

УДК 543.544.2+544.323.2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРА-ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ИСТИННЫХ ДВУХФАЗНЫХ, ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ПСЕВДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ. I. ЛИНЕЙНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИЙ СОЛЬВАТАЦИИ

© 2011 В. В. Марков, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова

Линейные зависимости энергий сольватации использованы в работе для описания распределения тестовых веществ в 14 двухфазных системах, а также псевдофазной системе мицеллы додецилсульфата натрия (ДСН) – вода и для моделирования удерживания в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии с подвижными фазами на основе ДСН. Показана высокая описательная способность линейных зависимостей энергий сольватации, а также согласие рассчитанных и литературных значений коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации при количестве экспериментальных точек более 20. Значения коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации использованы для сопоставления свойств хроматографических, двухфазных и псевдофазной системы.

Ключевые слова: линейные зависимости энергий сольватации, распределение, двухфазная система, додецилсульфат натрия.

Введение

За последние несколько десятилетий линейные зависимости энергий сольватации (linear solvation energy relationships, LSER) получили широкое распространение при описании различных процессов, таких как распределение в двухфазных системах, хроматографическое удерживание, реакционная способность, растворимость, токсичность и т.д. [1-17].

В процессах распределения веществ в двухфазных системах и при хроматографировании в большинстве случаев главную роль играют неспецифические взаимодействия (дисперсионные, диполь-дипольные, диполь-индуцированный диполь) а также образование водородных связей [18]. Известно много попыток применить формулы, описывающие потенциальные энергии различных типов взаимодействий, для описания процессов распределения, однако до настоящего времени даже описательная способность таких моделей неудовлетворительна при исследовании широкого набора различных веществ [19]. Несмотря на строгость термодинамики, она не позволяет предсказать какое-либо свойство, а лишь указывает на связи между различными свойствами [20, 21]. Кроме того, термодинамические характеристики дают скорее «физическую» информацию, чем «химическую» не позволяя анализировать влияние особенностей строения молекул на их свойства [19]. Линейные зависимости энергий сольватации относятся к экстратермодинамическим линейным зависимостям свободной энергии. В общем виде связь зависимой переменной (SP), например, константы распределения или фактора удерживания, с независимыми переменными – дескрипторами для таких зависимостей можно представить следующим уравнением [22]:

$$SP = const + eE + sS + aA + bB + vV \quad (1)$$

где E – избыток молярной рефракции относительно теоретического алкана с таким же характеристическим объемом (E); S – полярность/поляризуемость, A – кислотность донора водородной связи; B – основность акцептора водородной связи; V – объем МакГована.

Дескрипторы этой модели (S , A , B), связанные с сольвохромными параметрами полярности, кислотности и основности растворителей (π^* , α , β), предложенных Камлетом и Тафтом [23], были затем были применены Абрахамом для характеристики свойств отдельных молекул [22]. Избыток молярной рефракции (E) введен в уравнения для учета особенностей поляризуемости некоторых групп веществ, а объем МакГована характеризует размер молекулы [22].

Несмотря на некоторую коррелированность дескрипторов, применимость модели была подтверждена для большого числа различных систем [18, 20, 22]. Ранее мы использовали линейные зависимости энергий сольватации для изучения свойств хроматографических систем с мицеллярными элюентами на основе додецилсульфата натрия (ДСН) и 1-пентанола [24].

Целью данной работы стала характеристика хроматографических систем с подвижными фазами на основе ДСН, модифицированными различными модификаторами, и их сопоставление с истинными двухфазными системами и псевдофазной системой мицеллы ДСН-вода, а также подтверждение достаточности выбранного набора тестовых веществ для получения надежных значений коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации.

Экспериментальная и часть

Реагенты

Для приготовления подвижных фаз использовались додецилсульфат натрия (ДСН) производства Fluka ($\geq 97\%$, Buchs, Швейцария) или Sigma-Aldrich ($>98.5\%$, L'Isle d'Abeau Chesnes, Франция), 1-бутанол (BuOH) ($>99\%$, SDS, Carlo Erba Reagents, Peypin, Франция), бутановая кислота (BuOOH) ($>99\%$, для синтеза, Merck, Darmstadt, Германия), 1-пентанол (PtOH) (Aldrich), пентановая кислота (PtOOH) (99%, Janssen Chimica, Geel, Бельгия). Стандартный буферный раствор готовился из дигидрофосфата натрия (Prolabo, Paris, Франция) и фосфорной кислоты (Fluka, Buchs, Швейцария).

