

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

УДК 543.544.45

ГЕРАСИМЕНКО Владимир Александрович

**ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
УДЕРЖИВАНИЯ ОТ СТРУКТУРЫ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность: 02.00.20 — хроматография

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

113 20.02
Работа выполнена в Днепропетровском химико-технологическом институте.

Научный руководитель: доктор химических наук
В.М. Набивач

О Ф И Ц И А Л Ь Н Ы Е О П П О Н Е Н Т Ы :

доктор химических наук, профессор ГОЛОВНЯ Р.В.
кандидат химических наук, доцент ЛАНИН С.Н.

В е д у щ а я о р г а н и з а ц и я :

Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН

Защита состоится "14" января 1993 г. в 13 часов на заседании специализированного совета Д 002.95.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Институте физической химии РАН по адресу: 117312, г.Москва, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии РАН.

Автореферат разослан "14" декабря 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Коломиец

Коломиец Л.Н.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802549 (S)

Актуальность темы. Успехи современной науки и промышленности, решение экологических проблем в значительной мере предопределяются развитием методов анализа, наиболее широко используемыми из них являются хроматографические.

Несмотря на существенные теоретические и практические достижения в этой области, актуальной как для развития теории хроматографии, так и для решения прикладных задач является проблема установления физико-химических закономерностей хроматографического удерживания и механизма межмолекулярных взаимодействий в конкретных системах, разработки надежных методов идентификации разделяемых компонентов.

Работа посвящена проблеме идентификации по хроматографическим параметрам удерживания, использованию их зависимости от температуры анализа и химических свойств сорбента. Этот подход является актуальным в условиях низкой приборной обеспеченности, характерной для большинства исследовательских лабораторий страны.

Отдельные разделы работы выполнены в соответствии с координационным тематическим планом коксохимической отрасли (номер государственной регистрации работы 78028268).

Цель диссертационной работы является разработка способов газохроматографической идентификации ароматических соединений путем создания моделей "удерживание - структура" и прогнозирующего расчета параметров удерживания сорбатов на их основе.

Научная новизна. Проведено экспериментальное определение индексов удерживания и их температурных коэффициентов 200 ароматических и гетероциклических соединений на термостабильных неподвижных фазах. При этом параметры удерживания на селективной и термостабильной неподвижной фазе гептафениловый эфир получены впервые.

Получены уравнения, описывающие зависимость параметров удерживания от структурных и физико-химических характеристик сорбентов.

Впервые показана линейная зависимость температурных коэффициентов индексов удерживания от ван-дер-ваальсовых объемов функциональных групп ароматических соединений.

Установлена линейная зависимость вкладов функциональных групп в удерживание от индуктивных и стерических констант, использование которой существенно повышает точность расчетов индексов удерживания по корреляционно-аддитивным схемам.

Разработан метод идентификации ароматических соединений на базе сорбционно-структурных корреляций, включающих ван-дер-ваальсов объем и индексы молекулярной связанности различных порядков.

Практическая значимость и реализация исследований. Полученные индексы удерживания и корреляционные зависимости пригодны для формирования ЭМ-банка справочных данных величины удерживания и их функциональных зависимостей, а также для автоматизированной расшифровки состава сложных смесей ароматических соединений на этой базе.

Предложенные сорбционно-структурные корреляции использованы для идентификации компонентов химических продуктов термической переработки каменных углей.

Полученные результаты позволили осуществить оперативный контроль и регулирование технологических параметров по оптимальным показателям качества промежуточных и товарных продуктов процесса переработки каменноугольной смолы.

Экономический эффект от внедрения новых методов идентификации, газохроматографических методик анализа в производственную практику составил 80 тыс. руб.

Автор выносит на защиту:

1. Результаты определения индексов удерживания, их температурные и структурные инкременты ароматических и гетероциклических соединений на термостабильных неподвижных фазах различной природы.

2. Методику приготовления и контроля чистоты поверхности металлических капиллярных колонок.

3. Результаты расчета ван-дер-ваальсовых объемов и индексов молекулярной связанности шести порядков и принцип создания на их основе моделей, описывающих особенности хроматографического удерживания алкилбензолов, алкилнфталинов, алкиланилинов и алкиларилкарбаминатов.

