

УДК 547.1:544.163.2

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ ИНКРЕМЕНТЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛЯРНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2019 г. И. Г. Зенкевич*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2018 г.

После доработки 20 сентября 2018 г.

Принято к печати 27 сентября 2018 г.

Рассмотрены свойства гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания, $i_{RI} = RI - 100\text{int}(M/14)$, где M – молекулярная масса соединения, RI – его индекс удерживания. В результате их сопоставления с другими характеристиками органических соединений (нормальные температуры кипения, диэлектрические проницаемости, дипольные моменты, индексы удерживания и их разности для стандартных полярных и неполярных фаз, индексы температур кипения, молекулярных масс и молярных рефракций и их разности) показано, что величины i_{RI} могут быть использованы в качестве дополнительных характеристик полярности.

Ключевые слова: органические соединения, критерии полярности, газохроматографические индексы удерживания, гомологические инкременты индексов удерживания

DOI: 10.1134/S0044460X19030016

Понятие «полярность» относится к наиболее часто используемым в органической химии и хроматографии. Нельзя не отметить его многозначность: этот термин применим к химическим связям, молекулам, их фрагментам, химическим соединениям, типам межмолекулярных взаимодействий, растворителям, хроматографическим стационарным фазам и др. [1]. Наиболее детерминированным является предложенное Полингом определение полярности химических связей, которая обусловлена асимметричным распределением электронной плотности между образующими эту связь атомами в тех случаях, если их электроотрицательность неодинакова [2]. Если же говорить о более сложных молекулярных образованиях, то мерой их полярности являются различные физико-химические характеристики как самих молекул, так и веществ. Многообразие микро- и макроскопических свойств, которые можно использовать для этих целей, и обуславливает объективную неоднозначность характеристик полярности.

К классическим характеристикам полярности в органической химии относят дипольный момент (μ , 1 Д = 3.336×10^{-30} Кл·м) и диэлектрическую проницаемость (ϵ , безразмерная величина) [3, 4]. Сопоставление значений даже этих двух параметров для одних и тех же соединений иллюстрирует противоречивость понятия «полярность». Так, например, по значениям ϵ этиленгликоль полярнее ацетона, а по величинам дипольных моментов – наоборот. При этом, уксусная кислота, которую по элюирующей способности в высокоэффективной жидкостной хроматографии относят к сильно полярным растворителям [5], по значениям ϵ и μ сильно уступает как ацетону, так и этиленгликолю (табл. 1).

Мерой полярности могут быть различные физико-химические величины, например, факторы гидрофобности ($\log P$) – логарифмы коэффициентов распределения соединений в гетерофазной системе 1-октанол–вода [6, 7]. Если обратиться к приведенному выше примеру, то по данному

Таблица 1. Значения дипольного момента, диэлектрической проницаемости, фактора гидрофобности, ΔRI , ΔT_M и ΔT_{MRD} для ацетона, уксусной кислоты и этиленгликоля^a

| Соединение | ϵ | μ , Д | $\log P$ | ΔRI | ΔT_M | ΔT_{MRD} |
|------------------|------------|-----------|------------|-------------|--------------|------------------|
| Ацетон | 20.8±0.4 | 2.8±0.1 | -0.16 | 348 | 168 | 241 |
| Этиленгликоль | 38.5±2.0 | 2.2±0.1 | -1.36 | 880 | 677 | 840 |
| Уксусная кислота | 6.2±0.1 | 1.6±0.2 | -0.25±0.04 | 790 | 364 | 544 |

^a Указаны стандартные отклонения, соответствующие приведенным средним значениям и обусловленные разбросом нескольких известных справочных величин.

критерию этиленгликоль оказывается самым полярным, а ацетон – наименее полярным соединением, причем все соединения гидрофильны ($\log P < 0$). Во многих случаях значения $\log P$ определяют порядок элюирования в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Привлечение газохроматографических параметров удерживания позволяет охарактеризовать полярность анализов разностями индексов удерживания (ΔRI) на стандартных полярных и стандартных неполярных фазах [8, 9]:

$$\Delta RI = RI_{\text{полярн}} - RI_{\text{неполярн}} \quad (1)$$

В отличие от упомянутых выше этот критерий применим как к индивидуальным соединениям, так и, после усреднения значений ΔRI нескольких гомологов, к соответствующим гомологическим рядам. Помимо этого, величины ΔRI являются не только характеристиками полярности, но и параметрами для индивидуальной и групповой (отнесения к соответствующим гомологическим рядам) идентификации анализов.

Недавно предложенный способ характеристики полярности органических соединений основан на вычислении и сравнении индексов их нормальных температур кипения (I_T), молярных масс (I_M) и молярных рефракций (I_{MRD}), определяемых по аналогии с хроматографическими индексами удерживания [1]. Выражение для индекса $I_A(x)$ некоторого свойства A в общем виде имеет следующий вид:

$$I_A(x) = I_n + (I_{n+1} - I_n) [(A_x - A_n)/(A_{n+1} - A_n)], \quad (2)$$

где A_x , A_n и A_{n+1} – значения свойства A характеризуемого соединения и реперных компонентов (n -алканов), содержащих n и $n+1$ атомов углерода в молекуле, так что $A_n < A_x < A_{n+1}$; $I_n = 100n$ и $I_{n+1} = 100(n+1)$ – постулированные значения индексов реперных соединений (n -алканов).

