

# Применение молекулярно-статистических методов расчета термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений

А.К.Буряк

Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)335–1778

Рассмотрено современное состояние исследований по теоретическому описанию адсорбции в области Генри полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом применительно к идентификации органических соединений в сложных смесях. Сопоставлены различные подходы, применяемые для введения поправок в параметры атом-атомных потенциалов, которые используются для определения термодинамических характеристик адсорбции. Приведены примеры применения расчетов при хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации модельных и реальных органических веществ, в том числе изомеров. Библиография — 89 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	788
II. Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции	789
III. Применение теоретических методов для идентификации соединений	795

## I. Введение

Идентификация органических соединений в смесях — одна из наиболее сложных задач физической органической химии. Основная трудность, возникающая при работе со смесями, заключается в том, что одновременно необходимо решить две проблемы: разделить смесь на отдельные компоненты и идентифицировать их. В настоящее время наиболее информативным и надежным методом идентификации органических соединений является хромато-масс-спектрометрия (ХМС).<sup>1</sup> Современные приборы позволяют анализировать летучие соединения в режиме газовая хроматография – масс-спектрометрия (ГХ – МС), нелетучие — в режиме жидкостная хроматография – масс-спектрометрия (ЖХ – МС).<sup>2</sup> Использование различных методов ионизации дает возможность получать стабильные молекулярные ионы, варьировать фрагментацию, проводить детектирование положительных и отрицательных ионов.<sup>2,3</sup> В последние годы существенно расширился диапазон определяемых масс, за счет применения новых методов ионизации.<sup>4</sup> Важнейшим преимуществом масс-спектрометрии является возможность определения масс молекулярного и фрагментных ионов в режиме высокого разрешения с точностью до миллионных долей атомных

единиц массы, что позволяет практически однозначно установить элементный состав молекул исследуемых соединений.<sup>5</sup> Единственным ограничением, сдерживающим широкое применение масс-спектрометров высокого разрешения для идентификации веществ, является их высокая стоимость, в 5–10 раз превышающая стоимость приборов для рутинного анализа.<sup>6</sup> Возможной альтернативой методу ХМС могли бы быть хромато-ИК- и хромато-ЯМР-спектроскопические методы,<sup>7</sup> однако их развитие сдерживается из-за невысокой чувствительности ИК-спектроскопии и недостаточном быстродействии приборов ЯМР.

Вместе с тем даже такой мощный метод как масс-спектрометрия с высоким разрешением не позволяет проводить надежную идентификацию изомеров в сложных смесях. Это связано с тем, что различия во фрагментации трудно однозначно связать со структурой конкретного изомера. Поэтому огромное значение приобретает использование для идентификации соединений хроматографических данных.<sup>8</sup> Методы хроматографической идентификации веществ с помощью стандартов, специфических детекторов, предварительных химических реакций,<sup>9</sup> хроматографических спектров<sup>10</sup> и зависимостей индексов удерживания от различных характеристик молекул<sup>11</sup> достаточно подробно разработаны и мы не будем их рассматривать. Однако все эти методы по трудоемкости, информативности и надежности существенно уступают методу ХМС.

Говоря о ХМС-идентификации, необходимо отметить, что существуют три группы методов определения структуры соединений на основе масс-спектрометрической информации.

1. Библиотечный поиск, основанный на сравнении спектра неизвестного соединения со спектрами из банков данных или из библиотек с целью нахождения тех из них,

А.К.Буряк. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон: (095)330–1929, e-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru  
Область научных интересов: адсорбция, хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

Дата поступления 12 февраля 2002 г.

которые лучше всего соответствуют спектру исследуемого соединения.<sup>12</sup>

2. Методы, базирующиеся на предсказании структуры соединения на основе правил фрагментации.<sup>13</sup>

3. Методы распознавания веществ, состоящие в установлении структурных особенностей посредством статистического анализа.<sup>14</sup>

Для успешного применения масс-спектрометрии для установления строения органических соединений необходимо использование эмпирических правил и закономерностей, полученных при исследовании большого числа соединений, относящихся к различным структурным классам,<sup>13, 15</sup> наличие больших библиотек стандартных масс-спектров (до 300 тыс.) соединений, использование мощных компьютерных программ распознавания образов, привлекающих для расшифровки структуры данные (не только экспериментальные, но и расчетные<sup>17</sup>) других спектральных методов,<sup>16</sup> а также современной вычислительной техники. Применение ХМС позволяет помимо масс-спектральной получать еще и хроматографическую информацию, а именно индексы удерживания на разных неподвижных фазах. Эти величины достаточно точно благодаря тому, что масс-спектрометр является высокоселективным детектором, и разрешение хроматографических пиков на ионных масс-хроматограммах, как правило, значительно выше, чем на хроматограммах, регистрируемых другими детекторами.

Комбинирование хроматографических методов идентификации с ХМС при изучении изомеров в сложных смесях обычно используют в исследованиях, ведущихся в двух направлениях: при идентификации на основании полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов величин удерживания<sup>18</sup> и при идентификации с использованием расчетных индексов удерживания.<sup>19</sup>

Индекс удерживания — качественная характеристика молекулы, связанная корреляционными зависимостями с ее физико-химическими параметрами, например, температурой кипения, плавления, поляризумостью.<sup>8, 11, 19</sup> К настоящему времени найдено множество уравнений, связывающих величины удерживания, пересчитанные в индексы, с различными физико-химическими свойствами молекул, в том числе и молекул изомеров.<sup>20</sup> Обычно в таких уравнениях используют так называемые инкременты, характеризующие отдельные фрагменты молекул, из которых можно построить новую молекулу. Основным недостатком такого подхода является то, что из инкрементов складывают не реальную, а приближенную геометрическую структуру. В этом случае учесть тонкие внутримолекулярные влияния, особенно характерные для изомеров, можно только путем введения специальных, причем достаточно произвольных поправок на разного рода эффекты.<sup>21</sup> В целом ситуация сходна с той, которая возникает при попытке получения точных значений поляризумости молекул на основании аддитивных схем: для достижения высокой точности необходимо слишком много поправок. Другим недостатком данного метода является необходимость экспериментального определения инкрементов на основе широкого набора реферных молекул.<sup>22</sup> К настоящему времени сформированы большие базы данных по экспериментальным индексам удерживания, которые можно эффективно использовать для идентификации отдельных классов органических молекул.<sup>23, 24</sup> Такие базы дополняют и расчетными индексами, но широко их еще не применяют.

Используя полуэмпирическую молекулярно-статистическую теорию адсорбции, можно рассчитывать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), в том числе и величины удерживания молекул органических веществ разных классов. Теория основана на использовании атом-атомных потенциалов (ААП) взаимодействия атомов сорбента с атомами сорбата. Ее важным преимуществом является то,

что при расчетах величин удерживания используют реальную структуру молекулы, определенную из электронографических данных или построенную с учетом закономерностей изменения валентных углов и длин связей. В случае изомеров только с помощью расчетов ТХА на основе реальных данных о структуре молекул можно надежно их идентифицировать.

## II. Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции

### 1. Область применения молекулярно-статистических расчетов

К настоящему времени проведены молекулярно-статистические расчеты ТХА для широкого круга адсорбентов и адсорбатов. Известны расчеты ТХА инертных газов, простейших полярных молекул и углеводородов на цеолитах разного типа<sup>25</sup> и пористом кристаллическом кремнеземе — силикагеле.<sup>26–28</sup> Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы графитированная термическая сажа (ГТС) — углеводороды и их производные.<sup>29</sup> Графитированная термическая сажа является хорошим модельным сорбентом, так как имеет однородную плоскую поверхность, геометрия и химические свойства которой достаточно подробно изучены. Накоплен обширный экспериментальный материал по адсорбции органических соединений разных классов на поверхности ГТС.<sup>29, 30</sup> Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчетов адсорбции на поверхности ГТС является то, что данный процесс чрезвычайно чувствителен к структуре адсорбируемых молекул. Это дает возможность разделять геометрические изомеры.<sup>30–32</sup> Сочетание молекулярно-статистических расчетов и данных ХМС-исследований в большинстве случаев позволяет однозначно идентифицировать отдельные изомеры в сложных смесях.<sup>18, 32</sup>

### 2. Методика молекулярно-статистических расчетов

В работах Киселева и Понкуса<sup>29, 30</sup> разработан полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик физической адсорбции газов на ГТС при предельно низких степенях заполнения ее поверхности. В рамках этого метода расчеты константы Генри ( $K_1$ ) для адсорбции квазижестких молекул проводят по уравнению

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \int \int \left( \frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{\Phi_0}{kT} \right) \sin \Theta d\Theta d\psi, \quad (1)$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi_z''$  — значения потенциальной функции  $\Phi$  взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента в потенциальном минимуме и ее второй производной по расстоянию  $z$  центра масс молекулы от поверхности адсорбента;  $\Theta$  и  $\psi$  — углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента. Величины  $\Phi_z''$ ,  $\Phi_0$  и равновесное расстояние  $z_0$  зависят от  $\Theta$  и  $\psi$ . Потенциальную функцию  $\Phi$  представляют в виде суммы ААП взаимодействия каждого атома адсорбируемой молекулы (A) с каждым атомом углерода ГТС ( $C_{GTCS}$ ).

$$\Phi = \sum_A \sum_{C_{GTCS}} \varphi_{A...C_{GTCS}}. \quad (2)$$

Потенциал  $\varphi_{A...C_{GTCS}}$  записывают в форме Бакингема — Корнера (6, 8, exp)

$$\varphi_{A...C_{GTCS}} = -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8} + B \exp(-qr), \quad (3)$$

где  $C_6$ ,  $C_8$  — параметры потенциала диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного взаимодействий;  $r$  — межатомное расстояние;  $B$  и  $q$  — параметры потенциала отталкивания. Параметры  $C_8$  и  $C_6$  оценивают с помощью приближенных квантово-механических формул. Для  $C_6$  используют формулу Кирквуда–Мюллера

$$C_6 = -6m_e c^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{(\alpha_a/\chi_a) + (\alpha_b/\chi_b)}, \quad (4)$$

где  $m_e$  — масса электрона;  $c$  — скорость света;  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  — поляризуемости атомов  $a$  и  $b$ ;  $\chi_a$  и  $\chi_b$  — диамагнитные восприимчивости атомов  $a$  и  $b$ .