4. Корреляционно-аддитивную схему, включающую зависимость инкрементов функциональных групп от их индуктивных и стерических

характеристик, для прогнозирующего расчета индексов удерживания ароматических соединений.

5. Унифицированную методику и внедренные результаты исследований компонентного состава каменноугольной смолы и ее фракций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на УШ Всесоюзной конференции по газовой хроматографии (Нальчик, 1982), на 5 Всесоюзной конференции по аналитической химии органических соединений (Москва, 1984), на 5 Дунайском симпозиуме по хроматографии (Ялта, 1985), на 6 международном симпозиуме "Успехи и достижения хроматографии в промышленности" (Братислава, 1980), на всесоюзных конференциях и совещаниях по прикладной хроматографии и ее применению в химической промышленности (Андижан, 1980; Пермь, 1981; Болжский, 1982; Киев, 1988).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 работ, включая материалы указанных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитированной литературы из 123 наименований и приложения. Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 49 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

Представлен обзор литературы по использованию системы индексов удерживания для гасхроматографического анализа, точности и воспроизводимости их определения, зависимости от физико-химических свойств сорбатов, критически рассмотрены и указаны перспективные методы прогнозирующего расчета параметров удерживания и их применение для идентификации ароматических соединений.

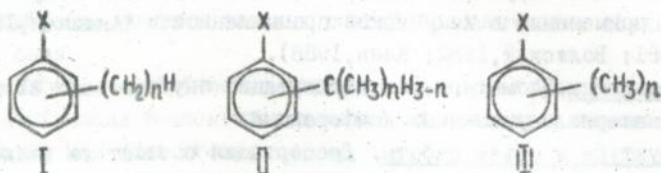
2. Экспериментальная часть

Сорбенты и сорбаты. В настоящей работе использовались приготовленные автором металлические капиллярные колонки со следующими неподвижными фазами: метилсилоксан OV-101, сквалан, гептафениловый эфир; а также стеклянные капиллярные колонки с метилсилоксаном OV-101, деактивированные различными способами.

Представлена методика очистки и оценки качества поверхности капилляров, позволяющая получать высокоэффективные колонки из нержавеющей стали с неподвижными фазами малой и средней полярности.

Насадочные колонки использовали только при работе с термолabileнными соединениями, для дозирования которых газовый хроматограф переоборудован нами для реализации наколоночного ввода пробы, а также для разработки методик производственного анализа. Применяли серийно выпускаемое оборудование отечественного производства (Цвет-100), дополнительно оснащенное точными измерительными приборами для контроля рабочих параметров анализа.

Изучено газохроматографическое удерживание более 200 ароматических и гетероциклических соединений и их производных, среди которых целесообразно выделить группы гомологов следующих типов:



где X = H, алкил или любой заместитель первого или второго рода. К третьему типу следует отнести также псевдогомологические ряды полизамещенных бензолов $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{X}_n$.

Для оценки закономерностей удерживания исследуемых сорбатов использованы экспериментально измеренные времена удерживания, из которых рассчитывали индексы удерживания, их температурные коэффициенты в интервале 100-180°C, а также структурные инкременты, приходящиеся на отдельные фрагменты молекул исследованных соединений.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Оценка воспроизводимости определения индексов удерживания.

Выполнена экспериментальная оценка внутрилабораторной воспроизводимости индексов удерживания ароматических соединений. Показано, что при работе с капиллярными колонками, в отличие от насадочных, на воспроизводимость определения индексов удерживания влияет не величина времен удерживания t_R , а коэффициент емкости k . Высокая воспроизводимость (0,1-0,3 е.и. для ароматических углеводородов и 1 е.и. для полярных ароматических соединений на метилсиликсане OV-101) достигается при элюировании исследуемых соединений со значениями коэффициента емкости $k > 0,5$.

Изучены различные формы уравнения расчета индексов удерживания при невозможности использования полного ряда n -алканов. В этом случае для получения точных значений индексов удерживания компонентов сложных смесей предпочтительно применять метод интерполирования в области отсутствующих n -алканов. При этом условия газохроматографического анализа следует подобрать таким образом, чтобы исследуемые компоненты элюировались с коэффициентом емкости $k > 2$. Интервал интерполирования допускается в пределах шести гомологов n -алканов.

