

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК: 544.344.012-14:543.544.45:543.42.061

На правах рукописи

Кушакова Анна Сергеевна

**РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ХРОМАТО-
РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете на кафедре органической химии, в лаборатории газовой хроматографии

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Санкт-Петербургского государственного университета
Зенкевич Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты: кандидат химических наук,
заведующий лабораторией ФГУП
“ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева”
Крылов Анатолий Иванович

доктор химических наук, профессор
кафедры аналитической химии
Санкт-Петербургского государственного университета
Поваров Владимир Глебович

Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится 21 марта 2013 года в 17.00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:

199034, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького по адресу: 199134, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан « » февраля 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

/к.ф-м. н. Панчук В.В./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В настоящее время совершенствование аналитического оборудования позволяет проводить разделение сложных многокомпонентных смесей и идентификацию аналитов с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), в том числе с использованием МС/МС анализа. Воспроизводимость масс-спектров при ионизации соединений электронами дает возможность идентифицировать соединения с использованием различных баз данных [например, NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH)].

Тем не менее при решении наиболее сложных задач идентификации компонентов многокомпонентных смесей некоторые ранее разработанные методы, например хромато-распределительный, сохраняют свое значение. Этот метод основан на распределении аналитов в двухфазных системах жидкость/жидкость и газохроматографическом анализе каждой из фаз, что позволяет характеризовать каждый компонент смеси не только индексом удерживания, но и коэффициентом распределения (K_p) в выбранной системе. Таким образом идентификацию аналита проводят с использованием трех параметров: индекс удерживания, коэффициент распределения и масс-спектр.

Расширение круга систем, пригодных для использования в хромато-распределительном методе, представляет интерес для понимания его возможностей и ограничений.

Цель работы: поиск новых перспективных гетерофазных систем растворителей, установление влияния различных параметров (в том числе температуры, взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем) на значения K_p , а также расширение круга задач, которые можно решать с помощью хромато-распределительного метода.

В связи с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

1. Охарактеризовать новые гетерофазные системы жидкость/жидкость, пригодные для использования в хромато-распределительном методе;
2. Определить взаимную растворимость компонентов найденных гетерофазных систем;
3. Выявить основные источники погрешности хромато-распределительного метода и возможные способы ее компенсации и нивелирования;
4. Расширить круг задач, решаемых с помощью хромато-распределительного метода.

Научная новизна

Характеристика гетерофазной системы гексан/2,2,2-трифторэтанол (в дополнение к ранее известным) позволила установить общий характер соотношения, связывающего газохроматографические индексы удерживания и логарифмы K_p органических соединений в гетерофазных системах жидкость/жидкость. Дифференциальные параметры j (см. далее) являются инвариантами гомологических рядов и могут быть использованы для групповой идентификации аналитов.

Впервые охарактеризованы гетерофазные системы одним из компонентов которых является перфтордекалин. Выявлены аномальные свойства перфтордекалина в комбинациях как с неполярными, так и с полярными органическими растворителями.

Система перфтордекалин/ацетонитрил характеризуется крайне слабой зависимостью K_p от положения гомологов в соответствующих рядах. Это позволяет проводить групповую идентификацию углеводородов с различной формальной неопределенностью непосредственно по значениям K_p .

Разработан способ определения взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем.

Установлено влияние взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем на их селективность по отношению к разным гомологическим рядам.

Показано, что основными источниками погрешностей определения K_p являются большая взаимная растворимость компонентов гетерофазных систем и наличие примесей воды в полярных растворителях. Предложены способы их компенсации и нивелирования.

Практическая значимость работы:

Более 120 соединений охарактеризованы значениями коэффициентов распределения в различных гетерофазных системах растворителей. Определена взаимная растворимость компонентов восьми гетерофазных систем органических растворителей. Полученная аналитическая информация может быть включена в современные базы данных.

Расширен круг задач, решение которых возможно с использованием хромато-распределительного метода.

Возможности хромато-распределительного метода с учетом рекомендаций по выбору гетерофазных систем, продемонстрированы на примерах идентификации продуктов органических реакций, примесей различных веществ и компонентов эфирных масел растений (*Heracleum* L.).

Положения выносимые на защиту

1. Характеристика новых гетерофазных систем, пригодных для использования в хромато-распределительном методе.

2. Установление влияния взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем на их селективность по отношению к разным гомологическим рядам.

3. Определение влияния температурной зависимости взаимных растворимостей компонентов гетерофазных систем и примесей в полярном органическом растворителе на значения коэффициентов распределения аналитов и нахождение способов компенсации этих эффектов.

4. Алгоритм совместного использования значений коэффициентов распределения и хроматографических индексов удерживания (в форме параметров j , см. далее) для идентификации изомеров, конгенеров и гомологов в многокомпонентных смесях органических соединений.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 статьях и 10 тезисах докладов. Результаты исследований представлены на Международных и Всероссийских конференциях: International conference "Main tendency of developing of chemistry in the beginning of XXIth century". SP State University, April 23-26 2009, Saint-Petersburg ; «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 6-10 июля 2009 г.); The XXXIInd symposium chromatographic methods of investigating the organic compounds. (Katowice, Poland, June 1-6, 2009); Universities contribution in the organic chemistry progress (St.Petersburg, Russia, 22-25 June, 2009); Молодежная научная конференция «Идеи и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», 23-26 марта 2010, Санкт-Петербург; «Хроматография – народному хозяйству» (г. Дзержинск, 19-23 апреля 2010 г.); 34th International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda, Italy, May 30 - June 4, 2010; "Экстракция органических соединений", Воронеж, 20-24 сентября 2010; городском семинаре по органической химии РХО им. Д.И. Менделеева (октябрь 2009 года).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 55 таблиц и 28 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы и формулировку целей работы.