Параметр  $C_8$  оценивают по формуле

$$C_8 = \frac{45h^2}{32\pi^2 m_e} \alpha_a \alpha_b \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_b/\chi_b}{\alpha_a/\chi_a} + 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_a/\chi_a}{\alpha_b/\chi_b} + 1 \right)^{-1} \right], \quad (5)$$

где  $h$  — постоянная Планка. Параметр отталкивания  $B$  выражают через равновесное межатомное расстояние  $r_0$  и остальные параметры ААП, используя условие равновесия всех составляющих сил притяжения и отталкивания при  $r = r_0$

$$\left( \frac{d\varphi}{dr} \right)_{r=r_0} = 0, \quad (6)$$

$$B = \frac{6C_6 \exp(qr_0)}{qr_0^7} \left( 1 + \frac{4C_8}{3C_6 r_0^2} \right). \quad (7)$$

Параметр  $q$  принимают равным  $35.7 \text{ нм}^{-1}$ . Равновесное расстояние  $r_0$  обычно оценивают, используя кристаллохимические данные или данные по взаимодействию атомов молекул адсорбата с ГТС. В частности, для  $\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}$  принято значение  $r_0 = 0.382 \text{ нм}$  (оно получено из данных о свойствах решетки графита), для  $\text{H}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}$  —  $r_0 = 0.341 \text{ нм}$ . Суммирование  $\varphi$  по атомам углерода ГТС над базисной гранью графита проводят с использованием приближения Крауэлла.<sup>30</sup> Потенциальную функцию  $\Phi_i$  взаимодействия  $i$ -атома молекулы с базисной гранью графита рассчитывают по уравнению

$$\Phi_i = -C_{6,i} \frac{\pi \vartheta}{2d^4} \xi \left[ \frac{z_i}{d}, 4 \right] - C_{8,i} \frac{\pi \vartheta}{3d^6} \xi \left[ \frac{z_i}{d}, 6 \right] + \frac{2B_i \pi \vartheta}{q^2} (qz_i + 1) e^{-qz}, \quad (8)$$

где  $\vartheta = 0.382 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$  — число атомов углерода, приходящееся на единицу площади базисной плоскости графита;  $d$  — межплоскостное расстояние в графите, равное  $0.356 \text{ нм}$ ;  $\xi$  — дзета-функция Римана;  $z_i$  — расстояние от рассматриваемого  $i$ -атома до плоскости, проходящей через центры атомов наружного атомного слоя графита. В выражении (8) учитывается вклад в энергию отталкивания только от наружного атомного слоя графита.

Дифференциальные мольные изменения внутренней энергии  $\Delta U_1$  и энтропии  $\Delta S_1$  при адсорбции находят по формулам

$$\Delta U_1 = RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT}, \quad (9)$$

$$\frac{\Delta S_1}{R} = \ln K_1 + T \frac{d \ln K_1}{dT} - 1. \quad (10)$$

Для расчетов ТХА используют специальную программу.<sup>33</sup> Параметр  $C_6$  сначала оценивают по формуле (4). Однако значения  $K_1$  и  $\Delta U_1$ , рассчитанные с использованием найденной таким путем величины  $C_6$ , заметно отличаются от соответствующих экспериментальных данных.<sup>29</sup> Поэтому далее, используя формулы (4)–(11) и экспериментальные значения  $K_1$  для одного–двух простейших представителей рассматриваемого класса углеводородов, уточняют ААП взаимодействия атомов молекул адсорбата с ГТС ( $\varphi_{\text{H}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$  и  $\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$  для каждого атома молекулы в разных валентных состояниях). Уточнение  $\varphi_{\text{H}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$  и  $\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$  осуществляют в предположении, что параметры  $C_8/C_6$ ,  $r_0$  и  $q$ , оцененные с учетом свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, близки к точным, и что справедливо равенство

$$\frac{C_{6,\text{C...C}}}{C_{6,\text{C...H}}} = \frac{C_{6,\text{C...C}}^{\text{KM}}}{C_{6,\text{C...H}}^{\text{KM}}}, \quad (11)$$

где  $C_{6,\text{C...C}}$  и  $C_{6,\text{C...H}}$  — значения параметров, удовлетворяющие экспериментальным данным;  $C_{6,\text{C...C}}^{\text{KM}}$  и  $C_{6,\text{C...H}}^{\text{KM}}$  — значения параметра  $C_6$ , оцененные по формуле Кирквуда–Мюллера. При справедливости этих допущений уточненные потенциальные функции  $\varphi$  связаны с приближенными функциями  $\varphi^*$  соотношениями

$$\varphi = \beta \varphi^*, \quad (12)$$

$$\Phi = \sum_A \sum_{\text{C}_{\text{ГТС}}} \varphi = \beta \sum_A \sum_{\text{C}_{\text{ГТС}}} \varphi^* = \beta \Phi^*, \quad (13)$$

где

$$\beta = \frac{C_{6,\text{C...C}}}{C_{6,\text{C...C}}^{\text{KM}}} = \frac{C_{6,\text{C...H}}}{C_{6,\text{C...H}}^{\text{KM}}}. \quad (14)$$

Обычно коэффициент  $\beta$  определяют, сопоставляя рассчитанные на основании  $\Phi^*$  и экспериментально найденные значения  $K_1$ . Уравнения для уточненных таким образом потенциалов взаимодействия атомов молекул алканов с ГТС (в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) имеют следующий вид:

$$\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}} = -1.386 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-6} - 2.148 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + \quad (15)$$

$$+ 1.89 \cdot 10^5 \exp(-35.7r),$$

$$\varphi_{\text{H}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}} = -0.498 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-6} - 0.950 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + \quad (16)$$

$$+ 3.60 \cdot 10^4 \exp(-35.7r).$$

Рассчитанные с помощью этих потенциалов значения  $K_1$  и  $\Delta U_1$  для алканов с известной молекулярной структурой близки к экспериментальным. В предположении, что потенциал  $\varphi_{\text{H}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$  для атома водорода в молекулах углеводородов не зависит от валентного состояния атома углерода, и что параметры  $r_0$  и  $q$  одинаковы для углерода во всех валентных состояниях, найдено

$$\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}} = \delta \varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}, \quad (17)$$

где  $\delta$  — параметр, зависящий от валентного состояния атома углерода.

С использованием экспериментальных значений  $K_1$  для этилена получено

$$\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}} = -1.48 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-6} - 2.30 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + \quad (18)$$

$$+ 2.026 \cdot 10^5 \exp(-35.7r).$$

Опираясь на экспериментальные значения  $K_1$  для адсорбции ацетилена, определяют также потенциал  $\varphi_{\text{C}_{\text{...C}_{\text{ГТС}}}}$ . С использованием этих потенциалов были рассчитаны ТХА на поверхности ГТС для большого числа углеводородов: алканов,<sup>34</sup> циклоалканов,<sup>29,35</sup> алkenов, алкинов,<sup>36</sup> аромати-

ческих углеводородов.<sup>37</sup> Для углеводородов с известной молекулярной структурой рассчитанные таким путем значения ТХА в пределах их погрешности совпадают с соответствующими экспериментальными величинами.

По описанной выше методике определены ААП взаимодействия атомов углерода в графите с кислородом в двух валентных состояниях (в эфирах и кетонах),<sup>38</sup> а также проведены расчеты ТХА на поверхности ГТС для ряда кислородсодержащих органических соединений.<sup>39</sup>

В работах Гьюшона с сотр.<sup>40,41</sup> также был применен молекулярно-статистический метод расчета ТХА различных углеводородов и их хлорпроизводных, однако эти расчеты проводили с использованием неуточненных ААП, поэтому рассчитанные и экспериментальные значения ТХА заметно расходятся. При расчетах  $\Phi$  для сложных сопряженных молекул предпринимали попытки учесть анизотропию поляризуемости графита.<sup>42</sup> Для хлорпроизводных ароматических углеводородов было установлено, что порядок выхода изомеров из колонки лучше описывает модель, в которой не учитывается электростатическое взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента.<sup>41</sup>

Кроме упомянутых выше органических веществ, изучали адсорбцию на поверхности ГТС благородных газов,<sup>29,30</sup> азот-,<sup>43</sup> серу- и селенсодержащих<sup>44</sup> соединений. Некоторые из известных к настоящему времени параметров ААП приведены в табл. 1. Удовлетворительное согласование результатов экспериментов и расчетов с использованием этих параметров получают в случаях, когда взаимное влияние атомов в адсорбированной молекуле невелико. При значительном взаимном влиянии атомов необходимо вводить поправки в ААП. В ряде случаев проведение расчетов затруднено из-за отсутствия точных значений структурных параметров молекул сорбатов.<sup>45</sup>

Таким образом, рассчитанные и экспериментальные значения ТХА соединений, для которых молекулярная структура известна, достаточно хорошо согласуются, если при расчетах потенциальной функции межмолекулярных взаимодействий использовать уточненные значения ААП.