Стандартные растворы фенола (Ph), о-нитроанилина (oNA) "чистый" (Prolabo, Paris, Франция), 2,5-дихлорфенола (25DCP) (98%), 4-хлорфенола (4CP) (99%), 2,3-дихлорфенола (23DCP) (98%), 3,4-дихлорфенола (34DCP) (99%), 3,5-дихлорфенола (35DCP) (97%), 3-нитрофенола (3NP) (99%), 2-нитрофенола (2NP) (98%), 4-нитрофенола (4NP) (99%), 2,6-дихлорфенола (26DCP), нафталина (Naph) (99%), *n*-ксилола (pX) (99%) производства Aldrich, анизол (An) (99%) Janssen Chimica, Бельгия, бензола (B) (99.5%), фенантрена (Phen) (97%), флуорена (Flu) (97%), гексилбензола (HB), пентилбензола (PB) (97%), 1,3,5-триметилбензола (135B) (99%), 1-этил-4-нитробензола (1E4NB) (99%), 2-нитроанизола (2NA) (98%) производства Fluka, хлорбензола (CB) (99%), этилбензола (EB) (99%), 3-хлорфенола (3CP) (98%) производства Merck, толуола (T) производства Restarug готовились в метаноле. Рабочие растворы готовились разбавлением стандартных растворов подвижной фазой.

Аппаратура и условия хроматографирования

Хроматограф состоял из насоса Shimadzu LC-10AS, УФ-детектора SPD-6A, колоночного термостата СТО-6А и инжектора Rheodyne 7010 с петлей-дозатором 20 мкл. Хроматографирование проводили в изократическом режиме со скоростью подвижной фазы 0.5 мл/мин на колонке Zorbax Extend-C18 (150 x 3.0, 5 мкм) Agilent, США. После работы с мицеллярными фазами колонку последовательно промывали водой, смесью ацетонитрил-вода, метанол-вода и метанолом. Две идентичные колонки из одной партии, которые показывают одинаковое удерживание, селективность и эффективность, использовались для получения хроматографических данных. Для измерения pH использовали pH-метр Mettler Toledo MP220 с комбинированным электродом, откалиброванным по стандартным буферным раствором с pH 4.0 и 7.0. Для растворения образцов использовали ультразвуковую баню Elmasonic.

Детектирование проводили при 275 нм при помощи программного обеспечения Azur 4.6 Data Acquisition Software.

Программное обеспечение и базы данных

Полученные данные обрабатывались в Excel 2002. Оптимизация геометрии молекул тестовых соединений проводилась в программном пакете ChemOffice 2005 (<http://www.cambridgesoft.com/software/ChemOffice/>) с использованием модуля GAMESS (<http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>) полуэмпирическим методом PM3.

Результаты и обсуждение

Термодинамические основы распределения в двухфазных системах и хроматографического удерживания, связь между константой связывания и константой распределения

Если принять, что при определении констант равновесия и факторов удерживания в хроматографии концентрации распределяемого вещества достаточно малы и коэффициент активности (γ) стремиться к единице, то можно получить следующее уравнение для константы распределения:

$$K = \frac{[A]^I \gamma_A^I}{[A]^{II} \gamma_A^{II}} \cong \frac{[A]^I}{[A]^{II}}$$

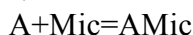
где $[A]$ – равновесная концентрация вещества А.

Так как процесс хроматографического разделения основан на многочисленных актах перераспределения вещества между подвижной и стационарной фазой, то фактор удерживания, k , напрямую связан с константой распределения вещества между стационарной и подвижной фазой и отношением объема стационарной фазы к объему подвижной фазы:

$$k = \frac{n(A)_s}{n(A)_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

Таким образом, свойства двухфазных и хроматографических систем можно сравнивать, сопоставляя коэффициенты линейных зависимостей энергий сольватации за исключением свободного члена уравнения (1), который при моделировании хроматографических данных будет включать отношение объема стационарной фазы к объему подвижной фазы.