1-я глава (обзор литературы) включает в себя разделы, посвященные гетерофазным системам жидкость/жидкость для которых определено большое число коэффициентов распределения различных органических соединений, методам определения взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем и температурной зависимости коэффициентов распределения. Изложен алгоритм определения параметра j для групповой идентификации органических соединений, впервые предложенного в работе (Зенкевич, Васильев, 1993).

Основой определения параметра j служит линейная корреляция логарифмов коэффициентов распределения ($\lg K_p$) и индексов удерживания (RI), которую можно выразить уравнением

$$\lg K_p = kRI + b, \quad (1)$$

где k – константа для выбранной гетерофазной системы жидкость/жидкость и используемой неподвижной фазы, b – константа для характеризуемого гомологического ряда; значения k и b вычисляют методом наименьших квадратов.

Коэффициенты распределения органических веществ между двумя фазами K_p пропорциональны разностям свободных энергий их сольватации в этих фазах:

$$\lg K_p = - \Delta G / 2,303RT \quad (2)$$

Так как величины ΔG аддитивны и могут быть представлены суммой соответствующих структурных инкрементов (3), то значения $\lg K_p$ могут быть рассчитаны по аддитивной схеме (4)

$$\Delta G = \sum n_i \Delta G_i \quad (3)$$

$$\lg K_p = \sum n_i (\Delta \lg K_i), \quad (4)$$

где n_i – число одинаковых структурных фрагментов молекулы.

Следовательно коэффициент k в соотношении (1) пропорционален инкременту $\lg K_p$ гомологической разности CH_2 и поэтому не зависит от гомологического ряда, так как

$$\lg K_p^{\text{CH}_2} = \lg K_p^{(n+1)} - \lg K_p^{(n)} = k (\text{RI}^{(n+1)} - \text{RI}^{(n)}) = 100k \quad (5)$$

Можно предполагать, что при расширении массивов данных по K_p коэффициенты k в соотношении (1) будут стремиться к некоторой постоянной величине.

Таким образом, физико-химический смысл параметра k – это величина пропорциональная разности энергий сольватации гомологического фрагмента ($-\text{CH}_2-$) в слоях гетерофазной системы жидкость/жидкость.

Для вычисления параметра k в выбранной гетерофазной системе измеряют коэффициенты распределения и индексы удерживания соединений нескольких гомологических рядов. Для каждого гомологического ряда вычисляют значения параметров k , которые затем усредняют, так как параметр k должен быть одинаков для всех гомологических рядов. Затем, используя усредненное значение параметра k , вычисляют параметры j всех соединений, с последующим их усреднением для каждого ряда гомологов.

$$j = k\text{RI} - \lg K_p \quad (6)$$

Во 2-й главе (экспериментальная часть) впервые охарактеризована гетерофазная система, один из компонентов которой содержит активный атом водорода, гексан/2,2,2-трифторэтанол, а также гетерофазные системы, в которых одним из растворителей является перфтордекалин, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /ацетонитрил, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /хлороформ, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /октан, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /нонан, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /декан и $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ /хлороформ).

Подробно рассмотрен новый способ определения взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем жидкость/жидкость, представляющий собой модифицированный метод абсолютной градуировки. Охарактеризованы способы определения содержания воды в полярных растворителях и измерения коэффициентов распределения.

Хроматографический анализ всех образцов выполняли на газовом хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Индек-

сы удерживания были измерены на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых фазах.

В 3-й главе (обсуждение результатов) рассмотрены параметры k уравнения (6) всех указанных выше гетерофазных систем и их особенности, определяющие возможности применения этих систем в хромато-распределительном методе, прежде всего влияние температуры и концентрации аналитов на значения K_p .

В разделе 3.1 рассмотрено влияние концентрации аналита, возможных примесей в полярном растворителе и температуры на значения K_p органических соединений.

На примере гетерофазных систем гексан/ацетонитрил и гексан/2,2,2-трифторэтанол была рассмотрена возможность пересчета значений коэффициентов распределения, измеренных при одной температуре, в значения коэффициентов распределения при стандартной температуре с использованием внутреннего стандарта. Установлено, что для пересчета коэффициента распределения внутренний стандарт должен принадлежать к тому же гомологическому ряду, что и характеризуемое соединение, иначе погрешности при пересчете значений K_p только возрастают.

Примеси в полярном растворителе оказывают значительное влияние на взаимную растворимость компонентов гетерофазной системы. Так как коэффициенты распределения зависят от взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем, было определено влияние примеси воды в 2,2,2-трифторэтаноле на взаимную растворимость компонентов гетерофазной системы гексан/2,2,2-трифторэтанол, а, следовательно, и на коэффициенты распределения аналитов. Было установлено, что влияние воды, когда ее количество сравнимо с количеством аналитов, сильнее всего сказывается на коэффициентах распределения полярных веществ. Для устранения данного вклада в погрешность определения значений K_p аналита было предложено всегда осушать полярные растворители. В работах (Зенкевич, Васильев, 1993, и Зенкевич, Цибульская, 1997) ацетонитрил и нитрометан осушали сульфатом магния. В данной работе из-за наличия активного атома водорода в 2,2,2-трифторэтаноле его осушение проводили, используя молекулярные сита.