**Таблица 1.** Значения параметров ААП при взаимодействии различных атомов с атомом углерода ГТС.

Элемент	Параметр ААП <sup>a</sup>			$\beta$
	$C_6$	$C_8$	$B$	
Водород	−0.5672	−0.06403	1618.0	—
Фтор	−0.9775	−0.07000	2903.800	0.85
Углерод				
$sp^3$	−1.5750	−0.14530	8491.0	—
$sp^2$	−1.6853	−0.15547	9085.370	—
Хлор				
см. <sup>b</sup>	−4.2180	−0.38000	31189.489	0.95
$ortho$	−4.0848	−0.36800	30204.558	0.92
$ortho$ - $ortho$	−3.9516	−0.35600	29219.626	0.89
Кислород				
кетон	−1.1194	−0.11005	3250.015	—
эфир	−1.7519	−0.17223	5086.273	1.565
Сера	−3.8672	−0.45069	26759.806	—
Бром				
см. <sup>b</sup>	−5.0740	−0.45060	37501.136	0.76
$ortho$	−4.9404	−0.43878	36514.270	0.74
Азот	−1.6318	−0.26445	6194.358	—

<sup>a</sup>  $C_6$  приведено в  $\text{кДж}\cdot\text{м}^6\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $C_8$  — в  $\text{кДж}\cdot\text{м}^8\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $B$  — в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . <sup>b</sup> Атом в молекуле, не взаимодействующий с соседними атомами.

Однако для некоторых молекул не удается предсказать ТХА с удовлетворительной точностью. Например, при идентификации изомеров в смесях расчет иногда предсказывает порядок выхода изомеров из колонки с ГТС, не совпадающий с экспериментально наблюдаемым. Причиной этого является различие параметров ААП для атомов, входящих в исследуемую молекулу, и параметров, уточненных с помощью опорных молекул. Различие обусловлено изменением ближайшего окружения атома или его валентного состояния, проявляющимся в изменении его поляризуемости. Поэтому для идентификации отдельных изомеров в сложных смесях и определения надежных ТХА (особенно констант Генри) необходимо найти точные значения параметров ААП.

### 3. Методы введения поправок в параметры атом-атомных потенциалов

К настоящему времени разработано несколько методов введения поправок в параметры ААП.

#### a. Традиционный метод

Первым из известных методов уточнения параметров ААП можно считать подход, предложенный разработчиками полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции,<sup>29</sup> основанный на получении индивидуальных ААП (с помощью опорных молекул), для атомов, составляющих исследуемую молекулу, в том числе и для атомов одного сорта, но в разных валентных состояниях. В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории<sup>29</sup> параметры ААП определяются по приближенным квантовомеханическим формулам (см. выше) с использованием таких характеристик атомов адсорбата и адсорбента, как поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и равновесные расстояния. Атом-атомные потенциалы, полученные для взаимодействия атомов молекулы адсорбата с атомами углерода адсорбента (ГТС), уточняют, сопоставляя рассчитанные и экспериментально найденные значения константы Генри  $K_1$  для адсорбции молекул одного из представителей исследуемого класса соединений. Для уточнения используют так называемые опорные молекулы, адсорбция которых исследована наиболее подробно. Предполагается, что полученные ААП обладают свойством переносимости, т.е. на их основе можно правильно предсказать ТХА для всех молекул, содержащих соответствующие атомы. Таким образом были определены и уточнены параметры ААП для адсорбции на ГТС алканов, алkenов, алкинов и ароматических углеводородов, при этом опорными служили молекулы метана и этана, этилена, ацетилена и бензола соответственно. Получены три ААП для атомов углерода с  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -гибридизациями, отличающиеся только значениями поправочного коэффициента, равными соответственно 1.00, 1.07 и 1.27. Таким же способом найдены два ААП для атома кислорода в эфирах и кетонах, различающиеся значениями поправочного коэффициента, равными соответственно 0.72 и 0.92.<sup>38</sup> Определены ААП для серы, селена,<sup>44</sup> фтора,<sup>46</sup> хлора<sup>47</sup> и брома,<sup>48</sup> для которых поправочные множители составили соответственно 0.87, 0.89, 0.85, 0.95 и 0.76. Фактически этот подход близок к расчетам поляризуемостей, диамагнитных восприимчивостей и дипольных моментов молекул по аддитивным схемам.<sup>49</sup> С использованием определенных таким способом ААП были предсказаны ТХА ряда углеводородов и их производных, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.<sup>36,38,46</sup> Однако для многих молекул (как относительно простых — молекул *ortho*-галогенбензолов,<sup>50</sup> пергидроантраценов и пергидрофенантренов,<sup>51</sup> гетероциклических азотсодержащих соединений,<sup>52,53</sup> — так и доста-

точно сложных — молекул с аномальными геометрическими параметрами (напряженных молекул), объемными заместителями, несколькими гетероатомами и их необычными сочетаниями) правильно предсказать ТХА не удалось.

Основные недостатки описанного метода следующие. Для каждого валентного состояния (а в общем случае для каждого типа ближайшего окружения атома) необходимо знать свой ААП, уточнив его на основании экспериментальных данных для опорных молекул. Однако таких ААП (особенно для атомов углерода, кислорода и азота) может быть слишком много, что затруднит расчет. Кроме того, данный способ не учитывает изменений ААП, обусловленных влиянием валентно не связанных атомов.

#### б. Учет зависимости параметров атом-атомных потенциалов исследуемой молекулы от валентных углов

В методе, предложенном в работе<sup>54</sup>, учитывается влияние изменения геометрических параметров молекулы на гибридизацию атома углерода и соответственно параметры ААП. Предложена зависимость параметров ААП от отклонения валентных углов, образуемых атомами углерода, от идеальных значений, соответствующих типам гибридизации  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp^1$ . С помощью этой зависимости можно уточнить значения ААП для атомов, образующих неидеальные валентные углы. Результаты, полученные рассматриваемым методом для ряда напряженных молекул (например, производных циклопропана и некоторых бициклических соединений) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Примером, иллюстрирующим эффективность этого метода, является правильное (подтвержденное экспериментально) предсказание порядка выхода из колонки с ГТС изомеров  $C_8H_{12}$  — дициклобутадиена и бицикло[3,3,0]октена-1,5, — который не удавалось получить без введения поправок.

Однако рассматриваемый метод имеет и существенные ограничения: во-первых, он может быть использован только для молекул с известной геометрией, так как поправки определяют именно на основании различий структуры; во-вторых, для определения поправки необходимо иметь, как минимум, два граничных потенциала, поскольку поправка дает некоторое промежуточное значение параметра ААП; в-третьих, данный метод не позволяет уточнять параметры ААП при их изменении под влиянием валентно не связанных атомов, не приводящем к искажению геометрической структуры молекулы. Построены и другие зависимости «параметры ААП — свойство атома», где свойством атома являются, в частности, поляризумость, эффективный заряд, константа экранирования, степень гибридизации. Для методов, основанных на этих зависимостях, характерны указанные выше недостатки.<sup>55</sup>

#### в. Варьирование параметров атом-атомных потенциалов

Варьирование параметров ААП проводят с целью минимизации расхождений экспериментальных и расчетных данных для всех молекул группы, выбранной для исследования; оно может быть выполнено, например, способом регуляризации.<sup>56</sup> Можно варьировать и один параметр. Так, при расчете ААП для ряда молекул бромбензолов таким параметром было равновесное расстояние атом углерода ГТС — атом брома.<sup>48</sup>

Однако данным методом можно добиться оптимального согласования результатов эксперимента и расчета только для рассматриваемой группы молекул. Перенесение уточненных для данной группы молекул параметров на другие (даже «родственные») молекулы обычно приводит к расхождению результатов эксперимента и расчета для новых молекул. Например, ААП, уточненные путем варьирования равновес-

ного расстояния углерод ГТС — галоген, хорошо согласуются с экспериментальными данными только для молекул галогенбензолов, не содержащих *ортого*-расположенных атомов галогена.<sup>48</sup> В последнем случае, для того чтобы описать экспериментальные данные с удовлетворительной точностью, при расчете ААП необходимо ввести дополнительные поправки, учитывающие взаимное влияние атомов, — поправки на *ортого*-эффекты.

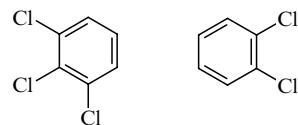
#### г. Использование уточненных исходных данных для расчета атом-атомных потенциалов

Известно,<sup>57</sup> что взаимное влияние атомов может изменять их поляризумость. При расчетах ТХА такое изменение учитывают либо вводя дополнительные поправки в уравнения для ААП,<sup>48</sup> либо используя для расчетов уточненные поляризумости. По нашему мнению, использование уточненных поляризумостей наиболее продуктивно при расчете ТХА пергалогенированных соединений, и в первую очередь фреонов, для которых трудно выбрать изоструктурные фрагменты (или их получается слишком много). Теплоты адсорбции<sup>58</sup> таких соединений в пределах ошибки эксперимента удовлетворительно описываются и без введения каких-либо поправок, однако для предсказания констант Генри уточнение ААП необходимо. Способ, основанный на использовании для расчета параметров ААП уточненных исходных данных (в первую очередь поляризумостей и диамагнитных восприимчивостей) представляет несомненный интерес еще и потому, что к настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал и разработаны подробные аддитивные схемы расчета поляризумостей в молекулах соединений разных классов,<sup>59</sup> особенно пергалогенированных соединений.

Недостатком данного метода является необходимость измерения поляризумостей, для чего требуется значительное количество образца. Кроме того, нужно иметь в виду невысокую точность значений поляризумости, рассчитанных по аддитивным схемам,<sup>60,61</sup> что может приводить к увеличению погрешности при расчетах ТХА.

