984.1	2.0
1, 8	1983.0	1985.8	2.8
2, 7	1995.0	1997.4	2.4
2, 8	1996.0	1997.4	1.4
1, 4	1973.0	1974.9	1.9
1, 3	1992.0	1990.0	2.0
1, 2	2002.0	2007.1	5.1
2, 3	2015.0	2013.5	1.5
1, 2, 9	2176.0	2170.5	5.5
1, 3, 9	2155.0	2151.6	3.4
1, 4, 9	2137.0	2140.0	3.0
2, 3, 9	2177.0	2175.10	1.9
1, 3, 6, 8	2290.0	2299.4	9.4
1, 3, 7, 9	2312.0	2325.8	13.8
1, 2, 6, 8	2349.0	2354.5	5.5
1, 2, 7, 9	2364.0	2372.8	8.8
1, 2, 8, 9	2428.0	2436.9	8.9
Среднее отклонение от экспериментальных значений			4.5

рядового распределения в молекулах на основании теорий ОЗ и ХС ядер <sup>13</sup>С позволяют написать общее уравнение, описывающее корреляционную связь ИУ и ХС ядер <sup>13</sup>С:

$$\text{ИУ} = (1 - \kappa)\text{ИУ(ОАМФФ)} + \kappa\text{ИУ(ХДД)}.$$

При  $\kappa = 0$  уравнение описывает корреляционную связь ИУ и ХС для ОАМФФ, при  $\kappa = 1$  уравнение описывает корреляционную связь ИУ и ХС для ХДД.

Следовательно, корреляционная связь химических сдвигов магнитного резонанса ядер <sup>13</sup>С и газохроматографических индексов удерживания структурных изомеров О-алкилметилфторфосфонатов и хлорированных дибензо-*n*-диоксинов, содержащих  $\sigma$ -,  $\pi$ -связи, определяется вкладом *p*-электронов атомов углерода в эти связи, что согласуется с теорией обобщенных зарядов (1) и химических сдвигов тяжелых ядер <sup>13</sup>С (уравнения 2, 3).

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения ИУ ОАМФФ.

Величина отклонений рассчитанных значений ИУ от экспериментальных значений позволяет заключить, что между ними существует хорошая корреляция, позволяющая использовать их при практической работе при изучении связи ИУ и ХС ЯМР <sup>13</sup>С ОАМФФ.

В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные значения ИУ ХДД.

Величина отклонений рассчитанных значений ИУ от экспериментальных значений позволяет заключить, что между ними существует хорошая корреляция, позволяющая использовать их при практической работе по изучению связи ИУ и ХС ЯМР <sup>13</sup>С ХДД.

Таким образом, приведенный способ анализа ММВ в газохроматографических системах: хлорированные дибензо-*n*-диоксины – фенол(5%)метилполисилоксан и ОАМФФ – фенол(5%)метилполисилоксан, основанный на дисперсионных взаимодействиях, позволяет предполагать существование связи газохроматографических индексов удерживания и химических сдвигов ЯМР <sup>13</sup>С за счет *p*-электронов, участвующих в образовании  $\pi$ -,  $\sigma$ -связей. Значения газохроматографических индексов удерживания, полученные с помощью корреляционных зависимостей, которые характеризуется большими значениями коэффициентов корреляции, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгонос А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 176 с.

2. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
3. Долгоносов А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015. Т. 51. № 6. С. 595.
4. Жохов А.К., Апаркин А.М., Лоскутов и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1060.
5. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 9. С. 935.
6. Vazhev V.V., Aldabergenov M.K. // Russ. J. of Applied Chemistry. 2005. V. 78. № 3. P. 453.
7. Жохов А.К., Апаркин А.М., Фоменко П.В. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 116.
8. Жохов А.К., Апаркин А.М., Фоменко П.В. др. // Там же. 2017. Т. 89. № 1. С. 116.
9. Panneerselvam K., Antony M.P., Srinivasa, T.G. et al. // Thermochemica Acta. 2010. V. 51. P. 107.
10. Сидоров Р.И., Романенко Л.С., Резников С.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. Вып. 11. С. 2913.
11. Chen J.Y.T. // Ass J. Offic. Anal. Chem. 1972. V. 4. P. 962.
12. Федоров Л.А., Достовалова В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 280.
13. Myers A.L., Maury S.A., Reiner E.J. // Chemosphere. 2012. V. 87. № 9. С. 1063.
14. Очередко Ю.А. Моделирование процессов взаимодействия диоксинов со структурными элементами клеточной мембраны: Дис. ... канд. техн. наук. Астрахань: АГУ, 2010. 124 с.
15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
16. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Вышш. школа, 1984. 295 с.
17. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
18. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 225 с.
19. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: 1982. 321 с.
20. Минкин В.И. Теория строения молекул (электронные оболочки). М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
21. Howard B., Linder B., Merle T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 485.
22. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1982. 321 с.
23. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
24. Wehrli F.W., Wirthlin T. Interpretation of carbon – 13 nmr spectra. L.: Heyden, 1978. 310 p.
25. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
26. Долгоносов А.М. // Докл. АН РАН. 1998. Т. 72. № 1. С. 355.