В работе (Зенкевич, Васильев, 1993) было установлено, что одним из факторов, оказывающим влияние на значения коэффициентов распределения, является концентрация аналита. В данной работе на примере гетерофазных систем гексан/2,2,2-трифторэтанол и октан/перфтордекалин было показано, что при добавлении к гетерофазной системе до 4-5 % об. Аналита значения K_p существенно не изменяются. Это условие соблюдали в ходе работы со всеми гетерофазными системами.

При измерении K_p аналитов не менее трех раз в смесях разного состава и разной концентрации компонентов относительные стандартные отклонения K_p не превышали 15 %.

В разделе 3.2 изложены результаты характеристики гетерофазной системы гексан /2,2,2-трифторэтанол и приведены примеры ее аналитического применения.

Для данной системы были определены взаимная растворимость компонентов и коэффициенты распределения 67 соединений, в том числе относящихся к 12 гомологическим рядам, что позволило рассчитать параметр k уравнения (6) для данной системы (таблица 1).

Таблица 1. Значения параметров k уравнения (6) различных гомологических рядов в системе гексан/2,2,2-трифторэтанол

Гомологический ряд	$(k \pm s_k) \times 10^3$
1-Алканолаы	1.5 ± 0.1
Алканы	1.5 ± 0.1
Алкилбензоаты	1.8 ± 0.1
Алканоны	1.43 ± 0.07
Алкиларилкетоны	1.7 ± 0.1
Алкилбромиды	1.82 ± 0.07
Арилбромиды	1.7 ± 0.1
Алкилиодиды	1.4 ± 0.1
Акилацетаты	1.5 ± 0.1
Алкиларены	1.8 ± 0.1
Акилтрихлорацетаты	1.78 ± 0.08
Акилалканоаты	$2,0 \pm 0,1$
Среднее значение k	1.7 ± 0.2

В соответствии с алгоритмом определения параметров j , рассмотренным в главе 1, были вычислены параметры j охарактеризованных гомологических рядов.

Таблица 2. Значения параметра j уравнения (6) различных гомологических рядов для системы гексан/2,2,2-трифторэтанол

Гомологический ряд	$j \pm s_j$
Алканы	-0.17 ± 0.03
<i>n</i> -Алкены	0.20 ± 0.09
Алкилиодиды	0.64 ± 0.02
Алкилбромиды	0.69 ± 0.04
Алкиларены	0.84 ± 0.02
Арилбромиды	0.96 ± 0.02
Акилтрихлорацетаты	1.52 ± 0.04
Акилбензоаты	1.58 ± 0.02
Акилалканоаты	2.2 ± 0.1
Акилацетаты	2.26 ± 0.04
1-Алканолаы	2.37 ± 0.03
Алканоны	2.41 ± 0.02
Арилалканолаы	2.65 ± 0.08
Алкиларилкетоны	2.79 ± 0.05

Показателем селективности системы по отношению к разным гомологическим рядам является значение параметра k . Сравнивая значения параметров k различных гетерофазных систем, можно сказать, что система гексан/2,2,2-трифторэтанол по сравнению с охарактеризованными ранее системами гексан/нитрометан (1.33×10^{-3}) и гексан/ацетонитрил (1.1×10^{-3}) является наиболее селективной по отношению к разным гомологическим рядам, что подтверждается наибольшей величиной k (1.7×10^{-3}).

В качестве **примера 1** использования системы гексан/2,2,2-трифторэтанол в хромато-распределительном методе, была проведена идентификация компонентов эфирного масла *Heracleum L.* (подробная таблица приведена в тексте диссертации).

Одним из преимуществ хромато-распределительного метода является возможность расчета параметра j с использованием инкрементов (вкладов) различных структурных фрагментов молекулы. Следовательно, используя хромато-распределительный метод, можно идентифицировать компоненты реакционных смесей даже при отсутствии значений параметров j характеризующих соединений. Такое использование хромато-распределительного метода можно проиллюстрировать идентификацией продуктов реакции циклогексанона с PCl_5 (**пример 2**).

В данной реакционной смеси для всех компонентов были определены K_p в гетерофазной системе гексан/2,2,2-трифторэтанол и индексы удерживания (таблица 3). Известно, что основными продуктами реакции циклогексанона с PCl_5 являются 1,1-дихлор- и 1,1,2-трихлорциклогексан (легко идентифицировать на хроматограмме, так как площади пиков этих соединений значительно больше остальных).

Для дихлор- и трихлорциклогексана были вычислены параметры j , их разность равна инкременту атома хлора в алициклических полихлорпроизводных, который составляет 0,71. Для последнего зарегистрированного компонента реакционной смеси с индексом удерживания 1414 значение параметра j отличалось от величины j для трихлорциклогексана на величину (0,70) (таблица 3). Следовательно, это соединение содержит на один атом хлора больше, чем трихлорциклогексан и его можно отнести к тетрахлорциклогексанам. В соответствии с оценками индексов удерживания по аддитивной схеме, охарактеризованной в работе (Зенкевича, Уколов, 2010) данный компонент был идентифицирован как 1-*цис*-2-*транс*-3-*цис*-4-тетрахлорциклогексан.

Таблица 3. Индексы удерживания и коэффициенты распределения (гетерофазная система гексан/2,2,2-трифторэтанол) продуктов реакции циклогексанона с PCl_5

Компонент реакционной смеси	RI	K_p	j	Δj
1,1-Дихлорциклогексан	981	5.3	0.91	
1,1,2-Трихлорциклогексан	1188	2.3	1.62	0.71
1- <i>цис</i> -2- <i>транс</i> -3- <i>цис</i> -4-Тетрахлорциклогексан	1414	1.1	2.32	0.70

Одной из важных задач аналитической химии является установление способов синтеза веществ в результате идентификации примесей.