#### д. Введение поправок на *ортого*-эффекты

Изменение параметров ААП обусловлено взаимным влиянием атомов, в частности при их *ортого*-расположении.<sup>61</sup> Варьируя эти параметры, можно добиться согласования экспериментальных и расчетных данных для *ортого*-замещенной молекулы, для которой известны экспериментальные ТХА. Уточненные ААП могут быть использованы для расчетов ТХА других молекул с *ортого*-расположенными атомами. Применимость такого подхода (введение поправок на *ортого*-эффект) показана на примере галогенбензолов.<sup>48</sup> Фактически этот метод уточнения ААП близок к методу опорных молекул (и, соответственно, имеет те же недостатки), но распространяется на более ограниченную группу молекул. В ряде случаев для достижения согласия эксперимента и расчета необходимо вводить дополнительные поправки, например на *ортого*-*ортого*-эффект.<sup>62</sup> В качестве примера можно привести молекулы 1,2-дихлорбензола и 1,2,3-трихлорбензола, для которых необходимы поправки на *ортого*- и *ортого*-*ортого*-эффекты.



Вероятно, такие поправки целесообразно использовать для молекул, обладающих специфическими свойствами,

например для адамантана, заместители которого в положении 1 подвержены эффекту «клетки», проявляющемуся и при адсорбции.

Под эффектом «клетки» понимают перекрывание электронных орбиталей атомов углерода, находящихся в положениях 1 и валентно несвязанных. Такое перекрывание вызывает значительное различие свойств 1- и 2-замещенных изомеров, проявляющееся, в частности, и при хроматографическом разделении на фазах разной полярности. Так, учет эффекта «клетки» для хлор- (см.<sup>63</sup>) и аминозамещенных изомеров адамантана<sup>64</sup> позволил правильно определить порядок выхода изомеров из колонки с ГТС, тогда как традиционные расчеты<sup>65</sup> не дали верного предсказания. Перекрывание орбиталей атомов углерода, находящихся в узловых положениях, и их влияние на поляризумость заместителя аминогруппы иллюстрирует рис. 1.

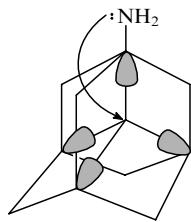


Рис. 1. «Эффект клетки» в молекуле 1-аминоадамантана.

#### е. Метод изоструктурных фрагментов

Метод изоструктурных фрагментов<sup>66</sup> (ИФ) основан на использовании ААП, уточненных для какой-либо одной молекулы или ее фрагмента, при расчетах других молекул, содержащих такой же фрагмент. Для молекулы, содержащей изоструктурный фрагмент, уточнение ААП проводят путем сопоставления расчетных и экспериментальных значений методом наименьших квадратов, добиваясь их согласования путем варьирования поправочного множителя. При этом изменяют ААП для атомов одного сорта с целью уменьшения общего числа ААП, используемых в расчетах. Выбор ИФ проводят на основе сопоставления геометрической структуры молекул исследуемой группы: сопоставляют специально полученные электронографические данные, известные закономерности изменения валентных углов и длин связей в группах родственных молекул или результаты квантово-химических расчетов. Обычно в качестве ИФ выбирают молекулы, имеющие геометрическую структуру (или ее фрагмент), общую для исследуемого класса молекул. Например, для производных циклопропана — это молекула циклопропана, для *ортого*-замещенных хлорбензолов и нафтилинов — молекула 1,2-дихлорбензола.

Фактически метод ИФ позволяет преодолеть ограничения атом-атомного приближения и учитывает взаимное влияние атомов и групп атомов, включающее изменение поляризумостей и геометрических параметров взаимодействующих фрагментов.

#### ж. Метод варьирования геометрии молекул

Важным преимуществом полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции является использование структурных параметров молекул при расчете их ТХА. Однако одновременно это преимущество является и недостатком, поскольку точные параметры структуры молекул определены для ограниченного круга веществ и обычно отсутствуют для большинства изомеров. Альтернативой

всем рассмотренным методам уточнения ААП является метод варьирования геометрических параметров молекул. Этот метод использован для предсказания величин удерживания для пергидроантраценов и пергидрофенантренов.<sup>51</sup> Используя такое варьирование, удалось получить совпадающий с экспериментом порядок выхода изомеров из колонки с ГТС. Однако варьирование геометрии, особенно молекул с неизвестной структурой, правомерно только при количественном сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, и, естественно, этим методом нельзя оценить изменение параметров ААП.

#### 4. Сопоставление разных методов уточнения параметров атом-атомных потенциалов

Наибольшее значение среди рассмотренных выше методов введения поправок в параметры ААП имеют следующие: метод, основанный на использовании уточненных исходных данных (в первую очередь поляризуемости); введение поправок на *ортого*-эффекты и метод ИФ. В работах<sup>66, 67</sup> для ряда молекул сопоставлены значения констант Генри, рассчитанные с использованием параметров ААП, уточненных этими методами. Результаты сравнительного анализа подтверждают перспективность применения метода ИФ.

Для ряда хлорбензолов с разной степенью замещения выполнены расчеты констант Генри с использованием ААП, уточненных различными способами, и проведено сопоставление полученных результатов. Ряд хлорбензолов выбран в качестве модельного, поскольку состоит из групп изомеров, а порядок выхода изомеров из колонки с ГТС является важным критерием надежности расчетов. Кроме того, для молекул этого ряда имеются экспериментальные и расчетные ТХА, полученные разными методами (табл. 2).<sup>41, 47, 48, 68</sup> Из всех возможных ТХА, которые могут быть рассчитаны с помощью полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции, константы Генри выбраны как характеристики, наиболее чувствительные к изменениям параметров ААП и геометрической структуры молекул. В работах<sup>48, 50</sup> показано, что согласование экспериментальных и расчетных значений констант Генри даже для молекул, не содержащих фрагментов с напряженной структурой или *ортого*-расположенных атомов, может быть получено при введении поправки в ААП только с помощью метода опорных молекул. Поэтому поправки вводили в уже уточненный потенциал, значение которого на 5% меньше исходного.

При расчетах методом ИФ в качестве базовых параметров использовали известные ААП, опробованные при расчетах ТХА хлорбензолов. В качестве ИФ выбраны 1,2-ди- и 1,2,3-трихлорбензолы. Опираясь на экспериментальные данные для этих молекул (константы Генри и их разности для ближайших по величинам удерживания изомеров), удалось получить значения поправок для ААП взаимодействия атома хлора с атомом углерода графита. Во всех случаях молекулярно-статистические расчеты проведены, как описано выше (см. раздел II.2). Геометрические параметры молекул находили по электронографическим данным, либо определяли путем комбинирования известных параметров для других молекул исследуемой группы.

Однако введением поправок различными методами не всегда можно добиться наилучшего согласования результатов эксперимента и расчета. Например, при использовании методов опорных молекул, введения поправок в поляризумость и варьирования геометрии наблюдается несовпадение экспериментального и расчетного порядков выхода изомеров из колонки с ГТС и для некоторых изомеров имеет место значительное расхождение экспериментальных и расчетных

**Таблица 2.** Значения  $\ln K_1$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$ ) для адсорбции хлорбензолов на ГТС при 473 К, полученные экспериментально и рассчитанные с использованием ААП, уточненных разными методами.<sup>50</sup>

Молекула	Эксперимент	Расчет				
		1	2	3	4	5
Хлорбензол	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44	-0.44
1,3-Дихлорбензол	0.93	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
1,2-Дихлорбензол	1.01	1.15	1.10	1.01	1.01	1.08
1,4-Дихлорбензол	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
1,3,5-Трихлорбензол	2.23	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
1,2,4-Трихлорбензол	2.41	2.59	2.54	2.44	2.44	2.50
1,2,3-Трихлорбензол	2.42	2.82	2.74	2.52	2.52	2.60
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	3.86	4.19	4.11	3.86	3.88	3.40
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	3.89	4.23	4.12	3.92	3.92	4.02
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	4.24	4.47	4.37	4.03	4.06	3.58

**Примечание.** Уточнение ААП методом 1 проводили для опорной молекулы 1,4-дихлорбензола;<sup>48</sup> при уточнении методом 2 исходили из экспериментального значения поляризуемости, определенного в работе<sup>60</sup> для атомов хлора в 1,2-дихлорбензоле (при расчетах  $\ln K_1$  для других хлорбензолов использовали такие уточненные ААП только для *ортого*-расположенных атомов хлора); при уточнении методом 3 поправки, учитывающие влияние *ортого*- и *ортого-ортого*-эффектов, взяты из работ<sup>48, 50</sup>; при уточнении методом 4 в качестве изоструктурных фрагментов выбраны 1,2-ди- и 1,2,3-трихлорбензолы; значения поправок для ААП, полученные с помощью экспериментально найденных констант Генри или разности в удерживании для соседних изомеров, составляют 0.92 для фрагмента, содержащего два *ортого*-расположенных атома хлора и 0.91 для фрагмента, содержащего три таких атома; при уточнении методом 5 варьировали геометрию молекул, предполагая, что *ортого*-расположение атомов хлора вызывает отклонение связей углерод–хлор от плоскости бензольного кольца; для первых пяти молекул хлорбензолов значения углов отклонения связей углерод–хлор от плоскости бензольного кольца взяты из работы<sup>48</sup>, для других изомеров предполагали переносимость значений углов: при расчетах константы Генри для 1,2,3-трихлорбензола использовали значение  $7^\circ$ , как для 1,2,4-трихлорбензола, а для 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетрахлорбензолов —  $12^\circ$ , как для 1,2,4,5-замещенного изомера.

значений  $\ln K_1$  (см. табл. 2). Наилучшие результаты дают методы ИФ и введение поправок на *ортого*-эффекты.