Соотношение (2) позволяет перевести любые размерные свойства органических соединений в их

безразмерные эквиваленты и, тем самым, обеспечить возможность их прямого сравнения. Индексы перечисленных выше свойств непосредственно применяли в газовой хроматографии для целей идентификации [10–12], а разности значений $\Delta T_M = (I_T - I_M)$ и $\Delta T_{MRD} = (I_T - I_{MRD})$ было предложено использовать еще и как критерий необходимости получения производных (дериватизации) полярных соединений для их газохроматографического анализа [13]. Если выполняются неравенства $\Delta T_M < 400$ и $\Delta T_{MRD} < 600$, то полярные анализы не требуют дериватизации, если же $\Delta T_M > 600$ и $\Delta T_{MRD} > 800$, то она необходима. При необходимости условие $I_T \gg I_M$ (признак сильно полярных соединений) может быть рассмотрено как дополнительный критерий асимметрии хроматографических пиков таких анализов на неполярных неподвижных фазах [14].

Интересно отметить, что последние три критерия лучше совпадают друг с другом для разных соединений, чем предыдущие. По значениям ΔRI , ΔT_M и ΔT_{MRD} полярность упомянутых выше соединений возрастает в последовательности ацетон < уксусная кислота < этиленгликоль (табл. 1).

Таким образом, большая часть критериев полярности дополнительно применима для иных целей, в том числе уточнения результатов хроматографической идентификации, предсказания последовательностей элюирования, оценки необходимости получения производных и других. Общее число известных и используемых в настоящее время критериев полярности по оценкам обзора [15] превышает 150. При этом каждый из известных способов оценки полярности имеет свои преимущества и недостатки. Отсутствие единых критериев полярности объясняет существование весьма «грубых» способов, например, «франжирование различных функциональных групп по температурам кипения» [16].

Определение различных характеристик полярности имеет свои особенности. Так, измерение значений ϵ и μ невозможно без выделения соединений в индивидуальном виде. Для определения величины $\log P$ используют достаточно трудоемкие спектральные или хроматографические методы. Определение ΔRI предполагает наличие двух колонок с неподвижными фазами разной полярности, а в случае сложных смесей требует решения непростой задачи взаимного сопоставления пиков одних и тех же компонентов на двух хроматограммах. Для вычисления индексов I_T , I_M и I_{MRD} необходимо наличие информации о нормальных температурах кипения, а также (для оценки молярных рефракций) об относительных плотностях и показателях преломления. Из этого можно заключить, что для практических целей более предпочтительны проще вычисляемые характеристики полярности, определение которых не предполагает дополнительные экспериментальные операции или привлечение справочных данных. Учитывая популярность хромато-масс-спектрометрии, логично представить эффективность характеристик, базирующиеся на одновременно определяемых масс-спектрометрических (молекулярные массовые числа) и хроматографических (индексы удерживания) параметрах. Такие характеристики известны – гомологические инкременты аддитивных свойств, но их ранее не относили к критериям полярности. Настоящая работа посвящена рассмотрению гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания как характеристик полярности органических соединений, рассматриваемым в дополнение к ранее известным.

Гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания. Одна из известных в органической масс-спектрометрии концепций интерпретации данных предполагает представление массовых чисел молекулярных и осколочных ионов в четырнадцатиричной системе исчисления (с основанием 14). Это позволяет связать принципы интерпретации масс-спектрометрических данных с такой таксономической категорией органических соединений как гомологические ряды, формируемые на основании гомологической разности CH_2 с массовым числом 14. Это эквивалентно записи $M = 14x + y$ или, в символической теории чисел, следующим соотношениям и эквивалентным формулировкам [17, 18]:

– массовые числа ионов (m/z) сравнимы с параметрами y (и наоборот) по модулю 14: $m/z \equiv y \pmod{14}$, $y \equiv m/z \pmod{14}$;

– y – целочисленный остаток от деления (m/z) на 14;

– $0 \leq y \leq 13$ – вычет значения (m/z) по модулю 14;

– значение y сравнимо с (m/z) по модулю 14;

– если значение y относится к массовому числу молекулярных ионов (M), то оно определяет номер гомологической группы рассматриваемого соединения, u_M ;

– x – целое частное от деления (m/z) на 14, $x = \text{int}(M/14)$ или $x = (M - y)/14$;

Если A – некоторое свойство органических соединений, для оценки которого могут быть применены аддитивные схемы, то для вычисления значения гомологического инкремента этого свойства (i_A) используют следующее выражение [18]:

$$i_A = A - x\Delta A(CH_2), \quad (3)$$

где $\Delta A(CH_2)$ – инкремент свойства A для гомологической разности CH_2 .

Из всех вариантов применения параметров i_A рассмотрим гомологические инкременты индексов удерживания (i_{RI}) [19]. Так как инкремент RI для гомологической разности равен 100 (разность индексов двух последовательных гомологов), получаем выражение (4).

$$i_{RI} = RI - 100x. \quad (4)$$

Иными словами, значения i_{RI} равны разностям непосредственно измеряемых индексов удерживания аналитов и величинами RI , которыми обладали бы гипотетические n -алканы с такими же значениями $x = \text{int}(M/14)$, что и характеризуются соединения. Тем самым, они являются одной из форм объединенных хромато-масс-спектрометрических параметров, обладают свойствами дифференциальных аналитических характеристик [20] и, в то же время, характеристик полярности органических соединений. Кроме того, использование статистически обработанных значений i_{RI} для гомологических рядов оказывается эффективным для оценки молекулярных масс соединений, в масс-спектрах электронной ионизации которых не опознаются сигналы молекулярных ионов [21].