При описании солубилизации веществ мицеллами ПАВ чаще всего используют константу связывания вещества мицеллами ПАВ или константу распределения, аналогичную константам для двухфазных систем. Выражение для константы связывания может быть получено при рассмотрении взаимодействия вещества с мицеллой как химической реакции:



Константа равновесия такой реакции соответствует константе связывания вещества мицеллами, K_b , и может быть представлена следующим уравнением (при $\gamma \cong 1$):

$$K_b = \frac{[A_{\text{Mic}}]_{\text{tot}}}{[A_{\text{aq}}]_{\text{tot}} (c_s - \text{cmc})},$$

где $[A_{\text{Mic}}]_{\text{tot}}$ и $[A_{\text{aq}}]_{\text{tot}}$ – равновесные концентрации А в мицеллярной фазе и объеме водной фазе, отнесенные к общему объему раствора, c_s – концентрация мицеллизированного ПАВ, cmc – критическая концентрация мицеллообразования.

При условии, что объем мицеллизированного ПАВ много меньше объема воды, константу распределения в системе мицеллярная псевдофаза-вода можно рассчитать при помощи следующего простого уравнения:

$$K_{MW} = \frac{[A]_{\text{Mic}}}{[A]_{\text{aq}}} = K_b U_S^{-1},$$

где K_{MW} – константа распределения в системе мицеллярная псевдофаза-вода; $[A]_{\text{Mic}}$ и $[A]_{\text{aq}}$ – равновесные концентрации А в мицеллярной фазе и объеме водной фазы, отнесенные к объему каждой из фаз; U_S – молярный объем ПАВ.

Параметры распределения и удерживания тестовых веществ в различных системах и дескрипторы линейных зависимостей энергий сольватации

В табл. 1 и 2 приведены константы распределения веществ в истинных двухфазных системах и ультрамикрорегетерогенной системе мицеллярная псевдофаза ДСН-вода. В качестве тестовых были выбрано 33 вещества, значительно отличающиеся строением и свойствами. Для 26 из них были получены данные об удерживании в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии. Также в набор были включены соединения, для которых нами ранее были определены константы связывания мицеллярной псевдофазой ДСН [25].

К сожалению, литературные данные о константах распределения тестовых веществ в различных двухфазных системах являются неполными. Так, в большинстве случаев удалось собрать лишь около 10 значений констант распределения в двухфазных системах (табл. 1). Наиболее изученными оказались системы 1-октанол-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода, гептан-вода и хлороформ-вода. Диапазон изменения значений констант распределения широкий,

например, для системы 1-октанол-вода минимальное значение логарифма константы распределения равно -0.17, а максимальное значение 5.52, а для системы гептан-вода -3.14 и 4.11 соответственно.

В табл. 3 представлены факторы удерживания тестовых веществ в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии с подвижными фазами на основе ДСН и 1-пентанолом, 1-бутанолом, бутановой или пентановой кислотой в качестве модификатора, а также значения дескрипторов для построения линейных зависимостей энергий сольватации. В табл. 4 представлена корреляционная матрица для дескрипторов тестовых веществ. Статистически значимые коэффициенты корреляции между дескрипторами E и S ($R = 0.62$, $p = 2 \times 10^{-4}$), а также E и V ($R = 0.55$, $p = 1 \times 10^{-3}$) являются закономерными, так как E и S характеризуют полярность молекулы, а корреляция между E и V объясняется функциональной связью между ними [18, 20].

Таблица 1. Значения логарифмов констант распределения тестовых веществ в двухфазных системах и псевдофазной системе ДСН-вода