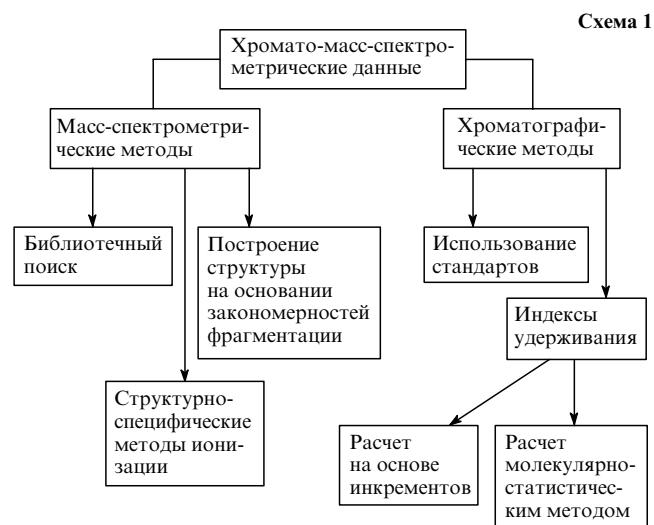
Метод ИФ представляется более универсальным и надежным, поскольку при его использовании исключается неопределенность, связанная с геометрической структурой молекул. Естественно, его можно применять для уточнения параметров ААП не только рассмотренных выше молекул. Особенно перспективно, с нашей точки зрения, использовать этот метод при расчетах ТХА сложных (в том числе изомерных) молекул, содержащих различные гетероатомы и фрагменты с напряженной структурой.

## 5. Сочетание хромато-масс-спектрометрических данных и полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов

При расчетах индексов удерживания, в первую очередь индексов Ковача, фактически используют не реальную, а примерную структуру молекулы.<sup>8, 10</sup> Поэтому в тех случаях,

когда для изомеров не были введены поправки на конкретные эффекты, обычно получают идентичные результаты. Поправки не обладают свойством переносимости: обычно их можно применять только к группе молекул, для которых они были определены. При расчетах величин удерживания в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции используют реальную структуру молекулы.<sup>18, 30</sup> Для повышения эффективности ХМС-идентификации необходимо учитывать результаты расчета величин удерживания, полученные с помощью этой теории. На схеме 1 отражена методика обычной ХМС-идентификации,<sup>1, 5</sup> а на схеме 2 — методика идентификации на основе молекулярно-статистических расчетов.<sup>67</sup>

Первый этап — проведение молекулярно-статистических расчетов для предварительной оценки возможной эффективности хроматографической колонки. Предварительные расчеты могут дать ответ на принципиальный вопрос: возможно ли хроматографическое разделение рассматриваемых изомеров на колонне с ГТС? К настоящему времени изучена



адсорбция на этом сорбенте широкого круга веществ, но их число, естественно, не сопоставимо с числом известных органических соединений, поэтому предварительный расчет ТХА является необходимым элементом исследования. Кроме того, такие расчеты позволяют оптимизировать условия будущего хроматографического эксперимента, выбрать температуру, скорость газа-носителя, массу навески адсорбента, длину колонки.

Следующим этапом является ХМС-исследование, в ходе которого нужно разделить и идентифицировать отдельные изомеры на основании различий в масс-спектрах или, в случае идентичности спектров, подтвердить принадлежность анализируемых веществ только к искомой группе изомеров. Эффективность и селективность хроматографического разделения оценивают по наблюдаемым перекрывающимся масс-спектрам. Современные приборы и компьютерные программы обработки данных позволяют делать это в режимах масс-хроматографии и масс-фрагментографии. Для контроля полноты разделения, достигнутого на микронавивных колонках с ГТС, целесообразно получить хроматограмму на наиболее подходящей по селективности капиллярной колонке, обладающей высокой эффективностью (для сопоставления результатов, полученных на разных колонках).

Следующий этап — проведение молекулярно-статистических расчетов для изомеров с учетом поправок на возможные изменения параметров ААП. В самом простом случае идентификация может быть осуществлена путем сопоставления экспериментально наблюдаемого и рассчитанного порядков выхода изомеров из колонки с ГТС. Можно сопоставлять также экспериментальные и рассчитанные молекулярно-статистическим методом индексы удерживания, что в общем случае предпочтительнее. Кроме того, использованные для расчетов данные по структуре молекулы могут быть проверены при исследовании ее фрагментации, например под действием электронного удара.

Сопоставление схем 1 и 2 показывает, что метод идентификации с использованием молекулярно-статистических расчетов позволяет получать более обоснованные результаты. Очевидно, что сочетание результатов молекулярно-статистической теории и данных масс-спектрометрического исследования позволит повысить эффективность, надежность и информативность метода, а следовательно, решить проблему идентификации изомеров на новом уровне.

В качестве альтернативы молекулярно-статистическим расчетам обычно рассматривают корреляционные уравнения, связывающие константу Генри,<sup>69</sup> второй вириальный коэффициент межмолекулярного взаимодействия<sup>70</sup> либо теплоту адсорбции<sup>71</sup> с какой-либо характеристикой молекулы. Наиболее часто используют критические температуру и давление или их комбинацию,<sup>71</sup> молярную рефракцию,<sup>72</sup> дипольные моменты и температуру кипения.<sup>73</sup> Преимуществом таких расчетов является возможность легко варьировать сорбент,<sup>71,73</sup> уточнять степень его неоднородности,<sup>74</sup> определяя тем самым пригодность для разделения и анализа конкретной группы веществ. Для рядов родственных молекул обычно получают хорошие коэффициенты корреляции,<sup>69</sup> однако связь между структурой молекулы и физико-химическими характеристиками адсорбции остается неясной. Поэтому при идентификации изомерных молекул применять такие методы можно только в качестве дополнительных.

В работах<sup>75–80</sup> развит неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их энергетическими, геометрическими и топологическими<sup>81–84</sup> свойствами, проявляющимися при адсорбции. В отличие от традиционной полуэмпирической молекулярно-статистической теории, основная идея предложенного подхода заклю-

чается в отказе от принципа аддитивности ААП, взамен которого было введено понятие обобщенного заряда молекулы и постулирован закон сложения таких зарядов. На базе этой теории рассчитаны ТХА углеводородов разного типа на ГТС и определены индексы Ковача на неполярной подвижной жидкой фазе (сквалане). Рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. Такой метод расчета представляется весьма перспективным, однако относится к области квантовой химии и требует для своего описания отдельного обзора.

### III. Применение теоретических методов для идентификации соединений

Смеси изомеров можно разделить на группы в соответствии с имеющейся информацией о количестве содержащихся в них изомеров. Наиболее простой случай — когда заранее известно, что в смеси присутствуют все возможные изомеры, или когда это можно определить по результатам ХМС-исследования. При анализе на колонке с ГТС смесей изомеров с «жесткой» структурой достаточно просто рассчитать порядок выхода и таким образом идентифицировать изомеры. Такая идентификация выполнена для компонентов смеси эндо- и экзо-тетрагидробициклогептадиенов. Эндо-Изомер имеет меньшие значения ТХА, и соответственно, выходит из колонки с ГТС раньше. В этом случае идентичность масс-спектров изомеров не препятствует анализу.<sup>67</sup>

Изомеры 1-метил-1,2-дициклогептилпропана<sup>32</sup> — более сложные объекты для идентификации, поскольку их молекулы обладают способностью к внутреннему вращению. Углы внутреннего вращения неизвестны, поэтому идентифицировать изомеры можно только на основании расчетов для всех возможных значений таких углов; получают различия в константах Генри и сопоставляют с экспериментально найденными различиями этих констант. Такое сопоставление позволило определить, что первым из колонны с ГТС выходит *цис*-изомер. В этом случае молекулярно-статистические расчеты являются единственным возможным методом идентификации, так как масс-спектры изомеров идентичны.

К другой группе целесообразно отнести смеси изомеров, для которых примерный изомерный состав можно предположить на основании закономерностей протекания химических реакций. При каталитической окислительной димеризации метил-, фтор- и хлорбензолов обычно получают смесь из шести изомеров, содержащих по одному заместителю в каждом бензольном ядре. С помощью молекулярно-статистических расчетов удалось идентифицировать все изомеры диметил- (см.<sup>85</sup>) и дихлорбифенилов,<sup>86</sup> опираясь только на порядок их выхода из колонки с ГТС. Масс-хроматограммы по молекулярным ионам приведены на рис. 2. Получены следующие расчетные значения  $\ln K_1$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$ ) для дихлорбифенилов при 475 К и диметилбифенилов при 450 К:

Положение заместителя	2,2'	2,3'	2,4'	3,3'	3,4'	4,4'
Метил	3.02	3.42	4.24	5.42	6.24	7.12
Хлор	2.39	4.25	4.78	5.75	6.24	7.20

Несмотря на то что 2,2'-замещенные изомеры присутствовали в микроколичествах, их идентификация была проведена на основании масс-спектров.<sup>87</sup>

В случае дифторбифенилов на хроматограмме присутствуют только пять пиков. Для идентификации изомеров в соответствии со схемой 2 проведен расчет констант Генри и числа теоретических тарелок, необходимых для достаточ-