Таблица 2. Иллюстрация зависимости гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания $i_{RI-неполярн}$ от числа разветвлений углеродного скелета молекул (Z)

| Изоалкан | $Z = 1$ | | Изоалкан | $Z = 2$ | |
|--------------------|---------|----------|------------------------------------|---------|----------|
| | RI | i_{RI} | | RI | i_{RI} |
| 2-МеС ₅ | 569 | -31 | 2,2-Ме ₂ С ₄ | 537 | -63 |
| 3-МеС ₆ | 676 | -24 | 2,4-Ме ₂ С ₅ | 631 | -69 |
| 4-МеС ₇ | 767 | -33 | 2,5-Ме ₂ С ₆ | 732 | -68 |
| 3-EtC ₇ | 871 | -29 | 4-Et-2-МеС ₆ | 827 | -73 |
| 4-МеС ₈ | 865 | -35 | 2,2-Ме ₂ С ₇ | 818 | -82 |
| 5-МеС ₉ | 961 | -39 | 3,6-Ме ₂ С ₈ | 936 | -64 |
| | | | | | |
| Среднее значение | -32±5 | | Среднее значение | -70±7 | |

Особенностями этих величин, как и упомянутых выше разностей ΔRI , является, во-первых, возможность их применения как к индивидуальным соединениям, так и (в результате усреднения данных для нескольких гомологов) к гомологическим рядам. Во-вторых, используемые для их вычисления значения RI могут быть определены на неподвижных фазах различной полярности. Наибольший интерес представляют индексы удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых ($RI_{неполярн}$) и стандартных полярных полиэтиленгликолевых неподвижных фазах ($RI_{полярн}$) [22]. Соответственно этому, можно сформировать минимум два набора значений: $i_{RI-неполярн}$ и $i_{RI-полярн}$. С учетом соотношений (1) и (4) взаимосвязь этих переменных достаточно проста: $\Delta RI = i_{RI-полярн} - i_{RI-неполярн}$, причем входящие в это соотношение величины могут характеризовать как отдельные соединения, так и их совокупности (гомологические ряды). Однако так как неполярные фазы используют значительно чаще, значения $i_{RI-неполярн}$ представляются более полезными для практических целей.

Еще одной особенностью гомологических инкрементов оказывается зависимость их значений от числа разветвлений углеродного скелета в молекулах гомологов в пределах одного и того же класса (гомологического ряда), эквивалентная аналогичной зависимости самих индексов удерживания. Ее можно проиллюстрировать, например, данными для простейших изоалканов, приведенными в табл. 2. Подобную же зависимость

от числа разветвлений углеродного скелета проявляют нормальные температуры кипения.

Гомологические инкременты индексов удерживания как характеристика полярности. Формально на использование значений i_{RI} как дополнительных характеристик полярности органических соединений, базирующихся на хромато-масс-спектрометрических параметрах, нет никаких ограничений. Однако их простейший хемометрический анализ представляется целесообразным для сравнения с некоторыми другими применяемыми для этих целей свойствами.

В табл. 3 представлены значения различных свойств $N = 66$ простейших органических соединений, в том или ином виде используемых в качестве характеристик полярности. Все соединения ранжированы по возрастанию их молекулярных масс (M) от 41 до 129 Да. Нормальные температуры кипения ($^{\circ}C$) необходимы для вычисления индексов температур кипения (I_T) по соотношению (2). Значения индексов I_{MRD} соответствуют молярным рефракциям, вычисляемым на основании справочных значений относительных плотностей (d_4^{20}) и показателей преломления (n_D^{20}), не указанных в табл. 3. Для всех соединений приведены их диэлектрические проницаемости и дипольные моменты. Из хроматографических параметров приведены индексы удерживания на стандартных неполярных и полярных неподвижных фазах, их разности, а также характеризующие в настоящей работе гомологические инкременты индексов на неполярных и полярных фазах. Для сокращения объема таблицы значения I_T , I_M и I_{MRD} опущены; указаны лишь их разности Δ_{T-M} и Δ_{T-MRD} . В соответствии с ранее полученными оценками [1], значения факторов гидрофобности $\log P$, плохо коррелирующие с другими характеристиками полярности, не включены в число рассматриваемых параметров.

Часть сопоставляемых в табл. 3 свойств имеет ограничения на диапазоны их вариаций; такие переменные как ϵ , μ , $RI_{неполярн}$, $RI_{полярн}$, ΔRI , I_T , I_M и I_{MRD} не могут принимать отрицательных значений. Что же касается разностей Δ_{T-M} и Δ_{T-MRD} , а также рассматриваемых гомологических инкрементов $i_{RI-неполярн}$ и $i_{RI-полярн}$, то формально подобных ограничений для них нет, и они могут быть как положительными, так и отрицательными. Эта особенность может несколько осложнять оценки

Таблица 3. Физико-химические характеристики некоторых простейших органических соединений, выбранных для сравнения различных критериев оценки их полярности