В образце (1,2-диметил-1-пропенил)бензола (**пример 3**) кроме основного компонента были обнаружены несколько примесей, для которых в системе гексан/2,2,2-трифторэтанол были определены коэффициенты распределения и индексы удерживания (таблица 4).

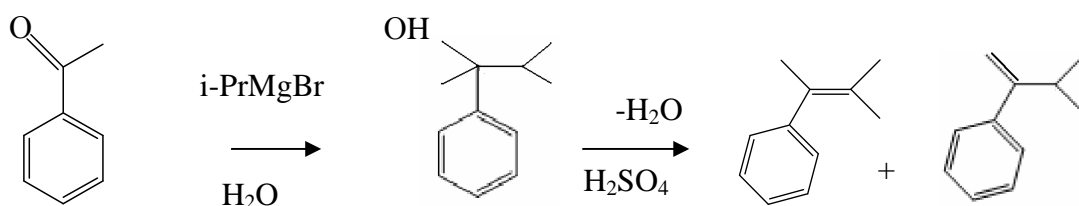
Для оценки параметров j **алкениларенов** (экспериментальные данные отсутствуют) была использована аддитивная схема:

$$j(\text{алкениларены}) = j(\text{алкиларены}) + j(\text{алкены}) - j(\text{алканы}) = 0,84(\pm 0,02) + 0,20(\pm 0,03) - (-0,17)(\pm 0,03) = 1,21(\pm 0,05)$$

Для двух соединений данной смеси параметры j близки к полученной оценке. Следовательно, эти соединения являются изомерными алкениларенами, в том числе основной продукт реакции (1,2-диметил-1-пропенил)бензол и (1-изопропилэтенил)бензол.

Значение параметра j (2,85) первого компонента смеси позволяет отнести его к группе алкиларилкетонов, а индекс удерживания – однозначно идентифицировать как ацетофенон.

Присутствие ацетофенона однозначно указывает на следующую схему синтеза (1,2-диметил-1-пропенил)бензола:



В смеси присутствуют еще две примеси, значения параметров j которых практически одинаковы. Таким образом можно предположить, что они являются производными основного компонента смеси и его изомера и могли образоваться в ходе хранения образца.

Масс-спектрометрический анализ данной смеси подтвердил, что эти компоненты образовались в результате окисления: 2-(1-метилэтил)-2-фенилоксиран и 2,2,3-триметил-3-фенилоксиран (таблица 4).

Таблица 4. Индексы удерживания, коэффициенты распределения и параметры j уравнения (6) компонентов образца (1,2-диметил-1-пропенил)бензола.

RI	K_p^*	j	Соединение
1055	0,08	2,85	Ацетофенон
1091	3,35	1,30	(1,2-Диметил-1-пропенил)бензол
1107	3,19	1,34	(1-Изопропилэтенил)бензол
1142	0,07	3,07	2,2,3-Триметил-3-фенилоксиран
1181	0,06	3,18	Изопропилфенилкетон
1223	0,08	3,14	2-(1-Метилэтил)-2-фенилоксиран

* - значения K_p пересчитаны для системы гексан/2,2,2-трифторэтанол по данным для системы гексан/2,2,2-трифторэтанол (1% воды).

В разделе 3.3 изложены результаты характеристики гетерофазных систем перфтордекалин/алканы (октан, нонан, декан, ундекан) и перфтордекалин/хлороформ.

Впервые для применения в хромато-распределительном методе охарактеризованы системы содержащие перфтордекалин. Их общей особенностью является малая растворимость органических соединений в перфтордекалине.

В гетерофазных системах перфтордекалин/алканы коэффициенты распределения органических соединений закономерно возрастают в гомологических рядах. Однако рассчитанные параметры j различных гомологических рядов оказываются практически одинаковыми в пределах стандартных отклонений. Подобные системы выявлены впервые.

Таблица 5. Значения параметров j уравнения (6) различных гомологических рядов в гетерофазных системах октан/перфтордекалин, нонан/перфтордекалин, декан/перфтордекалин и ундекан/перфтордекалин.

октан/перфтордекалин	
гомологический ряд	j
Алкилфенилкетоны	-0,22±0,07
Трихлорацетаты	-0,21±0,04
Алканы	-0,25±0,01
Алкиларены	-0,22±0,03
нонан/перфтордекалин	
Алканы	-0,37 ± 0,02
Алкиларены	-0,35 ± 0,01
декан/перфтордекалин	
Алканы	-0,26 ± 0,03
Алкиларены	-0,32 ± 0,03
ундекан/перфтордекалин	
Алканы	-0,32 ± 0,01
1-Хлоралканы	-0,21 ± 0,01
Алкиларены	-0,26 ± 0,05

Значения параметров k для всех охарактеризованных систем алкан/перфтордекалин варьируют в небольшом диапазоне (0,8-1,0), что говорит о небольших различиях энергий сольватации гомологической разности. Постоянство параметра j связано с тем фактом, что в таких системах алкан/перфтордекалин нет каких-либо специфических взаимодействий функциональных групп аналитов с растворителями, а вариации K_p обусловлены только гомологическими разностями, то есть только неспецифическими взаимодействиями (оба растворителя неполярны).