Полученные данные по газохроматографическому удерживанию ароматических соединений на различных неподвижных фазах сопоставлены с немногочисленными литературными данными для оценки межлабораторной воспроизводимости. Показано, что различия в индексах удерживания, измеренных на апиэзоне \mathcal{L} и сквалане, существенно превышают внутрилабораторную воспроизводимость определения индексов удерживания. Это может быть обусловлено невоспроизводимостью состава апиэзона \mathcal{L} , а также нестабильностью сквалана при температурах анализа ($>100^\circ\text{C}$), необходимых для элюирования высококипящих соединений.

Установлено, что индексы удерживания ароматических соединений на метилсилоксановых неподвижных фазах (OV-101, SE-30 и т.п.) с высокой точностью совпадают с опубликованными. Это позволяет непосредственно использовать их для идентификации, а также рекомендовать указанные неподвижные фазы в качестве стандартных для формирования банка данных по удерживанию ароматических соединений.

Исследование взаимосвязи индексов удерживания со строением ароматических соединений. Существенным компонентом создаваемых баз данных для идентификации являются математические модели, описывающие зависимость "удерживание - структура" и позволяющие выполнять прогнозирующий расчет газохроматографических параметров удерживания.

Для исследования такой зависимости применяли физико-химические и топологические параметры, связанные с молекулярной структурой анализируемых соединений. В этой связи были изучены монопараметрические зависимости индексов удерживания от температур кипения, логарифмов давления насыщенных паров, молярной рефракции сорбатов.

Показано, что взаимосвязь индексов удерживания с температурой кипения ароматических соединений наиболее точно описывается выражением типа уравнения Антуана. Однако использование этой зависимости для прогнозирующего расчета индексов удерживания с высокой точностью возможно лишь в узких гомологического ряда ароматических соединений.

При отсутствии сведений о физико-химических свойствах исследуемых веществ может быть использована зависимость удерживания от экстенсивных параметров (молекулярная масса, молярный объем, число атомов углерода и т.п.), которые эквивалентны в узких гомологических рядах и могут быть заменены порядковым номером гомолога. Нами выполнена оценка применимости универсального уравнения (Р.В.Головня, Д.Н.Григорьева, 1985) для построения математической модели, устанавливающей взаимосвязь индекса удерживания с порядковым номером гомолога ароматических соединений. Для расчетов использованы данные автора, а также индексы удерживания, опубликованные в литературе.

Исследование показало, что универсальное уравнение обладает высокими корреляционными и прогнозирующими возможностями для линейных гомологических рядов первого типа. В случае орто-полизамещенных ароматических соединений наблюдаются значительные расхождения расчетных и экспериментальных данных, связанные с проявлением орто-эффекта.

В этой связи нами предложено модифицированное уравнение, включающее дополнительную составляющую, учитывающую особенности структуры гексазамещенных производных бензола:

$$I = A + Bn + C \frac{6n}{n} + \frac{D}{(n-2)^2 + 0,1} + \frac{E}{\sqrt{6-n} + 0,1} \quad (1)$$

Корреляционно-аддитивные схемы расчета индексов удерживания.
Существенным недостатком аддитивных схем расчета является непостоянство величины вклада в удерживание структурных элементов молекул сорбатов. Нами исследованы закономерности влияния молекулярной структуры на величину вклада функциональной группы в газохроматографическое удерживание, а также их использование для прогнозирующего расчета индексов удерживания ароматических соединений по аддитивной схеме.

Впервые установлена линейная зависимость инкремента алкильной группы I_R и приведенного инкремента алкильной группы i_R определяемого как:

$$i_R = \frac{I_R}{n_C}, \quad (2)$$

где n_C — число атомов углерода в алкильном радикале, от их пространственных и индуктивных констант:

$$i_R = A + B\theta_C, \quad (3)$$

$$i_R = A + B\sigma^*, \quad (4)$$

где θ_C — угол экранирования, σ^* — индуктивная константа Тафта.