| Соединение | <i>M</i> | <i>T</i> . кип., °C | <i>RI</i> _{неполярн} | <i>RI</i> _{полярн} | ΔRI | ϵ | μ , Д | <i>i</i> _{RI-неполярн} | <i>i</i> _{RI-полярн} | ΔT -M | ΔT -MRD |
|-----------------------------|----------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------|------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------|
| Ацетонитрил | 41 | 81.6 | 460 | 1002 | 542 | 37 | 3.9 | 160 | 702 | 189 | 276 |
| Этанол | 46 | 78.3 | 452 | 926 | 474 | 24.6 | 1.7 | 152 | 626 | 322 | 404 |
| 1,3-Бутадиен | 54 | -4.4 | 389 | 497 | 108 | 2.1 | 0 | 89 | 197 | 33 | -34 |
| Ацетон | 58 | 56.1 | 472 | 820 | 348 | 20.7 | 2.9 | 72 | 420 | 168 | 241 |
| Пропиламин | 59 | 48 | 510 | 798 | 288 | 5.3 | 1.2 | 110 | 398 | 134 | 168 |
| <i>N</i> -Метилформамид | 59 | 182 | 722 | 1629 | 907 | 182 | 3.8 | 322 | 1229 | 632 | 759 |
| Уксусная кислота | 60 | 118 | 638 | 1428 | 790 | 6.2 | 1.7 | 238 | 1028 | 364 | 544 |
| Этилендиамин | 60 | 117 | 620 | 1205 | 585 | 14 | 1.9 | 220 | 805 | 360 | 428 |
| Нитрометан | 61 | 101 | 531 | 1152 | 621 | 36 | 3.5 | 131 | 752 | 290 | 488 |
| Этиленгликоль | 62 | 197 | 726 | 1606 | 880 | 38 | 2.3 | 326 | 1206 | 677 | 840 |
| Пиррол | 67 | 130 | 716 | 1516 | 800 | 8.3 | 1.8 | 316 | 1116 | 271 | 444 |
| Циклопентен | 68 | 44.2 | 555 | 700 | 145 | 2.1 | 0.2 | 155 | 300 | 57 | 91 |
| Фуран | 68 | 31.5 | 497 | 794 | 297 | 2.9 | 0.7 | 97 | 394 | 27 | 146 |
| Бугиронитрил | 69 | 117 | 642 | 1108 | 466 | 21 | 3.6 | 78 | 407 | 295 | 382 |
| Изобугиронитрил | 69 | 103 | 595 | 1015 | 420 | 20.6 | 4.3 | 195 | 615 | 240 | 326 |
| 1-Пентен | 70 | 30.0 | 488 | 530 | 42 | 2.1 | 0.5 | -12 | 30 | 8 | +6 |
| 2-Бутанон | 72 | 79.6 | 578 | 907 | 329 | 18.5 | 2.8 | 78 | 407 | 141 | 242 |
| Тетрагидрофуран | 72 | 65.7 | 619 | 875 | 256 | 7.6 | 1.7 | 119 | 375 | 100 | 215 |
| <i>N,N</i> -Диметилформамид | 73 | 152.3 | 738 | 1325 | 588 | 38 | 3.8 | 238 | 825 | 400 | 524 |
| Диэтиламин | 73 | 56.2 | 548 | 710 | 162 | 3.7 | 1.0 | 48 | 210 | 62 | 92 |
| 1-Бутанол | 74 | 117.6 | 658 | 1141 | 483 | 17.5 | 1.7 | 158 | 641 | 262 | 345 |
| Диэтиловый эфир | 74 | 34.5 | 485 | 626 | 141 | 4.3 | 1.2 | -15 | 126 | -7 | 69 |
| Нитроэтан | 75 | 114 | 623 | 1172 | 549 | 28 | 3.6 | 123 | 672 | 241 | 440 |
| Метилцеллозольв | 76 | 124.5 | 623 | 1177 | 554 | 16 | 2.1 | 123 | 677 | 274 | 436 |
| Бензол | 78 | 80.1 | 657 | 978 | 321 | 2.3 | 0 | 157 | 478 | 99 | 124 |
| 1-Хлорпропан | 78 | 46.2 | 531 | 739 | 208 | 8.1 | 2.0 | 31 | 239 | -11 | 135 |
| Диметилсульфоксид | 78 | 189 | 790 | 1569 | 779 | 47 | 4.0 | 290 | 1069 | 530 | 686 |
| Пиридин | 79 | 115.5 | 731 | 1214 | 483 | 12.4 | 2.2 | 342 | 714 | 218 | 295 |
| 2-Хлорэтанол | 80 | 128.7 | 633 | 1373 | 740 | 25.4 | 1.8 | 133 | 873 | 256 | 479 |
| Тиофен | 84 | 84.2 | 651 | 1031 | 380 | 2.7 | 0.6 | 51 | 431 | 73 | 183 |
| Дихлорметан | 84 | 40 | 515 | 935 | 420 | 9.0 | 1.6 | -85 | 335 | -79 | 210 |
| <i>n</i> -Гексан | 86 | 68.7 | 600 | 600 | 0 | 1.9 | 0.1 | 0 | 0 | +9 | +10 |
| Морфолин | 87 | 128.9 | 788 | 1271 | 483 | 7.4 | 5.0 | 188 | 671 | 207 | 353 |

Таблица 3. (Продолжение)