№	Вещество	log K (фаза 1 - вода)					
		Октанол	ДСН	Гептан	Циклогексан	Гексан	Эфир
	135B	3.42 [26]	–	4.05 [27]	–	–	–
	1CLAC	–	1.54	-3.14 [28]	–	–	0.40 [29]
	1E4NB	2.94	2.63 [30]	–	–	–	–
	23DCP	3.15 [31]	2.58 [32]; 2.52 [33]; 2.57 [34]; 2.52 [35]	–	–	–	–
	25DCP	3.06 [31]	2.52 [32]; 2.39 [33]; 2.46 [33]; 2.73 [35]	–	–	1.27 [27]	–
	26DCP	2.64 [31]	2.33 [32]; 2.56 [35]	–	–	–	–
	2NA	1.73 [36]	1.62 [37]	0.25 [27]	-0.70 [27]	0.20 [27]	1.95 [29]
	2NP	1.73 [26]	2.09 [38]; 2.17 [34]; 2.15 [34]	1.40 [27]	1.45 [27]	1.39 [27]	2.18 [29]
	34DCP	3.33 [31]	2.78 [32]; 2.70 [35]	–	–	–	–
	35DCP	3.62 [31]	2.58 [32]; 2.60 [39]; 2.63 [40]; 2.59 [40]; 2.70 [33]; 2.82 [33]; 2.60 [35]	–	0.48 [27]	–	–
	3CLAC	–	3.12	-2.63 [27]	–	–	2.70 [29]
	3CP	2.47 [26]	1.58 [41]	-0.08 [27]	0.08 [27]	-0.07 [27]	2.10 [28]
	3NP	2.00 [26]	2.07 [34]; 2.10 [34]	-1.40 [27]	-1.22 [27]	-1.30 [27]	2.19
	4CP	2.44 [26]	2.10 [42]; 2.12 [39]; 2.35 [43]; 2.20 [40]; 2.09 [40]; 2.22 [33]; 2.28 [33]; 2.32 [44]; 3.03 [45]	-0.10 [27]	0.08 [27]	-0.10 [27]	2.22 [28]
	4NP	1.91 [26]	1.82 [46]; 1.45 [47]; 2.03 [38]; 1.89 [41]; 1.81 [39]; 1.89 [34]; 1.93 [34]	-2.00 [27]	-1.70 [27]	-2.00 [27]	2.03 [29]
	AN	2.10 [26]	2.15 [44]; 1.49 [39]; 2.07 [48]; 2.15 [44]	2.10	2.02 [27]	-0.02 [27]	2.46 [29]
	B	2.03 [26]	2.01 [42]; 1.93 [41]; 1.30 [49]; 1.99 [41]	2.22 [27]	2.70 [27]	2.45 [27]	–
	EtOOH¹	-0.17 [29]	–	-2.90 [28]	–	–	-0.34 [29]

Таблица 1. Продолжение

	PrOOH²	0.33 [29]	1.00 [25]	-2.14 [28]	–	–	0.23 [29]
	BuOOH	0.79 [29]	1.28 [25]	-0.96 [28]	–	–	0.67 [29]
	PtOOH	1.39 [29]	1.56 [25]	–	–	–	1.24 [29]
	HeOOH³	1.92 [29]	2.02 [25]	0.24 [28]	–	–	1.95 [29]
	CB	2.84 [50]	1.89 [49]; 2.52 [51]; 2.63 [41]	2.92 [27]	–	3.00 [52]	–
	EB	3.15 [50]	2.78 [42]; 2.23 [37]	3.43 [27]	4.40 [27]	–	–
	FLU	4.18 [26]	3.11 [37]	–	–	–	–
	HB	5.52 [50]	–	–	–	–	–
	NAPH	3.59 [26]	4.12 [53]; 2.53 [37]; 2.46 [49]	–	–	–	–
	ONA	1.79 [26]	2.23 [30]	–	–	–	–
	PB	4.90 [50]	3.96 [42]	4.11 [27]	4.40 [27]	–	–
	PH	1.48 [26]	1.66 [44]; 1.64 [39]; 0.96 [49]; 1.60 [41]; 1.61 [54]; 1.51 [54]; 1.30 [39]; 1.47 [39]; 1.59 [48]; 1.78 [55]; 1.68 [56]; 1.60 [45]	-0.70 [27]	-0.66 [27]	-0.70 [27]	1.61 [29]
	PHEN	4.46 [26]	4.48 [39]; 3.79 [37]	–	–	–	–
	PX	3.15 [26]	3.05 [39]; 2.27 [37]; 2.81 [43]	–	–	–	–
	T	2.73 [26]	2.42 [42]; 2.11 [39]; 1.85 [37]; 1.77 [49]; 2.48 [57]	2.75 [27]	3.12 [27]	2.99 [27]	–

¹ уксусная кислота² пропионовая кислота³ гексановая кислота

Таблица 2. Значения логарифмов констант распределения тестовых веществ в двухфазных системах

№	Веще- ство	log K (фаза 1 - вода)								
		Хлороформ	Бензол	Масло	Октадеценол	Толуол	Тетрахлорметан	Ксилен	Пентанол	Бутанол
	135B	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	1CLAC	-1.35 [28]	-1.52 [29]	-1.10 [29]	–	–	–	–	0.54 [58]	–
	1E4NB	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	23DCP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	25DCP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	26DCP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	2NA	2.13 [29]	1.79 [29]	–	1.15 [29]	1.64 [29]	1.08 [29]	–	–	–
	2NP	2.54 [29]	2.33 [29]	–	–	2.28 [29]	2.07 [29]	2.30 [29]	–	1.60 [29]
	34DCP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	35DCP	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2. Продолжение