В связи с постоянством параметра j для разных гомологических рядов данные системы можно использовать в хромато-распределительном методе только для индивидуальной идентификации аналитов, то есть с использованием коэффициентов распределения, а не параметров j .

Дополнительно были рассмотрены еще две системы перфтордекалин/полярный компонент.

Гетерофазная система $C_{10}F_{18}$ /хлороформ также оказалась непригодной для групповой идентификации аналитов. Для данной системы характерно уменьшение коэффициентов распределения гомологов (в рядах алкилбромидов, алкилфенилкетонов и алканов), что встречается впервые и приводит к отрицательным значениям k . В случае 1-алканолов значения коэффициентов распределения для трех представителей гомологического ряда практически одинаковы в пределах их стандартных отклонений, поэтому в данном случае вычисление параметра k невозможно (таблица 6).

Таблица 6. Коэффициенты распределения соединений различных гомологических рядов, параметры j и k уравнения (6) в гетерофазной системе хлороформ/перфтордекалин

Алкилбромиды	RI	K_p	$\lg K_p$	$k \times 10^3$	$K_{cp.} \pm S_k$	$j \pm S_j$
$C_8H_{17}Br$	1132	0,051	-1,29	-0,60		$0,66 \pm 0,01$
$C_9H_{19}Br$	1235	0,044	-1,36			
$C_{10}H_{21}Br$	1340	0,038	-1,42			
Алкилфенилкетоны						
$PhCOC_3H_7$	1270	0,037	-1,43	-0,45		$0,71 \pm 0,02$
$PhCOC_5H_{11}$	1461	0,030	-1,53			
$PhCOC_6H_{13}$	1561	0,027	-1,56			
1-Алканолы						
$C_7H_{15}OH$	958	0,026	-1,59	-	$-0,55 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,07$
$C_8H_{18}OH$	1060	0,027	-1,57			
$C_9H_{20}OH$	1162	0,028	-1,55			
Алканы						
C_9H_{20}	900	0,104	-0,98	-0,62		$0,51 \pm 0,03$
$C_{11}H_{24}$	1100	0,072	-1,14			
$C_{13}H_{28}$	1300	0,061	-1,21			
$C_{15}H_{32}$	1500	0,045	-1,35			
$C_{17}H_{36}$	1700	0,031	-1,50			

В разделе 3.4 изложены результаты характеристики гетерофазной системы перфтордекалин/ацетонитрил.

Эта система, как и все остальные, в которых одним из растворителей является перфтордекалин, обладает уникальными свойствами.

В данной системе значения K_p гомологов в пределах стандартных отклонений остаются постоянными в пределах каждого ряда. Следовательно, в данной системе различия в неспецифических взаимодействиях очень слабые, а значения K_p аналитов определяются только специфическими взаимодействиями, то есть функциональной группой (таблица 7).

Таким образом, в случае использования гетерофазной системы перфтордекалин/ацетонитрил нет необходимости в расчете параметра j . Провести групповую идентификацию аналита можно, используя только его коэффициент распределения.

Таблица 7. Коэффициенты распределения соединений различных гомологических рядов в гетерофазной системе перфтордекалин/ацетонитрил

Гомологический ряд	Общая формула	ФН	$\langle K_p \rangle \pm s_K$
Алканы	C_nH_{2n+2}	0	1.02 ± 0.08
Алкены	C_nH_{2n}	1	0.43 ± 0.04
Циклоалканы	C_nH_{2n}	1	0.74 ± 0.13
Алкины	C_nH_{2n-2}	2	0.06 ± 0.02
Сопряженные диены	C_nH_{2n-2}	2	0.24 ± 0.06
Циклодиены	C_nH_{2n-4}	3	0.19 ± 0.03
Бициклоалкены	C_nH_{2n-4}	3	0.37 ± 0.14
Арены	C_nH_{2n-6}	4	0.10 ± 0.02
Алкениларены	C_nH_{2n-8}	5	0.06 ± 0.02
Хлоралканы	$C_nH_{2n+1}Cl$	0	0.13 ± 0.02
Бромалканы	$C_nH_{2n+1}Br$	0	0.09 ± 0.02
Йодалканы	$C_nH_{2n+1}I$	0	~ 0.01
Триалкиламины	$C_nH_{2n+3}N$	0	0.84 ± 0.08

Из приведенных данных следует, что определение K_p в системе перфтордекалин/ацетонитрил можно отнести к простым и надежным методам идентификации непредельных углеводородов разных классов. В первую очередь, по значениям K_p можно различать алкены и циклоалканы с одинаковыми значениями формальной непредельности (ФН = 1).

Подобные статистически значимые различия в значениях K_p прослеживаются и для других углеводородов с одинаковыми значениями ФН, например алкинов (0.06 ± 0.02) и сопряженных диенов (0.24 ± 0.06) с ФН = 2. При дальнейшем увеличении ФН интервалы вариаций $\langle K_p \rangle \pm s_K$ закономерно начинают перекрываться в пределах $\pm 2s_K$, например у циклодиенов (0.19 ± 0.03) и бициклоалкенов (0.37 ± 0.14), аренов (0.10 ± 0.02 , ФН = 4) и алкилстиролов (0.06 ± 0.02 , ФН = 5). Значения K_p еще более непредельных соединений (алкил-замещенные нафталины, бифенилы и др.) не превышают 0.01 – 0.02. Для всех соединений с функциональными группами, содержащими активные атомы водорода (ОН, NH, SH), выполняется условие $K_p \approx 0$. Следовательно, рассматриваемая гетерофазная система перфтордекалин/ацетонитрил характеризуется особой селективностью по отношению к углеводородам разных классов с формальной непредельностью ориентировочно не более 5.