Отмеченная зависимость справедлива для расчета индексов удерживания алкилбензолов в газовой и жидкостной хроматографии. Она применима также к аналогам индексов Ковача: линейным, физико-химическим, унифицированным индексам удерживания алкилбензолов и других алкилпроизводных ароматических соединений.

Ввиду некоторого разброса литературных данных по индуктивным константам σ^* нами рассчитаны газохроматографические индуктивные константы $\sigma_{ГХ}^*$, которые использованы для построения математической модели, описывающей индексы удерживания алкилбензолов на различных неподвижных фазах:

$$I_{AB} = I_B + i_R \cdot n_C = I_B + n_C (A + B\sigma_{ГХ}^*), \quad (5)$$

где I_{AB}, I_B — индексы удерживания бензола и его алкилпроизводного с числом углеродных атомов n_C в алкильной группе.

Оценка прогнозирующих возможностей уравнения (5) показала (табл. I), что средняя ошибка расчета $\delta \bar{I}$ для среднеполярных неподвижных фаз не превышает величины межлабораторной воспроизводимости определения индексов удерживания алкилбензолов, а для неполярных неподвижных фаз — сопоставима с внутрилабораторной воспроизводимостью.

В случае ди- и полизамещенных бензолов структурные фрагменты (функциональные группы) оказывают влияние не только на ароматическое кольцо, но и на друг друга. Подобно изменению химических свойств величина вклада каждой функциональной группы в газохрома-

Таблица I

Оценка прогнозирующих возможностей уравнения (5) для расчета индексов удерживания алкилбензолов (базовые соединения - бутилбензолы)

Неподвижная фаза	Относительная полярность по Рошнайдеру	δI для гомологов с алкильными группами	
		$C_1 - C_3$	$C_5 - C_6$
Сквалан	0	0,3	- 1,2
Апиезон	7-9	- 0,1	- 0,2
OV - IOI*	13	- 0,4	- 0,6
OV-I7	24	- 0,4	- 1,2
Гептафениловый эфир	44	- 1,3	- 1,2

* - программирование температуры анализа

тографическое удерживание определяется их взаимным влиянием. Если инкременты бензольного кольца и одного из заместителей считать постоянными величинами, тогда вклад второй функциональной группы $I_{фг(2)}$ в общую величину удерживания дизамещенного бензола можно определить из соотношения:

$$I_{фг(2)} = A + Bb(1) \quad (6)$$

где $b(1)$ - индуктивная константа первого заместителя. При замещении фенильного кольца в орто-положении функциональные группы помимо индуктивного оказывают и взаимное пространственное влияние. Поэтому общее уравнение, позволяющее рассчитывать вклад второй функциональной группы в удерживание геометрических изомеров дизамещенных бензолов, включает стерическую константу $E_{S(1)}$ первого заместителя:

$$I_{фг(2)} = A + Bb(1) + CE_{S(1)} \quad (7)$$

Предложенные зависимости (5-7) применялись для построения математической модели, описывающей корреляционно-аддитивную схему расчета индексов удерживания. Использование этой модели позволяет проводить прогнозирующий расчет индексов удерживания полузамещенных ароматических соединений (табл.2) с ошибкой, не превыша-

Таблица 2

Оценка точности корреляционно-аддитивной схемы расчета индексов удерживания полизамещенных бензолов на метил-сиклоксане ОУ-ЮЮ

Соединение	Индекс удерживания		δI , е. и.
	расчет	эксперимент	
1,3,5-Триметилбензол	964	963	1
1,2,3-Триметилбензол	ЮЮ4	ЮЮ6	2
2,4-Диметиланилин	ЮЮ4	ЮЮ6	-2
2,6-Диметиланилин	ЮЮ1	ЮЮ4	-3
2,4,6-Триметиланилин	ЮЮ4	ЮЮ4	0

щей величину общепринятого критерия точности идентификации.

Корреляция удерживания с топологическими параметрами молекул.

Для исследования зависимости "удерживание - структура" применяли структурные и топологические параметры, в качестве которых выбраны ван-дер-ваальсов объем V_w и индекс молекулярной связанности χ . Эти параметры определяются непосредственно из химической формулы (структуры) вещества и не требуют для своего расчета проведения специальных экспериментов.