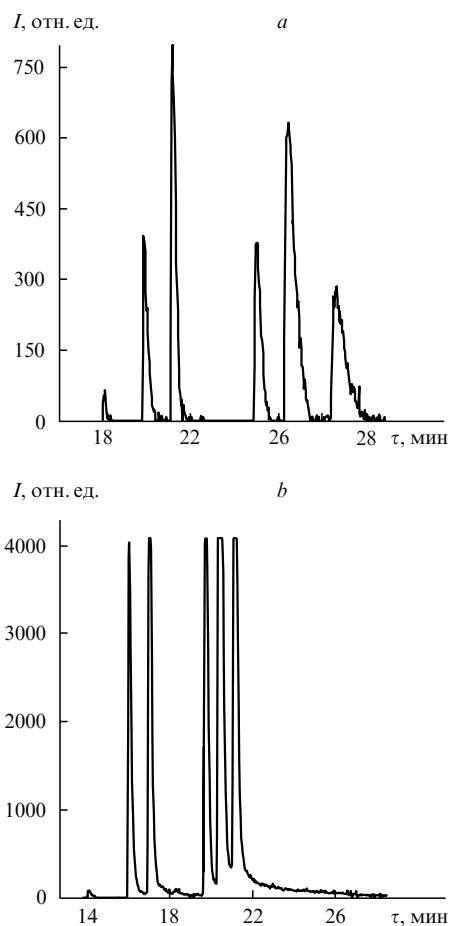


Рис. 2. Масс-хроматограммы по молекулярным ионам диметил- (a) и дихлорбифенила (b),  $m/z = 182$  и  $222(224)$  соответственно.<sup>85,86</sup>

ного ( $n_1$ ) и частичного ( $n_2$ ) разделения каждой пары изомеров. Получены следующие результаты:

Пара изомеров      2,2' и 2,3'    2,3' и 2,4'    2,4' и 3,3'    3,3' и 3,4'    3,4' и 4,4'

$n_1$	22	1500	22	5100	3500
$n_2$	5	380	5	1300	900

Для некоторых изомеров может быть достигнуто только частичное разделение, и это подтверждается хроматограммой, представленной на рис. 3, a. Видно, что в смеси присутствует 2,2'-дифторбифенил, выходящий из колонки первым. Для проверки получена хроматограмма на капиллярной колонке, однако и в этом случае не удалось полностью разделить изомеры (рис. 3, b). Масс-спектрометрическое исследование не позволяет провести идентификацию изомеров из-за идентичности их масс-спектров, поэтому сопоставление рассчитанных и экспериментально наблюдаемых величин удерживания — единственный способ подтверждения присутствия в смеси всех изомеров. Результаты расчетов, выполненных в работе<sup>87</sup>, подтверждают, что в смеси дифторбифенилов также присутствуют все шесть изомеров.

Преимущества расчетов с использованием ААП, уточненных методом ИФ, могут быть показаны на примере идентификации микропримесей, образующихся при каталитической окислительной димеризации хлорбензола.<sup>66,88</sup> Используемые изоструктурные фрагменты представлены на рис. 4. Результаты идентификации основных компонентов смеси — дихлор-

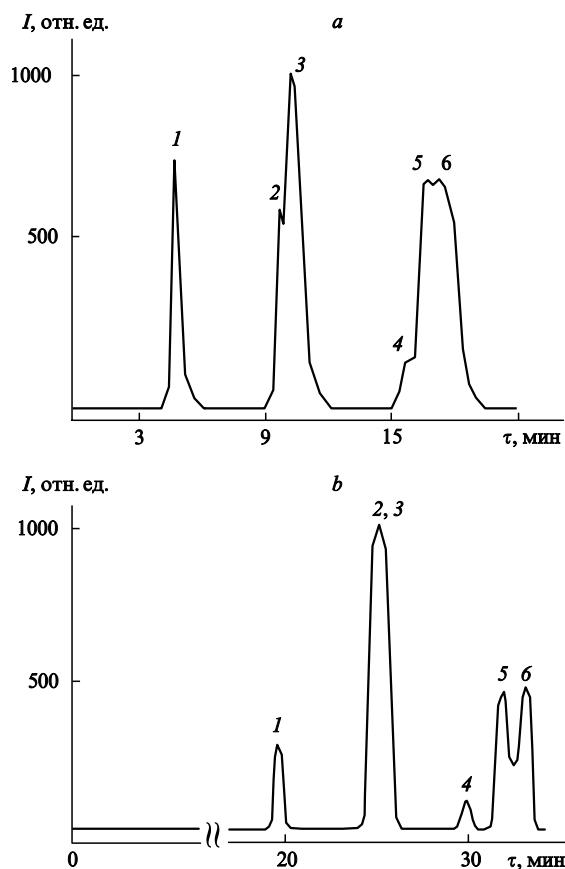


Рис. 3. Хроматограммы смеси изомеров дифторбифенила, полученные на микронабивной колонке с ГТС (a) и капиллярной колонке (b).<sup>87</sup>

Изомер (положение заместителя): 1 — 2,2'; 2 — 2,3'; 3 — 2,4'; 4 — 3,3'; 5 — 3,4'; 6 — 4,4'.

бифенилов — приведены выше. Образование трихлорбифенилов легко подтвердить на основании масс-спектрометрических данных, однако идентифицировать отдельные изомеры невозможно из-за идентичности их масс-спектров. На рис. 5 приведены масс-хроматограммы молекулярных ионов три- и дихлорбифенилов с  $m/z = 256$  и  $226$  соответственно. Видно, что исследуемые трихлордифенилы выходят из колонки с ГТС между двумя группами дихлорбифенилов.

Все образующиеся дихлорбифенилы идентифицированы (см. выше), и их константы Генри могут быть использованы в качестве реферных значений при идентификации отдельных изомеров трихлорбифенилов. Результаты расчетов констант Генри *ортого*-замещенных три- и дихлорбифенилов приведены в табл. 3. В данном случае нет необходимости в проведении расчетов для всех изомерных трихлорбифенилов, так как только *ортого*-замещенные изомеры характеризуются временем удерживания, сопоставимым со временем удерживания дихлорбифенилов. По данным табл. 3 видно, что перед 3,3'-

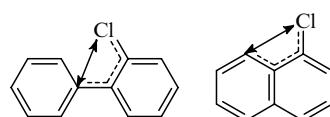


Рис. 4. Изоструктурные фрагменты (выделены штриховыми линиями) в молекулах, используемых для уточнения параметров ААП при расчетах констант Генри хлорбифенилов.

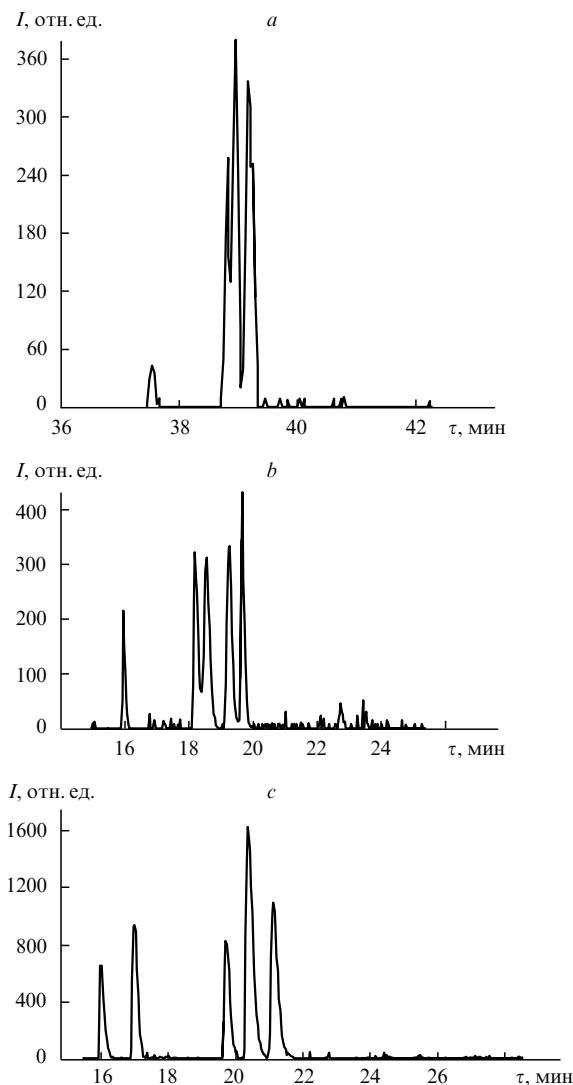


Рис. 5. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам ди- и трихлорбифенилов, полученные из хроматограмм по полному ионному току при разделении смеси хлорбифенилов на капиллярной (a) и микронабивной (b, c) колонках.<sup>66</sup>

Характеристический ион с  $m/z = 256$  (a, b), 226 (c).

дихлорбифенилом из колонки с ГТС выходят 2,4,6-, 2,6,4'-, 2,3,6-трихлорбифенилы. Изомер, время удерживания которого близко к времени удерживания 2,3'-дихлорбифенила, — 2,3,2'-трихлорбифенил, а изомер со временем удерживания, близким к времени удерживания 3,3'-дихлорбифенила, — 2,5,4'-трихлорбифенил. Необходимо отметить, что эффективность разделения изомеров исследуемых соединений, достигаемая на микронабивной колонке с ГТС, выше, чем на капиллярной колонке со слабополярной неподвижной жидкостью. Такой результат можно объяснить высокой «чувствительностью» поверхности ГТС к структурным различиям адсорбируемых молекул. Учитывая большое различие констант Генри для три- и дихлорбифенилов (см. табл. 3), можно утверждать, что в данном случае достигнутое полное разделение смеси, и каждый хроматографический пик действительно соответствует только одному изомеру.