В разделе 3.5 изложены результаты характеристики системы декан/ацетонитрил. Проведено сравнение гетерофазных систем гексан/ацетонитрил и декан/ацетонитрил с целью установления влияния увеличения цепи алкана на селективность гетерофазной системы [параметр k уравнения (6)] по отношению к соединениям разных гомологических рядов.

Растворимость алканов в ацетонитриле при переходе к высшим гомологам заметно снижается. Это может быть связано с увеличением их молярных объемов. Параметр k уравнения (6), а, следовательно, селективность системы по отношению к соединениям разных гомологических рядов увеличиваются при уменьшении взаимной растворимости компонентов. Таким образом, варьируя растворитель, можно обеспечить различную селективность систем алкан/ацетонитрил.

Увеличение селективности можно проиллюстрировать, сравнив значения параметров j для алкилбромидов (RBr) и алкиларилкетонов (ArCOR) для гетерофазных систем гексан/ацетонитрил и декан/ацетонитрил (таблица 8).

Таблица 8. Сравнение значений параметров j уравнения (6) для алкилбромидов (RBr) и алкиларилкетонов (ArCOR) в системах гексан/ацетонитрил и декан/ацетонитрил

Система	$j(\text{RBr})$	$j(\text{ArCOR})$	Δj
$\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_3\text{CN}$	$0,60 \pm 0,04$	$1,69 \pm 0,08$	1,1
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}/\text{CH}_3\text{CN}$	$0,80 \pm 0,22$	$2,13 \pm 0,18$	1,3

Использование гетерофазной системы декан/ацетонитрил можно проиллюстрировать **примером 4**.

В образце 2,3-диметил-1,3-бутадиена (RI = 598) была обнаружена примесь с индексом удерживания 640. Для идентификации этой примеси хромато-распределительным методом необходима система растворителей, сигналы компонентов которой на хроматограмме не перекрывались бы с сигналами аналитов. По этой причине для идентификации данной примеси была выбрана гетерофазная система декан/ацетонитрил.

Коэффициенты распределения основного компонента и примеси, и соответствующие параметры j приведены в таблице 9. Параметр j характеризующей примеси оказался примерно вдвое меньше, чем параметр j диена, следовательно можно предположить, что данная примесь относится к ряду с меньшей формальной неопределенностью, то есть к алкенам.

Таблица 9. Значения индексов удерживания и параметров j уравнения (6) для 2,3-диметилбутадиена, примеси диена и 1-нонена

Аналит	RI	K_p	j
2,3-Диметилбутадиен -1,3	598	$5,1 \pm 0,2$	0,07
Примесь диена	640	$6,2 \pm 0,2$	0,04
1-Нонен	889	$13,1 \pm 0,4$	0,04

Для подтверждения данного предположения был определен параметр j уравнения (6) 1-нонена. Параметры j идентифицируемой примеси и нонена оказались равными, таким образом данную примесь можно отнести к

ряду алкенов. По индексу удерживания установлено, что примесь в образце 2,3-диметил-1,3-бутадиена является 2,3-диметилбутеном-2.

В разделе 3.6 обсуждается влияние взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем на значения параметров k уравнения (6), а, следовательно, и на селективность гетерофазных систем по отношению к соединениям различных гомологических рядов (таблица 10).

Таблица 10. Сравнение взаимной растворимости компонентов различных гетерофазных систем и значений параметра k уравнения (6).

Гетерофазная система А/В	Растворимость, % масс.		Сумма растворимостей обоих компонентов	Значение коэффициента $(k \pm s_a) \times 10^3$ в формуле (6)
	А в В (x_1)	В в А (x_2)		
C_6H_{14}/CH_3CN	$13,5 \pm 0,8$; ($13,2 \pm 0,7$)*	$3,0 \pm 0,2$ ($2,7 \pm 0,2$)*	16,5	$(1,1 \pm 0,2)^*$
$C_{10}H_{22}/CH_3CN$	$2,98 \pm 0,13$	$1,50 \pm 0,12$	4,5	$1,25 \pm 0,07$
C_6H_{14}/CH_3NO_2	$1,9 \pm 0,1$ ($2,0 \pm 0,2$)**	$2,4 \pm 0,1$ ($1,7 \pm 0,3$)**	4,3	$(1,33 \pm 0,05)^{**}$
C_6H_{14}/CF_3CH_2OH	$1,4 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	4,1	$1,67 \pm 0,12$
$C_8H_{18}/C_{10}F_{18}$	$4,8 \pm 0,3$	$27,8 \pm 1,8$	32,6	$0,78 \pm 0,07$
$C_9H_{20}/C_{10}F_{18}$	$3,2 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,5$	18,5	$0,88 \pm 0,05$
$C_{10}H_{22}/C_{10}F_{18}$	$1,9 \pm 0,2$	12 ± 3	13,9	$1,02 \pm 0,16$
$C_{11}H_{24}/C_{10}F_{18}$	$0,58 \pm 0,06$	12 ± 1	12,6	$1,00 \pm 0,03$
$C_8H_{17}OH/H_2O$	$0,056^{***}$	$0,00004^{***}$	0,056	$5,5 \pm 0,1^{**}$

*- значение параметра k определено в работе (Зенкевич, Васильев, 1993)

** - значение параметра k определено в работе (Зенкевича, Цибульская, 1997)

***-значения растворимости указаны на сайте <http://sdata.nist.gov/solubility>

Из данных таблицы 10 можно утверждать, что параметр k антибатно зависит от суммы растворимостей компонентов гетерофазных систем друг в друге, что иллюстрирует рисунок 1.