| Соединение | <i>M</i> | <i>T</i> , кип., °C | <i>R</i> _I неполярн | <i>R</i> _I полярн | ΔR_I | ϵ | μ , Д | <i>i</i> _{<i>R</i>_I-неполярн} | <i>i</i> _{<i>R</i>_I-полярн} | ΔT -M | ΔT -MRD |
|------------------------------------|----------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------|------------|-----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| Этилизоотиоцианат | 87 | 132 | 736 | 1265 | 529 | 19.7 | 3.3 | 136 | 665 | 220 | 317 |
| Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир | 88 | 55.2 | 567 | 692 | 125 | 4.5 | 1.4 | -33 | 92 | -49 | 30 |
| Бутановая кислота | 88 | 163 | 824 | 1639 | 815 | 2.9 | 0.9 | 224 | 1039 | 342 | 524 |
| Этилацетат | 88 | 77.1 | 602 | 893 | 291 | 6.0 | 1.8 | 2 | 293 | 18 | 196 |
| 1,4-Диоксан | 88 | 101.3 | 702 | 1083 | 381 | 2.2 | 0.4 | 103 | 483 | 98 | 292 |
| 1-Бутантиол | 90 | 98 | 705 | 909 | 204 | 4.9 | 1.5 | 105 | 309 | 78 | 141 |
| Толуол | 92 | 110.6 | 760 | 1050 | 290 | 2.4 | 0.4 | 160 | 450 | 106 | 125 |
| 1-Хлорбутан | 92 | 78.4 | 637 | 845 | 208 | 7.4 | 2.0 | 37 | 245 | -10 | 133 |
| Анилин | 93 | 184 | 958 | 1751 | 793 | 7.0 | 1.5 | 358 | 1151 | 399 | 436 |
| Фенол | 94 | 181.8 | 971 | 1973 | 1002 | 10 | 1.4 | 371 | 1373 | 381 | 483 |
| Диметилсульфон | 94 | 236 | 852 | 1903 | 1051 | 46 | 4.5 | 252 | 1303 | 647 | 909 |
| Фурфурол | 96 | 161.7 | 810 | 1449 | 639 | 42 | 3.6 | 210 | 849 | 271 | 448 |
| Циклогексанон | 98 | 155.6 | 873 | 1305 | 432 | 18.3 | 2.9 | 273 | 705 | 236 | 368 |
| 1,2-Дихлорэтан | 98 | 83.5 | 632 | 1068 | 436 | 10.4 | 1.8 | -68 | 368 | -38 | 247 |
| 2,2,2-Трифторэтанол | 100 | 73.6 | 441 | 1175 | 734 | 27 | 2.5 | -259 | 475 | -82 | 381 |
| Триэтиламин | 101 | 89.4 | 677 | 774 | 97 | 2.4 | 0.8 | -23 | 74 | -31 | -4 |
| Диизопропиловый эфир | 102 | 68.5 | 598 | 665 | 67 | 3.9 | 1.4 | -102 | -35 | -105 | -30 |
| Пропилацетат | 102 | 101.5 | 692 | 980 | 288 | 6.3 | 1.8 | -8 | 280 | -1 | 177 |
| Уксусный ангидрид | 102 | 140 | 706 | 1227 | 521 | 20.7 | 2.9 | 6 | 527 | 148 | 425 |
| Пропиленкарбонат | 102 | 241.7 | 929 | 1827 | 898 | 65 | 5.0 | 229 | 1127 | 623 | 917 |
| Стирол | 104 | 145.2 | 879 | 1260 | 381 | 2.4 | 0.2 | 179 | 560 | 154 | 143 |
| Бензальдегид | 106 | 179 | 942 | 1530 | 588 | 17.6 | 2.9 | 242 | 830 | 281 | 378 |
| Диэтиленгликоль | 106 | 245 | 941 | 1958 | 1017 | 30 | 2.3 | 241 | 1258 | 613 | 851 |
| Анизол | 108 | 154 | 902 | 1349 | 947 | 4.3 | 1.3 | 202 | 649 | 158 | 252 |
| Хлорбензол | 112 | 131.7 | 839 | 1244 | 405 | 5.6 | 1.6 | 39 | 444 | 40 | 202 |
| 2,2,4-Триметилпентан | 114 | 99.2 | 691 | 692 | +1 | 1.9 | 0 | -109 | -108 | -97 | -97 |
| Этилбутират | 116 | 121.6 | 780 | 1037 | 257 | 5.1 | 1.7 | -20 | 237 | -22 | 159 |
| Тетраметилмочевина | 116 | 177 | 956 | 1450 | 494 | 23.4 | 3.4 | 156 | 650 | 200 | 367 |
| Хлороформ | 118 | 61.2 | 609 | 1018 | 409 | 4.8 | 1.1 | -191 | 219 | -254 | 169 |
| <i>N,N</i> -Диметиланилин | 121 | 193 | 1065 | 1660 | 595 | 5.0 | 1.6 | 265 | 860 | 242 | 257 |
| Нитробензол | 123 | 210.8 | 1062 | 1683 | 621 | 34.8 | 4.2 | 262 | 883 | 313 | 514 |
| Бензилхлорид | 126 | 179.3 | 986 | 1484 | 498 | 6.7 | 1.9 | 86 | 584 | 380 | 200 |
| Хинолин | 129 | 237 | 1224 | 1921 | 697 | 9.0 | 2.2 | 324 | 1021 | 402 | 452 |

^a Полужирным шрифтом набраны значения ΔT -M = ($I_T - I_M$) и ΔT -MRD = ($I_T - I_{MRD}$), превышающие 600 и 800, соответственно, как критерий неудовлетворительных хроматографических характеристик указанных соединений на стандартных неполярных неподвижных фазах и необходимости получения их производных.

Таблица 4. Матрица коэффициентов корреляции различных наборов физико-химических характеристик выбранных соединений^а

| Параметер | <i>M</i> | Т. кип., °С | RI _{неполярн} | RI _{полярн} | ΔRI | ε ^а | μ | <i>i</i> _{RI-неполярн} | <i>i</i> _{RI-полярн} | Δ _{T-M} | Δ _{T-MRD} | Число значений <i>R</i> , превышающих 0.8 |
|---------------------------------|----------|--------------|--------------------------|----------------------|--------------|----------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| <i>M</i> | 1 | 0.470 | 0.718 | 0.357 | 0.068 | -0.107 | -0.031 | -0.139 | -0.018 | -0.130 | -0.051 | 0 |
| Т. кип., °С | 0.470 | 1 | 0.876^б | 0.939 | 0.777 | 0.529 | 0.505 | 0.666 | 0.808 | 0.793 | 0.772 | 3 |
| RI _{неполярн} | 0.718 | 0.876 | 1 | 0.801 | 0.515 | 0.160 | 0.241 | 0.568 | 0.569 | 0.498 | 0.418 | 2 |
| RI _{полярн} | 0.357 | 0.939 | 0.801 | 1 | 0.907 | 0.501 | 0.484 | 0.701 | 0.922 | 0.796 | 0.831 | 5 |
| ΔRI | 0.068 | 0.777 | 0.515 | 0.907 | 1 | 0.588 | 0.511 | 0.639 | 0.939 | 0.798 | 0.896 | 3 |
| ε | -0.107 | 0.529 | 0.160 | 0.501 | 0.588 | 1 | 0.802 | 0.340 | 0.578 | 0.665 | 0.784 | 1 |
| μ | -0.031 | 0.505 | 0.241 | 0.484 | 0.511 | 0.802 | 1 | 0.340 | 0.509 | 0.552 | 0.663 | 1 |
| <i>i</i> _{RI-неполярн} | -0.139 | 0.666 | 0.568 | 0.701 | 0.639 | 0.340 | 0.340 | 1 | 0.828 | 0.820 | 0.626 | 2 |
| <i>i</i> _{RI-полярн} | -0.018 | 0.808 | 0.569 | 0.922 | 0.939 | 0.578 | 0.509 | 0.828 | 1 | 0.895 | 0.900 | 6 |
| Δ _{T-M} | -0.130 | 0.793 | 0.498 | 0.796 | 0.798 | 0.665 | 0.552 | 0.820 | 0.895 | 1 | 0.890 | 3 |
| Δ _{T-MRD} | -0.051 | 0.772 | 0.418 | 0.831 | 0.896 | 0.784 | 0.663 | 0.626 | 0.900 | 0.890 | 1 | 4 |