Ван-дер-ваальсовы объемы V_w рассчитывали суммированием вкладов отдельных групп, образующих молекулу соединения.

Индексы связанности представляют математически закодированную информацию о числе атомов в молекуле, их связях между собой, о степени разветвления молекулы, и базируются на понятии о валентной молекулярной связанности, которая включает учет числа валентных электронов, занимающих σ и π - орбитали и орбитали неподеленных пар каждого атома, за исключением связей с водородом.

Так, индекс связанности первого порядка определяли по формуле

$$\chi_1 = \sum_{q=1}^K (\delta_i \delta_j)^{-1/2}, \quad (8)$$

где δ - валентная величина атома; i, j - атомы молекулы, формально связанные рассматриваемой связью; δ_i, δ_j - значения δ для двух атомов связи q ; K - общее количество связей в молекуле.

Аналитическим образом рассчитываются индексы связанности второго, третьего и более высоких порядков, учитывающие количест-

во двух, трех и более соседних связей. Индексы связанности третьего и последующих порядков могут быть представлены в виде индексов цепи χ_p и разветвления χ_c .

Рассчитанные значения ван-дер-ваальсовых объемов V_W , индексов молекулярной связанности цепи и разветвления шести порядков применяли для построения структурных моделей ароматических соединений и определения их корреляционной связи с индексами удерживания путем решения всех линейно-регрессионных уравнений вида

$$I = f(V_W, {}^1\chi \dots {}^n\chi_m), \quad (9)$$

где n - порядок индекса связанности; m - обозначение индекса цепи или разветвления.

Результаты статистической обработки многофакторных уравнений, имеющих наибольший уровень корреляции для исследованных групп сорбатов приведены в таблице 3.

Зависимость между удерживанием и структурой алкилбензолов наиболее полно аппроксимируется семифакторным полиномом, содержащим в качестве независимых переменных индексы связанности пяти порядков и ван-дер-ваальсов объем V_W . Оценивая роль отдельных индексов молекулярной связанности, следует констатировать, что дескриптор ${}^3\chi_p$, характеризующий гибкость алкильных цепей, является главным структурным фактором, влияющим на уровень корреляции уравнений регрессии. Линейно-узловой индекс ${}^4\chi_{pc}$ имеет важное значение для описания структуры изомерных алкилбензолов.

Исследуемая группа алкилнафталинов представлена сравнительно узким рядом изомерных углеводородов, поэтому роль дескриптора V_W , в отличие от широкого ряда алкилбензолов, заметно ниже, а его вклад в индексы удерживания сопоставим с вкладом отдельных индексов связанности. Существенный вклад вносят индексы связанности, несущие информацию о степени разветвления алкилнафталинов - ${}^4\chi_{r+rc}$, ${}^5\chi_{r+rc}$. Наиболее высокий уровень корреляции обеспечивается шестифакторным полиномом первой степени. При этом уравнения, полученные на полярном гептафениловом эфире, имеют такую же высокую значимость, как и на неполярном метилсилоксане OV-101.

Отмечено, что корреляционную связь удерживания со структурой полярных ароматических соединений (алкиланилинов и карбаминатов) целесообразно определять для отдельных групп соединений, характеризующихся близкой структурой и межмолекулярным взаимодействием

Таблица 3

Характеристики корреляции между структурными параметрами ароматических соединений и их индексами удерживания