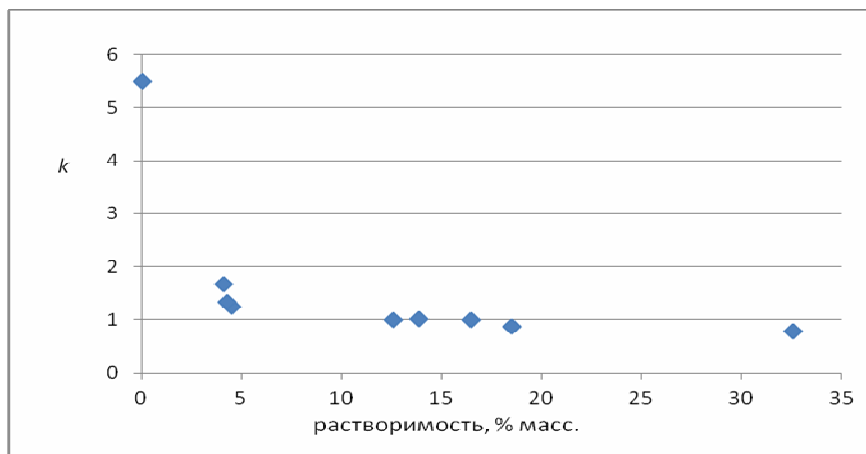


Рис. 1. Иллюстрация антибатной зависимости коэффициентов k уравнения (6) и взаимной растворимости компонентов различных гетерофазных систем.

Таким образом, зная растворимость компонентов гетерофазной системы друг в друге можно предсказывать ее селективность по отношению к различным гомологическим рядам.

В разделе 3.7 обсуждаются особенности алгоритма идентификации аналитов (изомеров, гомологов и конгенов) с использованием параметров j и коэффициентов распределения (таблица 11).

Таблица 11. Условия идентификации гомологов, изомеров и конгенов в хромато-распределительном методе

Таксономические группы соединений	Условия
Изомеры	$K_p \approx \text{const}, j \approx \text{const}$
Гомологи	$K_p \neq \text{const}, j \approx \text{const}$
Конгены	$\Delta j \approx \text{const}, K_p \neq \text{const}, j \neq \text{const}$

Примеры закономерностей вариаций K_p и параметров j для гомологов или конгенов подробно рассмотрены выше, в разделах 3.2 и 3.3.

В данном разделе обсуждается пример идентификации продуктов алкилирования бензола изопентиловым спиртом и 2-октанолом, идентификацию проводили с использованием системы гексан/ацетонитрил.

При анализе реакционной смеси продуктов алкилирования бензола 2-октанолом, обнаружено три компонента (пример 5, таблица 12).

Таблица 12. Значения K_p , RI и параметров j уравнения (6) в системе гексан/ацетонитрил продуктов алкилирования бензола 2-октанолом.

Компонент	RI	K_p	j
1	1344 ± 8	$4,4 \pm 0,5$	0,70
2	1358 ± 10	$5,0 \pm 0,5$	0,66
3	1390 ± 13	$4,7 \pm 0,4$	0,72

Соответствие всех значений j интервалу $0,70 \pm 0,05$ означает, что обнаруженные три компонента являются изомерными алкиларенами.

Кроме этого была проанализирована смесь продуктов алкилирования бензола изопентиловым спиртом (пример 6, таблица 13).

Таблица 13. Значения K_p , RI и параметров j уравнения (6) в системе гексан/ацетонитрил продуктов алкилирования бензола изопентиловым спиртом

Компонент	RI	K_p	j
1	1401 ± 1	$5,2 \pm 0,5$	0,68
2	1422 ± 1	$6,7 \pm 0,6$	0,59
3	1478 ± 2	$7,1 \pm 0,6$	0,63

В данном случае по значению параметра j все три компонента также могут быть отнесены к алкиларенам, поскольку отличаются от средней для этого ряда величины 0,70 не более, чем на два стандартных отклонения. Некоторая аномалия параметра j для второго компонента может быть связана с особенностями его структуры (например, с наличием сильно разветвленных алкильных заместителей). Другая аномалия данных таблицы 13 связана с абсолютным значением K_p первого компонента, которое несколько меньше, чем для двух других. Из этого следует, что его можно считать предыдущим гомологом. Образование такого гомолога может быть обусловлено либо присутствием следов спиртов C_4H_9OH в 3-метил-1-бутаноле, либо частичной деструкцией интермедиатов – карбениевых ионов – в условиях реакции.

ВЫВОДЫ

1. Для использования в хромато-распределительном методе предложена гетерофазная система гексан/2,2,2-трифторэтанол, полярный компонент которой содержит активный атом водорода. Подтверждена возможность использования этой системы для групповой идентификации аналитов с применением соотношения, связывающего коэффициенты распределения (K_p) и хроматографические индексы удерживания (RI), $j = kRI - \log K_p$.
2. При сравнении коэффициентов этого уравнения с данными для ранее охарактеризованных систем установлена антибатная зависимость значений параметров k и, следовательно, селективности гетерофазных систем и взаимной растворимости их компонентов.
3. Впервые охарактеризованы гетерофазные системы одним из компонентов которых является перфтордекалин. Установлено, что гетерофазные системы алканы/перфтордекалин и хлороформ/перфтордекалин обладают уникальными свойствами. Для первой системы параметры j одинаковы для различных гомологических рядов, вторая система характеризуется уникальным убыванием коэффициентов распределения в гомологических рядах. По указанным причинам использование этих систем в хромато-распределительном методе недостаточно информативно.
4. Установлена уникальность гетерофазной системы перфтордекалин/ацетонитрил, для которой наблюдается исключительно слабо выраженная зависимость K_p гомологов от числа атомов углерода в их молекулах (или, иначе, от их положения в соответствующих рядах), то есть коэффициенты распределения практически постоянны в пределах гомологического ряда. Следовательно, определение K_p в системе перфтордекалин/ацетонитрил можно рекомендовать как простой и надежный метод идентификации непредельных углеводородов разных классов.