^а Полу жирным шрифтом выделены значения *R*, превышающие 0.8. ^б Из набора значений ε исключена anomalно большая величина 182 для *N*-метилформамида

полярности с использованием тех или иных характеристик. Так, например, по критерию $i_{RI-неполярн} \leq 0$ самыми неполярными оказываются 13 из представленных в табл. 3 соединений, включая такой явно полярный спирт как 2,2,2-трифторэтанол ($i_{RI-неполярн} = -259$). Причиной anomalно слабого хроматографического удерживания фторсодержащих соединений является низкая поляризуемость фтора, вследствие чего их параметры удерживания оказываются значительно меньше, чем нефторированных аналогов, однако эту особенность не стоит связывать с понятием «полярность». Подобная нелогичность легко преодолевается при переходе к гомологическим инкрементам RI на полярных неподвижных фазах. В этом случае самыми неполярными соединениями из перечисленных закономерно оказываются *n*-гексан ($i_{RI-полярн} = 0$), диизопропиловый эфир (-35) и 2,2,4-триметилпентан (-108). Значениями $i_{RI-полярн} \geq 1000$ обладают 13 соединений (максимальные значения 1303 и 1373 принадлежат диметилсульфону и фенолу), но не всем из них присущи большие значения ε и μ. Это также связано с влиянием поляризуемости молекул на их

хроматографическое удерживание. Такие сравнения иллюстрируют отмеченную выше объективную неэквивалентность различных систем характеристики полярности.

В целом же, сравнение данных для конкретных соединений, перечисленных в табл. 3 (и других) малоинформативно для общей оценки свойств гомологических инкрементов индексов удерживания в сравнении с другими характеристиками полярности. Для этого необходимо сопоставление массивов данных для всех приведенных соединений. С целью выявления степени их подобия друг другу целесообразно сравнить значения коэффициентов корреляции (*R*) различных наборов данных. Эта операция является одним из первых преобразований исходной информации в методе главных компонент [1, 23]. Более же детальный хемометрический анализ данных, подобный, например, проведенному в работе [1], в рассматриваемом случае можно исключить.

Матрица коэффициентов взаимной корреляции перечисленных в табл. 2 величин имеет размерность 11×11 (табл. 4). Поскольку эта

матрица симметрична относительно равных единице диагональных элементов, то далее можно рассматривать сокращенный массив значений R , содержащий только 55 величин. Из них 15 значений R превышают 0.8 (выделены жирным шрифтом), что соответствует достаточно отчетливой корреляции рассматриваемых сочетаний наборов данных. Для 16 наборов значения R не превышают 0.5, что можно интерпретировать как отсутствие их взаимной корреляции и исключить из дальнейшего рассмотрения. Дополнительно в табл. 4 указано число значений R , превышающих 0.8.

Анализ массива коэффициентов корреляции целесообразно начать с таких характеристик, как ε и μ . Примечательно, что лучше всего они коррелируют только друг с другом ($R = 0.802$), тогда как из всех остальных максимальное значение R (0.784) отмечено только для сочетания ε - Δ_{T-MRD} . Сходными свойствами обладают индексы удерживания на стандартных неполярных фазах ($RI_{\text{неполярн}}$), когда значения R превышают 0.8 только для их сочетаний с индексами удерживания на стандартных полярных фазах ($RI_{\text{полярн}}$) и нормальными температурами кипения ($T_{\text{кип}}$). Значения же $RI_{\text{полярн}}$ коррелируют с пятью другими характеристиками, а именно $T_{\text{кип}}$, $RI_{\text{неполярн}}$, ΔRI , $i_{RI-\text{полярн}}$ и Δ_{T-MRD} . Таким образом, среди критериев полярности можно найти как примеры удовлетворительной корреляции с другими характеристиками, так и примеры их уникальности. Примером последних являются молекулярные массы (M), которые не коррелируют ни с одной из десяти других перечисленных в табл. 4 величин (наибольшее значение $R = 0.718$ выявлено для $RI_{\text{неполярн}}$).

Целью настоящего обсуждения являются свойства гомологических инкрементов индексов удерживания, которые можно определять на неполярных и полярных фазах. При сравнении с другими характеристиками полярности значения $i_{RI-\text{неполярн}}$ представляются достаточно уникальными, так как удовлетворительно коррелируют только со своими аналогами для полярных фаз ($i_{RI-\text{полярн}}$, $R = 0.828$) и ранее предложенными [1, 13] разностями индексов температур кипения и молекулярных масс (Δ_{T-M} , $R = 0.820$). В то же время их полярный аналог $i_{RI-\text{полярн}}$ коррелирует со значениями шести других критериев [$T_{\text{кип}}$ (0.808), $RI_{\text{полярн}}$ (0.922), ΔRI (0.939), $i_{RI-\text{неполярн}}$ (0.828), Δ_{T-M} (0.895) и Δ_{T-MRD} (0.900)], то есть в известной степени является их аналогом. При этом следует отметить, что

определение гомологических инкрементов, во-первых, существенно проще, чем других характеристик полярности, так как основано на использовании одновременно определяемых масс-спектрометрических и хроматографических данных. Во-вторых, учитывая преимущественное применение в современной хроматографической практике колонок с неполярными неподвижными фазами, предпочтение следует отдать величинам $i_{RI-\text{неполярн}}$, которые должны быть сопоставлены с числом разветвлений углеродного скелета молекул.