Соединения и вид функции	НФ	r	S , е.и.
<u>Алкилбензолы</u>			
$I = f(V_w, {}^1x, {}^2x, {}^3x_p, {}^3x_c, {}^4x_{pc}, {}^5x_p)$	OV-IOI	1,000	3,4
$I = f(V_w, {}^1x, {}^2x, {}^3x_p, {}^3x_c, {}^4x_{pc}, {}^5x_p)$	ГФЭ	0,999	4,6
<u>Алкилнафталины</u>			
$I = f(V_w, {}^3x_c, {}^4x_{p+c}, {}^5x_p, {}^5x_{pc})$	OV-IOI	1,000	1,7
$I = f({}^1x, {}^3x_c, {}^4x_{p+c}, {}^5x_p, {}^5x_{pc}, {}^6x_p)$	ГФЭ	0,999	3,9
<u>Алкиланилины</u>			
I группа			
$I = f({}^1x, {}^3x_p, {}^3x_c, {}^4x_p)$	OV-IOI	1,000	2,0
2 группа			
$I = f(V_w, {}^1x, {}^3x_c, {}^4x_{pc})$	OV-IOI	1,000	2,0
3 группа			
$I = f(V_w, {}^4x, {}^3x_p)$	OV-IOI	1,000	2,0
4 группа			
$I = f(V_w, {}^4x_p, {}^4x_{pc})$	OV-IOI	1,000	1,0
<u>Алкиларилкарбаминаты</u>			
I группа			
$I = f(V_w, {}^3x_c, {}^4x_{pc})$	SE-30	1,000	0,1
2 группа			
$I = f(V_w, {}^1x, {}^2x, {}^3x_p)$	SE-30	1,000	0,6
3 группа			
$I = f(V_w, {}^1x, {}^2x, {}^3x_p, {}^4x_p)$	SE-30	0,998	6,1

с неподвижной фазой.

В соответствии с этим совокупность исследованных алкиланилинов была разделена на четыре группы: I — незранированные алкиланилины с заместителями в мета-положениях; 2 — экранированные алкиланилины с заместителями в орто-положениях; 3 — вторичные алкиланилины; 4 — третичные алкиланилины.

Структурные модели четвертой группы обеспечивают наибольший коэффициент корреляции, который уменьшается в следующем порядке: группа 4 > группа 3 > группа 2 и I. При этом количество параметров, необходимых для достижения примерно одинакового уровня корреля-

ции, возрастает в том же порядке.

Большую роль во всех уравнениях алкиланилинов играют линейные индексы связанности. Их вклад является преобладающим: В уравнениях групп I и 3 - дескриптор ${}^3\chi_p$, группы 2 - ${}^1\chi$, группы 4 - ${}^4\chi_p$. Влияние стерических факторов в моделях экранированных алкиланилинов (группа 2) определяется индексами разветвления ${}^3\chi_c$ и ${}^4\chi_{pc}$.

Совокупность исследованных карбаминатов была разделена на три группы: I - алкил-N-фенилкарбаминаты с незамещенным фенильным радикалом; 2 - этил-N-арилкарбаминаты с алкильными заместителями в фенильном радикале; 3 - этил-N-арилкарбаминаты с неалкильными заместителями.

Приведенные результаты показывают, что уровень корреляции уравнений повышается в следующем ряду: группа 3 < группа 2 < группа I. При этом количество параметров, необходимых для достижения одинакового уровня корреляции, уменьшается в том же порядке.

По аналогии с алкиланилинами корреляционная сила дескрипторов ${}^3\chi_c$, ${}^4\chi_{pc}$, а также суммарного индекса ${}^4\chi_{p+pc}$ является преобладающей. Как и в случае алкилнафталинов, вклад дескриптора V_W в величины индексов удерживания сопоставим с вкладом индексов связанности.

Проверка практической применимости полученных уравнений была выполнена путем исключения отдельных значений индексов удерживания из общего массива, определения коэффициентов регрессии новых уравнений и последующего расчета индексов удерживания исключенных соединений. Результаты расчета свидетельствуют о достаточной надежности предложенных уравнений и их пригодности для предвычисления индексов удерживания и идентификации компонентов сложных смесей.

Влияние структуры сорбатов на температурные коэффициенты индексов удерживания. Изучение температурных коэффициентов индексов удерживания показало их зависимость от структурных особенностей сорбатов. Величины $\partial I/\partial T$ ароматических соединений растут с увеличением ван-дер-ваальсовых объемов молекул и снижаются с нахождением циклов. Моно- и диалкилпроизводные ароматических соединений с разветвленными радикалами имеют большие величины температурных коэффициентов.

Отмечено резкое снижение значений $\partial I/\partial T$ в полиалкилбензолах с симметричным расположением разветвленных алкильных радика-

лов, обусловленное экранированием бензольного кольца.