В случае несимметричных молекул, например 2,3,2'-трихлорбифенила, возможно существование двух конформеров, отличающихся углами внутреннего вращения. Поскольку структура молекул в адсорбированном состоянии

Таблица 3. Константы Генри, рассчитанные для три- и дихлорбифенилов при 500 К, и значения углов внутреннего вращения ( $\alpha$ ), использованные для расчета.<sup>66</sup>

Молекула	$\alpha$ , град	$\ln K_1$ ( $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$ )
2,6,2'-Трихлорбифенил	65	2.88
2,3'-Дихлорбифенил		
син	53	3.34
анти	127	2.91
2,3,2'-Трихлорбифенил		
син	60	3.38
анти	120	2.97
2,5,2'-Трихлорбифенил		
син	60	3.15
анти	120	3.48
2,6,3'-Трихлорбифенил	60	3.62
2,4,2'-Трихлорбифенил		
син	60	3.70
анти	120	3.30
2,4'-Дихлорбифенил	53	3.94
2,4,6-Трихлорбифенил	60	4.15
2,6,4'-Трихлорбифенил	60	4.32
2,3,6-Трихлорбифенил	60	4.57
3,3'-Дихлорбифенил		
син	38	4.85
анти	142	4.50
2,5,4'-Трихлорбифенил	53	4.87

неизвестна, расчеты выполнены для двух возможных конформаций — *син* и *анти*.

При катализитической окислительной димеризации толуола<sup>85</sup> помимо диметилбифенилов обнаружено образование примесей с молекулярной массой, равной 196. Из хроматограмм, полученных на колонке с ГТС (рис. 6), видно, что время удерживания этих соединений близко к времени удерживания 2,4-диметилбифенила. На основании анализа закономерностей удерживания на ГТС можно утверждать, что соединения с большими молекулярными массами могут иметь меньшее время удерживания только при неплоской структуре их молекул, в частности при больших углах внутреннего вращения. Для этих соединений можно предположить структуру диметилбифенилметана или *ортото*-замещенного триметилбифенила. В данном случае идентификация примесей с использованием масс-спектров подтвердила правильность сделанного предположения. На основании анализа полученных масс-спектров можно сделать вывод, что изомер, в спектре которого содержится большой пик с  $m/z = 104$  (рис. 7, a), относится к группе диметилбифенилметанов. Масс-спектр другого соединения (рис. 7, b) больше всего напоминает спектр триметилбифенила, но подтвердить такое отнесение на основании библиотечного поиска трудно из-за малочисленности литературных данных. С целью идентификации этого соединения проведены молекулярно-статистические расчеты  $\ln K_1$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{м}^{-2}$ ) для всех возможных изомерных триметилбифенилов, содержащих хотя бы одну метильную группу в *ортото*-положении к связи, соединяющей бензольные кольца. Результаты таких расчетов приведены ниже.

Положение заместителя	$\ln K_1$	Положение заместителя	$\ln K_1$
2,3,2'	3.32	2,5,4'	3.53
2,3,3'	8.16	2,6,2'	3.67
2,3,4'	10.14	2,4'	4.24
2,4,2'	3.93	2,6,3'	4.29
2,4,4'	10.1	3,3'	5.42
2,5,2'	3.64	2,6,4'	4.86
2,5,3'	7.24		

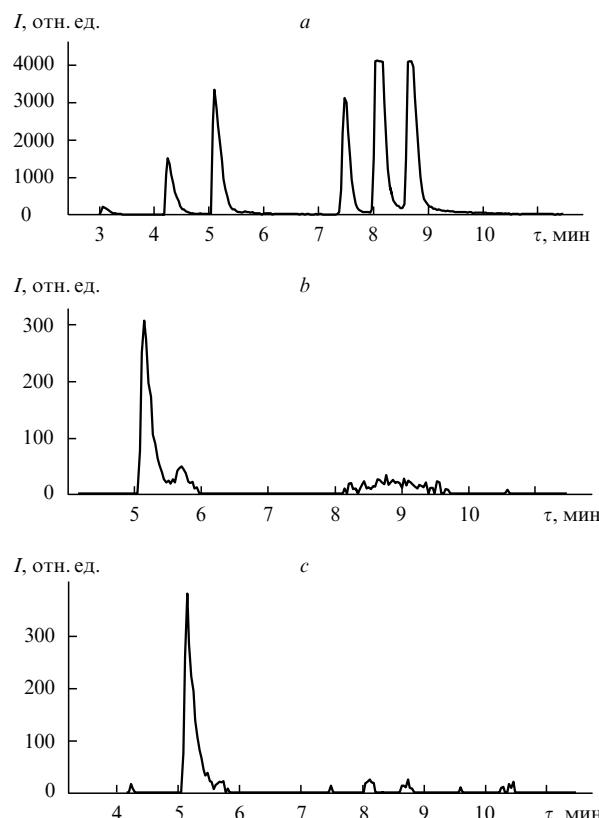


Рис. 6. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам диметилбифенилов (a) и примесей (b, c), полученные на микронабивной колонке с ГТС.<sup>88</sup>

Характеристический ион с  $m/z = 182$  (a), 196 (b), 104 (c).

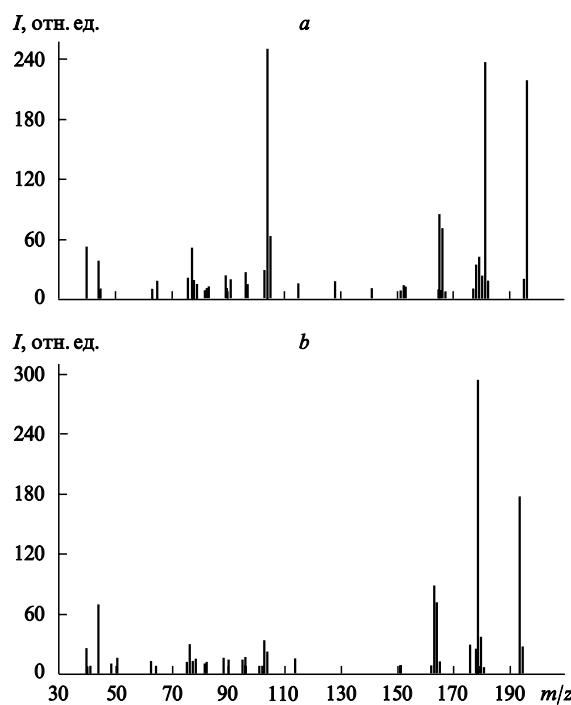


Рис. 7. Масс-спектры различных примесей с одинаковым молекулярным ионом, обнаруженных в реакционной смеси при катализитической димеризации толуола.<sup>67,88</sup>

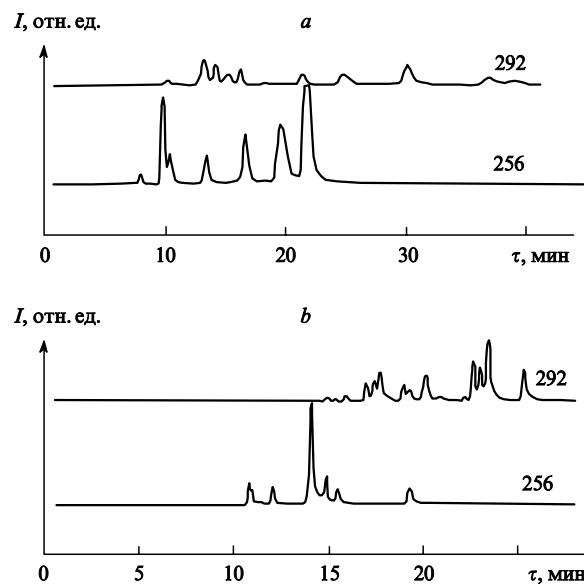


Рис. 8. Масс-хроматограммы по молекулярным ионам трихлорбифенилов ( $m/z = 256$ ) и тетрахлорбифенилов ( $m/z = 292$ ), полученные на микронабивной колонке с ГТС (a) и на капиллярной колонке (b).<sup>67,89</sup>

Другой пример применения предлагаемого метода идентификации соединений — анализ промышленной смеси хлорбифенилов на содержание наиболее токсичных, «диоксиноподобных» изомеров.<sup>66,67,89</sup> Результаты хроматографического разделения исследуемой смеси на микронабивной и капиллярной колонках показали, что для смеси, содержащей три- и тетрахлорбифенилы, на микронабивной колонке получено разделение, достаточное для проведения молекулярно-статистической идентификации изомеров путем сопоставления с масс-хроматограммами по характеристическим ионам три- и тетрахлорбифенилов (рис. 8). Результаты расчетов констант Генри, выполненных для изомерных тетрахлорбифенилов, сопоставлены со значением этой константы для 4,4'-дихлорбифенила, присутствующего в смеси и использованного в качестве стандарта. Такое сравнение позволило определить, что время удерживания всех присутствующих в смеси тетрахлорбифенилов меньше, чем у 4,4'-замещенного изомера, тогда как удерживание «диоксиноподобного» 3,4,3',4'-тетрахлорбифенила выше. Следовательно, исследованная смесь не содержит наиболее токсичных *ортого*-незамещенных изомеров.

\* \* \*

Рассмотренный в данной статье хромато-масс-спектрометрический метод, с помощью которого идентифицированы смеси, по мнению автора, единственный в настоящее время надежный метод определения принадлежности изомеров к конкретному классу веществ. Приведенные примеры, естественно, не охватывают все возможные области применения ХМС, однако показывают, что в сочетании с молекулярно-статистическими расчетами данный метод дает наиболее надежные результаты. Говоря о полуэмпирической молекулярно-статистической теории, необходимо отметить такое существенное ограничение, как применимость ее только к расчетам адсорбции на поверхности ГТС. Тем не менее опыт работы, накопленный в течение десятилетий, показывает результативность данной теории в сложных ситуациях, часто возникающих при хроматографической идентификации органических веществ.