Простейшим критерием проверки полученных оценок коэффициентов корреляции является повторение вычислений для выборки меньшего (в общем случае – другого) объема. Например, сокращение табл. 3 до $N' = 20$ объектов приводит к иным значениям R , но, в целом, результаты идентичны.

Приведенные в табл. 4 значения коэффициентов корреляции на уровне 0.8–0.9 могут создать впечатление о возможности пересчета одних характеристик полярности в другие с использованием соответствующих уравнений линейной регрессии. На самом же деле эта процедура не может быть рекомендована из-за невысокой точности получаемых оценок. Между разностями индексов температур кипения (I_T) и молярных рефракций (I_{MRD}) и гомологическими инкрементами газохроматографических индексов удерживания на полярных фазах ($i_{RI-\text{полярн}}$) наблюдается линейная зависимость. Параметры уравнения линейной регрессии: $a = 0.57 \pm 0.03$, $b = -21 \pm 24$. Несмотря на относительно высокое значение коэффициента корреляции $R = 0.900$, значение генеральной дисперсии S_0 (средняя точность получаемых оценок) равно 100, что неприемлемо для практических целей. Следовательно, взаимный пересчет различных характеристик полярности нецелесообразен и их следует использовать независимо друг от друга.

Характеристика полярности некоторых гомологических рядов. С использованием гомологических инкрементов индексов удерживания можно характеризовать любые соединения и любые гомологические ряды [18]. Однако для иллюстрации их практического применения целесообразнее выбрать несколько недавно охарактеризованных рядов, например диалкилфосфонатов $(RO)_2PH=O$ [24] и триалкилфосфитов $(RO)_3P$ [21, 25]. Их полные масс-спектры и газохроматографические индексы удерживания

приведены в работах [21, 24, 25], а вычисленные по значениям M и RI гомологические инкременты $i_{RI-неполярн}$, усредненные для соответствующих рядов, даны в табл. 5.

Для каждого ряда в табл. 5 представлены два набора значений $i_{RI-неполярн}$: одно для гомологов, содержащих только n -алкильные заместители ($Z = 0$), а второе – гомологов, имеющих одно разветвление углеродного скелета в таких заместителях ($Z = 1$). Все вариации приведенных значений симбатны. Для сравнения приведены данные еще для нескольких рядов, а именно для алканов (реперный ряд), триалкилфосфатов $(RO)_3P=O$, алкилнитритов $(RON=O)$, алкилнитратов $(RONO_2)$, нитроалканов (RNO_2) и тетраалкоксисиланов $[(RO)_4Si]$. В качестве источника данных по индексам удерживания использовали базу [22].

Сравнение приведенных данных показывает, что некоторые соединения, содержащие нитрогруппу – одну из самых полярных функциональностей в составе органических молекул, – на самом деле достаточно неполярны. Именно по этой причине алкилнитриты рекомендовали в качестве производных алифатических спиртов для их определения методом парофазного газохроматографического анализа [26]. Однако полярность алкилнитратов и нитроалканов по критерию $i_{RI-неполярн}$ лишь незначительно больше чем у алкилнитритов и находится на уровне алканов. Для тетраалкоксисиланов значения их RI практически на 600 ед. инд. меньше, чем у n -алканов с такими же величинами $x = \text{int}(M/14)$. Весьма необычны малые значения $i_{RI-неполярн}$ триалкилфосфитов (-235 ± 52), причем у триалкилфосфатов, содержащих в молекулах фрагмент $P=O$, они меньше (-256 ± 45). Из сравниваемых рядов самыми полярными оказываются диалкилфосфонаты $(RO)_2PH=O$, для которых $i_{RI-неполярн} = 29 \pm 9$. Использование значений этого критерия при $Z = 0$ предпочтительнее, так как число охарактеризованных гомологов с n -алкильными радикалами существенно больше, чем изомеров с разветвленным углеродным скелетом.

В качестве подтверждения корректности оценок полярности, полученных с использованием критерия $i_{RI-неполярн}$, можно упомянуть свойства широко применяемого в промышленности трибутилфосфата. Это соединение хорошо смешивается с неполярными углеводородами, поскольку его 15–40%-ные растворы в керосине используют

Таблица 5. Средние значения гомологических инкрементов индексов удерживания $i_{RI-неполярн}$ (\pm стандартные отклонения) для некоторых рядов органических соединений для числа разветвлений углеродного скелета молекул $Z = 1$ и $Z = 2$

| Ряд | Y_M | $i_{RI \pm S_{RI}}$ ($Z = 0$) | $i_{RI \pm S_{RI}}$ ($Z = 1$) |
|--------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|
| Тетраалкоксисиланы | 12 | -594 ± 62 | Нет данных |
| Триалкилфосфаты | 0 | -256 ± 45 | Нет данных |
| Триалкилфосфиты | 12 | -235 ± 52 | -258 ± 25 |
| Алкилнитриты | 5 | -113 ± 6 | -143 ± 17 |
| Алканы | 2 | 0 | -32 ± 5 |
| Алкилнитраты | 7 | 7 ± 8 | -50 ± 12 |
| Нитроалканы | 5 | 13 ± 9 | -24^a |
| Диалкилфосфонаты | 12 | 29 ± 9 | -4 ± 10 |

^aЕдиничное значение приведено без стандартного отклонения.