Установлена линейная зависимость температурного коэффициента от ван-дер-ваальсова объема функциональной группы в молекуле ароматического соединения.

Отмеченные зависимости расширяют возможности использования индексов удерживания и их инкрементов для идентификации ароматических соединений.

4. Применение изученных закономерностей для идентификации ароматических соединений

Найденные экспериментально и рассчитанные из сорбционно-структурных корреляций индексы удерживания гетероциклических соединений использованы для идентификации компонентов каменноугольной смолы и ее фракций.

Применение высокоэффективной капиллярной колонки позволило получить более подробную информацию о составе поглотительной фракции. Идентифицированы вещества, определяющие абсорбционную способность фракции по отношению к бензолу и его гомологам.

Изученные неподвижные фазы и установленные закономерности удерживания использованы для выбора оптимального состава смешанной неподвижной фазы, селективной к ароматическим соединениям. Разработана и внедрена в производственную практику унифицированная методика на ее основе.

Полученные данные расширяют имеющиеся сведения о содержании ценных химических соединений во фракциях каменноугольной смолы и дают возможность оперативно корректировать параметры технологического режима дистилляции смолы по качественным показателям. Внедрение результатов перечисленных исследований в производство Запорожского коксохимического завода дало возможность получить экономический эффект 80 тыс. руб.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика предварительной обработки поверхности стальных капилляров и приготовлены высокоэффективные колонки с неподвижными фазами различной полярности.

2. Выполнена оценка точности воспроизводимости определения индексов удерживания ароматических соединений. Сформулированы условия получения высокой внутри- и межлабораторной воспроизводимости.

3. В указанных условиях измерены индексы удерживания и рассчитаны их температурные коэффициенты 89 моно- и бициклических ароматических углеводородов и III производных с разными функциональными группами на неподвижных фазах различной природы.

4. Исследована зависимость температурных коэффициентов $\partial I/\partial T$ ароматических соединений от их структуры. Отмечено резкое снижение величины $\partial I/\partial T$ для полиалкилбензолов с симметричным расположением разветвленных алкильных радикалов, вызывающих экранирование бензольного кольца. Впервые показана линейная зависимость $\partial I/\partial T$ от ван-дер-ваальсова объема функциональной группы ароматического соединения.

5. Установлена зависимость вкладов функциональных групп в удерживание от значений индуктивных и стерических констант. Ее использование позволяет повысить точность расчетов индексов удерживания ди- и полизамещенных ароматических соединений по корреляционно-аддитивным схемам.

6. Показано, что универсальное уравнение, выражающее зависимость индексов удерживания от порядкового номера гомолога, обладает высокой прогнозирующей способностью для линейных гомологических рядов ароматических соединений первого типа. Предложено модифицированное уравнение, обладающее высокой корреляционной способностью применительно к гомологическим рядам полизамещенных ароматических соединений.

7. Рассчитаны индексы молекулярной связанности шести порядков и ван-дер-ваальсовы объемы ароматических углеводородов и их азотсодержащих производных. Установлены закономерности зависимости индексов удерживания исследованных ароматических соединений от их топологических параметров, которые могут быть описаны с помощью сорбционно-структурных моделей. Выполнена сравнительная оценка роли различных структурных дескрипторов.

8. Полученные закономерности, характеризующиеся высокими корреляционными и прогнозирующими возможностями, использованы для идентификации компонентов промышленных смесей ароматических соединений.

9. Разработана внедрена в лабораторный контроль Запорожского коксохимического завода методика анализа каменноугольной смолы и ее фракций. Систематические исследования позволили получить опе-