5. Разработан способ определения взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем органических растворителей, представляющий собой модифицированный вариант метода абсолютной градуировки.
6. Предложен способ пересчета значений коэффициентов распределения, измеренных при одной температуре, в значения коэффициентов распределения при стандартной температуре с использованием внутреннего стандарта. Показано, что для уменьшения погрешностей такого пересчета K_p в качестве внутренних стандартов следует выбирать гомологи характеризуемых аналитов.
7. Установлены закономерности вариаций K_p и параметров j в различных таксономических группах органических соединений, в том числе для изомеров ($K_p \approx \text{const}, j \approx \text{const}$), гомологов ($K_p \neq \text{const}, j \approx \text{const}$) и конгенов ($K_p \neq \text{const}, j \neq \text{const}, \Delta j \approx \text{const}$).
8. Показано, что одним из основных источников погрешностей определения K_p является присутствие неконтролируемых примесей воды в полярных органических растворителях. Таким образом, осушение полярных органических растворителей является необходимым условием применения хромато-распределительного метода.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. *Зенкевич И.Г., Кушакова А.С., Мамедова Ф.Т.К.* Возможности прямого газохроматографического определения содержания основного компонента в жидких органических веществах // *Аналитика и контроль*. 2008. Т. 13. №2. С. 106-113.
2. *Зенкевич И.Г., Кушакова А.С.* Газохроматографическое определение взаимной растворимости компонентов бинарных гетерофазных систем органических растворителей // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. №11. С. 2158-2164.
3. *Кушакова А.С., Зенкевич И.Г.* Влияние взаимной растворимости компонентов гетерофазных систем растворителей на параметры гомологической зависимости коэффициентов распределения // *Вестник СПбГУ*. 2009. Т. 4. С. 4. С. 134-138.
4. *Кушакова А.С., Ткаченко К.Г., Зенкевич И.Г.* Определение компонентного состава эфирных масел борщевиков *Heracleum L.* с использованием хромато-распределительного метода // *Химия растительного сырья*. 2010. Т. 4. С. 111-114.
5. *Зенкевич И.Г., Кушакова А.С.* Уникальные вариации коэффициентов распределения в гомологических рядах в гетерофазной системе перфтордекалин/ацетонитрил // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81. №2. С. 237-244.
6. *Зенкевич И.Г., Уколов А.И., Кушакова А.С., Густылева Л.К.* Идентификация изомерных алкиларенов с использованием хромато-распределительных методов и аддитивной оценки газохроматографических индексов удерживания // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 12. С. 1282-1289.

- 7.** Кушакова А.С., Зенкевич И.Г. Использование гетерофазной системы гексан/2,2,2-трифторэтанол в хромато-распределительном методе // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. №. 2. С. 113-118.
- 8.** “New method of gas-chromatographic determination of mutual solubility of restrictedly miscible organic solvents” International Conference. “Universities contribution in the organic chemistry progress” SPb. 22-25 June. 2009. P.73.
- 9.** “Gas-chromatographic determination of mutual solubility of restrictedly miscible organic solvents” Всероссийская конференция “Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии” Самара. 6-10 июль 2009. С.45.
- 10.** “Influence of mutual solubility of organic solvents on selectivity of chromatopartition method” The XXXIInd symposium chromatographic methods of investigating the organic compounds Poland. Katowice. 1-6 June. 2009. P.49.
- 11.** “Application of partition coefficients in the system hexane – 2,2,2-trifluoroethanol in chromatographic identification” International conference “Main tendency of developing of chemistry in the beginning of XXIth century” SPb. 23-26 April. 2009. P.123.
- 12.** “Identification of unsaturated hydrocarbons with different DBE-values using partition in the system perfluorodecalin/acetonitrile” Молодежная научная конференция «Идеи и наследие А.Е.Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века» Санкт-Петербург. 23-26 март. 2010. № 1-74.
- 13.** “Применение хромато-распределительного метода для решения различных аналитических задач” «Хроматография – народному хозяйству» Дзержинск. 19-23 апрель. 2010. С.74.
- 14.** “Identification of homologous and isomers in reaction mixtures with using chromatopartition method” ISCC, 34th International Symposium on Capillary Chromatography Riva del Garda, Italy. May 30 - June 4. 2010. P.199.
- 15.** “Использование системы перфтордекалин/октан в хромато-распределительном методе” IV Международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС–2010. Воронеж. 20–24 сентябрь 2010. С.37.
- 16.** “Аномальные свойства гетерофазной системы перфтордекалин/ацетонитрил и ее применение при газохроматографической идентификации органических соединений ” IV Международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС–2010. Воронеж. 20–24 сентябрь 2010. С.260.
- 17.** “Identification of components of essential oils of *Heracleum* species using chromatopartition method” Phytopharm 2010. 14th International Congress. Санкт-Петербург. 1-3 июля 2010. С.67.