для экстракции трансураниевых элементов при регенерации отработанных топливных элементов АЭС [27, 28]. При этом диэлектрическая проницаемость трибутилфосфата несколько выше (~ 6.8), чем у уксусной кислоты (6.18 ± 0.05). Как следует из табл. 5, практически такими же свойствами должны обладать триалкилфосфиты.

Таким образом, оценки полярности органических соединений на основании гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания могут быть рекомендованы для использования наряду с другими известными в настоящее время характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения физико-химических свойств органических соединений, приведенные в табл. 3, заимствованы из различных справочных изданий [29–31] и оригинальных публикаций. В табл. 3 включены дополнительно округленные литературные справочные данные, известные с максимальным числом значащих цифр. Величины $T_{кип}$, ϵ и μ приведены с точностью не более одного десятичного знака, средние значения индексов удерживания и всех производных от них величин ($i_{RI-неполярн}$, $i_{RI-полярн}$, Δ_{T-M} и Δ_{T-MRD}) (указаны без стандартных отклонений) – до единиц.

Статистическую обработку данных и вычисление коэффициентов корреляции проводили с

использованием программного обеспечения Microsoft Excel (версия 2007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heberger K., Zenkevich I.G. // J. Chromatogr. (A). 2010. Vol. 1217. P. 2895. doi 10.1016/j.chroma.2010.02.037
2. Pauling L. The nature of the chemical bond. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960. 664 p.
3. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 247 с.
4. Exner O. Dipole moments in organic chemistry. Stuttgart: Thieme, 1975. 156 p.
5. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
6. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. Vol. 71. N 6. P. 525. doi 10.1021/cr60274a001
7. Cheng T., Zhao Y., Lin F., Xu Y., Zhang X., Li Y., Wang R., Lai L. // J. Chem. Inf. Model. 2007. Vol. 47. N 6. P. 2140. doi 10.1021/ci700257y
8. Wehrli A., Kováts E. // Helv. Chim. Acta. 1959. Vol. 42. P. 2709. doi 10.1002/hlca.19590420745
9. Zenkevich I.G. // ЖАХ. 2003. Т. 58. № 2. С. 119; Zenkevich I.G. // J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 2. P. 99. doi 10.1023/A:1022389517724
10. Robinson P.G., Odell A.L. // J. Chromatogr. 1971. Vol. 57. P. 1. doi 10.1016/0021-9673(71)80001-8
11. Evans M.B., Haken J.K., Toth T.J. // J. Chromatogr. 1986. Vol. 351. P. 155. doi 10.1016/S0021-9673(01)83484-1
12. Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1991. Vol. 56. N 10. P. 2042.
13. Zenkevich I.G. // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 3. С. 272; Zenkevich I.G. // J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 3. P. 267. doi 10.1134/S106193481003010X
14. Zenkevich I.G., Makarov A.A. // ЖАХ. 2017. Т. 72. № 7. С. 603; Zenkevich I.G., Makarov A.A. // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 7. P. 710. doi 10.1134/S1061934817070164
15. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H.-F., Tamm K., Karelson M. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 1 P. 175. doi 10.1021/cr020750m
16. Virtual Chembook, Elmhurst College. <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/213organicfcgp.html> (дата обращения: сентябрь 2018 г.).
17. Ioffe B.V., Zenkevich I.G. // J. Chromatogr. 1985. Vol. 349. P. 385. doi 10.1016/S0021-9673(01)83796-1
18. Zenkevich I.G., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
19. Zenkevich I.G. In: Encyclopedia of Chromatography / Ed. J. Cazes. New York: Taylor & Francis, 2010. Vol. 2. P. 1304.
20. Zenkevich I.G. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 665; Zenkevich I.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 4. P. 795. doi 10.1134/S1070363217040211
21. Zenkevich I.G., Носова В.Э. // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 2. С. 157. doi 10.15825/analitika.2018.22.2.006
22. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/DataVersion (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: сентябрь 2018 г.).
23. Jolliffe I.T. Principal Component Analysis. Springer series in statistics. New York: Springer, 2002. 487 p.
24. Zenkevich I.G., Носова В.Э. // ЖАХ. 2018. Т. 73. № 12. С. 906. doi 10.1134/S0044450218090153. Zenkevich I.G., Nosova V.E. // J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N. 12. P. 1162. doi 10.1134/S1061934818090150
25. Zenkevich I.G., Носова В.Э. // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 2. С. 139.
26. Ioffe B.V., Vitenberg A.G. Head-space analysis & related methods in gas chromatography. New York: J. Wiley & Sons, 1982. 276 p.
27. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Островский А.Ю., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 333; Ostrovsky Yu.V., Zabortsev G.M., Shpak A.A., Ostrovsky A.Yu., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45. N 4. P. 367. doi 10.1023/A:1026157419764
28. Zheng D.-S., Ki J., Zhou K., Luo J.H., Jin Y. // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55. N 1. P. 58. doi 10.1021/jc900559p
29. Свойства органических соединений / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
30. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. New York: CRC Press LLC. Version 6. 2006.
31. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский Ф.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: ВШ, 1971. 413 с.

Homologous Increments of Gas Chromatography Retention Indices As A Characteristic of Organic Compounds Polarity

I. G. Zenkevich*

St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

**e-mail: izenkevich@yandex.ru*

Received September 20, 2018; revised September 20, 2018; accepted September 27, 2018

The properties of homologous increments of gas chromatography retention indices were considered, $i_{RI} = RI - 100 \ln(M/14)$, where M is the molecular mass of the compound, and RI is its retention index. As a result of their correlation with other characteristics of organic compounds (normal boiling points, dielectric constants, dipole moments, retention indices and their differences for standard polar and non-polar phases, boiling point indices, molecular weights and molar refractions and their differences) it was shown that i_{RI} values can be used as additional characteristics of polarity.

Keywords: organic compounds, polarity criteria, gas chromatography retention indices, homologous increments of retention indices