## Литература

1. Р.А.Хмельницкий, Г.С.Бродский. *Хромато-масс-спектрометрия*. Химия, Москва, 1984
2. Дж.Чепмен. *Практическая органическая масс-спектрометрия*. Мир, Москва, 1988
3. F.W.MacLafferty. In *Proceedings of the 15th International Mass-Spectrometry Conference 2000*. Barcelona, 2000. Р. 12
4. S.J.Gaskell. *J. Mass Spectrom.*, **32**, 677 (1997)
5. П.Б.Терентьев, А.П.Станкевичус. *Масс-спектрометрия биологически активных азотистых оснований*. Мокслас, Вильнюс, 1987
6. Дж.Пиментел, Дж.Кунрод. *Возможности химии сегодня и завтра*. Мир, Москва, 1992
7. Г.Юинг. *Инструментальные методы химического анализа*. Мир, Москва, 1989
8. К.И.Сакодынский, В.В.Бражников, С.А.Волков, В.Ю.Зельвенский, Э.С.Ганкина В.Д.Шатц. *Аналитическая хроматография*. Химия, Москва, 1993
9. Ю.С.Другов, А.А.Родин. *Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы*. Теза, Санкт-Петербург, 1999
10. К.А.Гольберг, М.С.Вигдергауз. *Введение в газовую хроматографию*. Химия, Москва, 1990
11. Руководство по газовой хроматографии. Т. 1, 2. (Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штрупье). Мир, Москва, 1988
12. *Registry of Mass-Spectral Data*. Р275, Wiley
13. Н.С.Вульфсон, В.Г.Заикин, А.И.Микая. *Масс-спектрометрия органических соединений*. Химия, Москва, 1975
14. В.В.Разников М.О.Разникова. *Информационно-аналитическая масс-спектрометрия*. Наука, Москва, 1992
15. И.Г.Зенкевич, Б.В.Иоффе. *Интерпретация масс-спектров органических соединений*. Химия, Ленинград, 1986
16. М.Е.Эляшберг. *Успехи химии*, **68**, 579 (1999)
17. Л.А.Грибов, В.И.Баранов, Д.Ю.Зеленцов. *Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета*. Наука, Москва, 1997
18. А.К.Буряк *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1995 (1990)
19. М.С.Вигдергауз, Л.В.Семенченко, В.А.Езрец, Ю.Н.Богословский. *Качественный газохроматографический анализ*. Наука, Москва, 1978
20. И.Г.Зенкевич. *Журн. аналит. химии*, **50**, 1048 (1995)
21. И.Г.Зенкевич. *Журн. орг. химии*, **30**, 1441 (1994)
22. И.Г.Зенкевич. *Журн. физ. химии*, **70**, 33 (1996)
23. *The Sadler Standard GC Retention Index Library. Vol. 1*. Philadelphia, PA. 1986
24. ЭВМ помогает химии. (Под ред. Г.Вернена, М.Шанона). Химия, Ленинград, 1990
25. А.А.Лопаткин. *Теоретические основы физической адсорбции*. Изд-во МГУ, Москва, 1982
26. А.А.Лопаткин *Журн. физ. химии*, **63**, 2433 (1989)
27. А.А.Лопаткин. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы*. (Под ред. Я.М.Колотыркина). Химия, Москва, 1987. С. 5
28. A.V.Kiselev, A.A.Lopatkin, A.A.Shulga. *Zeolites*, **5**, 261 (1985)
29. Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Д.П.Пошкус. *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях*. Химия, Москва, 1975
30. А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, Я.И.Яшин. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии*. Химия, Москва, 1986
31. А.К.Буряк, А.Н.Федотов, А.В.Киселев. *Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия*, **26**, 568 (1985)
32. А.К.Буряк, А.В.Ульянов. В кн. *Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С.Цветом*. Самарск. ун-т, Самара, 1999. С. 50
33. А.Я.Афреймович. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1972
34. А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, А. Я.Афреймович. *Журн. физ. химии*, **42**, 2546 (1968)
35. А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, А.Я.Афреймович. *Журн. физ. химии*, **42**, 2553 (1968)
36. A.V.Kiselev, D.P.Poshkus. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 950 (1976)
37. A.V.Kiselev, D.P.Poshkus, A.J.Grumadas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1281 (1979)
38. A.V.Kiselev, D.L.Markosian. *Chromatographia*, **17**, 526 (1983)
39. А.В.Киселев, Д.Л.Маркосян. *Арм. хим. журн.*, **38**, 29 (1985)
40. M.Gonnord, C.Vidal-Madjar, G.J.Guiuchon. *Chromatogr. Sci.*, **12**, 839 (1974)
41. C.Vidal-Madjar, G.J.Guiuchon, F.Dondi. *J. Chrom.*, **291**, 1 (1984)
42. C.Vidal-Madjar, E.Bekassy-Molnar. *J. Phys. Chem.*, **88**, 232 (1984)
43. М.З.Бобылева, Л.А.Дементьева, А.В.Киселев, Н.С.Куликов. *Докл. АН СССР*, **283**, 1390 (1985)
44. А.В.Киселев, П.Б.Даллакян. *Журн. физ. химии*, **59**, 1278 (1985)
45. В.И.Назарова, К.Д.Шербакова. *Журн. физ. химии*, **73**, 2044 (1999)
46. А.К.Буряк, Д.П.Пошкус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 223 (1986)
47. А.К.Буряк, П.Б.Даллакян, А.В.Киселев. *Докл. АН СССР*, **282**, 350 (1985)
48. А.К.Буряк, Д.П.Пошкус. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 12 (1989)
49. В.Л.Минкин, Д.А.Осипов, Ю.А.Жданов. *Дипольные моменты в органической химии*. Химия, Ленинград, 1967
50. А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 672 (1999)
51. N.S.Kulikov. *Ads. Sci. Technol.*, **15**, 115 (1997)
52. A.V.Kiselev, E.B.Polotnyk, K.D.Sherbakova. *Chromatographia*, **14**, 478 (1981)
53. А.В.Киселев, Е.Б.Полотнюк, К.Д.Шербакова. *Докл. АН СССР*, **266**, 892 (1982)
54. Е.Ю.Архипова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1988
55. С.Н.Яшкин, С.В.Курбатова, Д.А.Светлов, А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 731 (2000)
56. А.Н.Тихонов, А.В.Гонгарский, В.В.Степанов, А.Г.Ягола. *Регуляризующие алгоритмы и априорная информация*. Наука, Москва, 1983
57. Б.В.Иоффе. *Рефрактометрические методы в химии*. Химия, Ленинград, 1974
58. А.К.Буряк, Г.И.Березин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1721 (1989)
59. А.Н.Верещагин. *Поляризуемость молекул*. Наука, Москва, 1980
60. И.В.Мартынов, В.И.Мартынов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, **21**, 588 (1976)
61. И.В.Мартынов, В.И.Мартынов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, **21**, 536 (1976)
62. А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1484 (1999)
63. С.Н.Яшкин, С.В.Курбатова, А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 792 (2001)
64. С.Н.Яшкин, О.Б.Григорьева, А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 938 (2001)
65. С.Ю.Кудряшов, Л.А.Онучак, А.В.Воронков, А.К.Буряк, И.К.Моисеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021 (2000)
66. А.К.Буряк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 681 (2000)
67. А.К.Буряк. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 2000
68. E.V.Zagorevskaya, N.V.Ishenko, A.V.Kiselev, N.V.Kovaleva. *Ads. Sci. Technol.*, **2**, 212 (1985)
69. T.R.Rybolt, M.T.Epperson, H.W.Thomas, S.E.Clare, B.M.Manning, J.T.McClung. *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 202 (1995)
70. T.R.Rybolt, D.L.Logan, M.W.Milburn, H.E.Tomas, A.B.Waters. *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 148 (1999)
71. Г.И.Березин. *Докл. АН СССР*, **217**, 843 (1974)
72. T.R.Rybolt, D.L.Hooper, J.B.Stensby, H.E.Tomas, M.L.Baker Jr. *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 168 (2001)
73. O.R.Meeks, T.R.Rybolt. *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 103 (1997)
74. C.D.Bruce, T.R.Rybolt, H.E.Tomas, T.E.Agnew, B.S.Davis. *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 448 (1997)
75. А.М.Долгоносов. *Докл АН*, **338**, 39 (1994)
76. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **68**, 2187 (1994)
77. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **72**, 101 (1998)
78. А.М.Долгоносов. *Докл. АН*, **358**, 355 (1998)
79. A.M.Dolgonosov. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4715 (1998)
80. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **75**, 391 (2001)
81. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **72**, 1281 (1998)

82. А.М.Долгоносов. *Докл АН*, **377**, 488 (2001)  
83. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **76**, 346 (2002)  
84. А.М.Долгоносов. *Журн. физ. химии*, **75**, 2002 (2001)  
85. А.В.Ульянов. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 2000  
86. А.К.Буряк, А.В.Ульянов. В кн. *Методы физико-химических исследований*. НИИТЭХИМ, Москва, 1990  
87. А.К.Буряк, А.В.Ульянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 623 (1996)  
88. А.К.Buryak, A.V.Uleanov. *Balaton Symposium '99 on High-Performance Separation Methods*. Siofok, Hungary, 1999. Р. Р-10  
89. А.К.Буряк, А.В.Ульянов. В кн. *Тезисы докладов Международного симпозиума «Хроматография и масс-спектрометрия в анализе объектов окружающей среды»*. Теза, Санкт-Петербург, 1994. С. 134

**THE USE OF MOLECULAR-STATISTICAL METHODS FOR THE CALCULATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION FOR IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY**

**A.K.Buryak**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences  
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778*

The current state of research on the theoretical description of adsorption in the Henry region by semiempirical molecular-statistical procedures as applied to identification of organic compounds in complex mixtures is considered. Various approaches to correct the atom-atom potential parameters used to determine thermodynamic characteristics of adsorption are compared. Examples of calculations in the chromatographic and GC/MS identification of model and real organic compounds including isomers are given.

Bibliography — 89 references.

*Received 12th February 2002*