ративные данные с качественном и количественном составе фракций смолы и оптимизировать технологические параметры фракционирования смолы. Суммарный годовой экономический эффект от внедрения результатов работы составил 80 тыс. руб.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Герасименко В.А., Набивач В.М. Анализ поглотительной фракции каменноугольной смолы на капиллярной колонке с полидиметилсилоксаном // *Вопр. химии и хим. технологии: Респ. межвед. сб.* - Харьков: Вища школа, 1981. - Вып. 65. - С. 106-110.
2. Герасименко В.А., Набивач В.М. Взаимосвязь молекулярной структуры и газохроматографического удерживания алкилбензолов $C_6 - C_{12}$ на полидиметилсилоксане // *Журн. аналит. химии.* - 1982. - Т. 37, № 1. - С. 110-116.
3. Набивач В.М., Герасименко В.А., Рябозад А.С., Войтенко Б.И., Грумберг Л.Р., Чернышов Ю.А., Шварц С.Г. Исследование примесей коксохимического нафталина газожидкостной хроматографией // *Кокс и химия.* - 1982. - № 9. - С. 37-40.
4. Набивач В.М., Герасименко В.А., Рябозад А.С., Берлизов Ю.С., Грибанова Т.И., Войтенко Б.И., Грумберг Л.Р., Чернышов Ю.А., Шварц С.Г. Газохроматографическое определение основных компонентов каменноугольной смолы и ее фракций // *Химия твердого топлива.* - 1983. - № 5. - С. 82-88.
5. Герасименко В.А., Воскобойников В.В. Термостойчивость и газохроматографическое удерживание смещенных алкиларилкарбоминов // *Журн. аналит. химии.* - 1987. - Т. 42, № 11. - С. 2043-2047.
6. Герасименко В.А., Набивач В.М., Васильев В.Э. Модель молекулярной связанности алкилнфталинов и ее взаимосвязь с хроматографическим удерживанием // *Журн. физ. химии.* - 1987. - Т. 61, № 12. - С. 3354-3356.
7. Герасименко В.А., Набивач В.М. Индексы удерживания ароматических углеводородов $C_6 - C_{14}$ на гептафениловом эфире // *Журн. аналит. химии.* - 1988. - Т. 43, № 1. - С. 109-116.
8. Набивач В.М., Васильев В.Э., Герасименко В.А. Структурные модели алкилбензолов и их взаимосвязь с хроматографическим удерживанием // *Кокс и химия.* - 1988. - № 5. - С. 24-26.
9. Набивач В.М., Герасименко В.А., Васильев В.Э. Корреляция газохроматографических индексов удерживания и структурных хара-

- ктеристик ароматических углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия.-1989.-№ 36.-С.48-52.
10. Герасименко В.А.,Набивач В.М. Алкиларилкарбаминаты. Структурные модели в корреляции // Изв.вузов. Химия и хим.технология.-1988.-Т.31,№ 6.-С.73-75.
11. Герасименко В.А.,Набивач В.М. Использование принципа линейности свободной энергии для расчета индексов удерживания замещенных бензолов // Журн.физ.химии.-1989.-Т.63,№ 5.-С.1360-1361.
12. Герасименко В.А., Берлизов Ю.С., Воскобойников В.В., Щербина Р.А. Газохроматографическое удерживание производных анилина на силанизированных сорбентах // Изв.вузов. Химия и хим.технология.-1990.-Т.33,№ 11.-С.84-87.
13. Герасименко В.А., Набивач В.М. Сорбционно-структурные корреляции алкиланилинов // Журн.физ.химии.-1991.-Т.65,№ 8.-С.2261-2266.
14. Герасименко В.А., Набивач В.М. Применение универсального уравнения для расчета индексов удерживания ароматических соединений // Журн.физ.химии.-1992.-Т.66,№ 8.-С.2183-2188.
15. Gerasimenko V.A.,Kirilenko A.V.,Nabivach V.M. Capillary gas chromatography of aromatic compounds found in coal tar fractions // J.Chromatogr.- 198 1.-Vol.208,N1.- P. 9 - 16.
16. Gerasimenko V.A.,Nabivach V.M. Relationships between gas chromatographic retention indices and molecular structure of aromatic hydrocarbons // J.Chromatogr. - 1990.- Vol.498,N2. - P. 357 - 366.

Мещеряков

ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ...

Ответственный за выпуск Коломиец Л.Н.
Подписано к печати 10.12.92. Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Офсетная печать. Усл.печ.л.0,93. Усл.кр.отт.0,93. Тираж 100.
Заказ 7650.
Издательско-полиграфическое арендное предприятие "Днипро".
ИПАД "Днипро", 329070, г.Днепропетровск, ул.Серова, 7.

AB 28.011

AB 28.011