3CLAC	0.04 [58]	–	–	–	–0.15 [58]	–0.97 [58]	–	2.48 [58]	–
3CP	1.02 [28]	–	–	1.76 [29]	–	–	1.04 [59]	–	–
3NP	0.41 [29]	0.40 [29]	–	–	–	–	–	–	1.79 [29]
4CP	1.01 [28]	–	–	2.02 [29]	–	–	0.97 [59]	–	–
4NP	0.17 [29]	0.07 [29]	–	–	–	–	–	–	–
AN	1.33 [29]	1.00 [29]	–0.12 [29]	–	0.10 [29]	0.25 [29]	0.18 [29]	–	–
B	2.80 [28]	–	2.22 [29]	–	–	–	2.56 [59]	2.20 [60]	2.24 [60]
EtOOH	–1.56 [29]	–1.95 [29]	–1.55 [29]	–0.66 [29]	–1.90 [29]	–2.20 [29]	–1.92 [29]	–0.03 [29]	0.08 [29]; - 0.56 [60]
PrOOH	–0.79 [29]	–1.21 [29]	–0.83 [29]	–0.09 [29]	–1.34 [29]	–1.70 [29]	–1.28 [29]	0.46 [29]	0.49[29]
BuOOH	–0.27 [29]	–0.65 [29]	–0.28 [29]	0.46 [29]	–0.82 [29]	–1.02 [29]	–0.78 [29]	1.01 [29]	0.96 [29]
PtOOH	0.33 [29]	–0.07 [29]	0.45 [29]	1.65 [29]	–0.20 [29]	–	–0.33 [29]	1.47 [29]	1.38 [29]
HeOOH	0.95 [29]	0.65 [29]	0.83 [29]	–	0.78 [29]	–	0.34 [29]	2.04 [29]	1.88 [29]
CB	3.46 [28]	–	–	–	–	–	3.25 [59]	–	–
EB	–	–	–	–	–	–	–	–	3.07 [60]
FLU	–	–	–	–	–	–	–	4.32 [60]	4.26 [60]
HB	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NAPH	–	–	–	–	–	–	4.03 [59]	3.32 [60]	3.47 [60]
ONA	–	–	–	–	–	–	–	–	–
PB	–	–	–	–	–	–	–	–	–
PH	0.38 [29]	0.38 [29]	0.78 [29]	1.21 [29]	0.25 [29]	–0.42 [29]	0.16 [29]; 0.132 [59]	1.50 [29];	–
PHEN	–	–	4.60 [29]	–	–	–	–	4.53 [60]	4.45 [60]
PX	–	–	–	–	–	–	–	–	–
T	3.41 [28]	–	–	–	–	–	–	2.64 [60]	2.66 [60]

Таблица 3. Логарифмы факторов удерживания и дескрипторы линейных зависимостей энергий сольватации тестовых веществ.

№	Вещество	$\log k$ (0.1 SDS 3% 1- PtOOH)	$\log k$ (0.10 SDS 3% PtOH)	$\log k$ (0.15 SDS 5% BuOOH)	$\log k$ (0.15 SDS 5% BuOH)	<i>E</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	Ссылка*

Таблица 3. Продолжение

	135B	1.45	1.37	1.33	1.29	0.649	0.520	0.000	0.190	1.139	
	1CLAC					0.427	1.030	0.790	0.350	0.587	
	1E4NB	1.09	1.04	0.96	0.94						
	23DCP	0.73	0.80	0.65	0.66	0.960	0.940	0.480	0.200	1.020	[61]
	25DCP	0.79	0.89	0.70	0.75	0.960	0.880	0.560	0.180	1.020	[61]
	26DCP	0.72	0.78	0.62	0.65	0.900	0.900	0.380	0.240	1.020	[61]
	2NA	0.54	0.44	0.43	0.36	0.970	1.420	0.000	0.360	1.090	[62]
	2NP	0.72	0.67	0.64	0.59	1.015	1.050	0.050	0.370	0.949	[63]
	34DCP	0.82	0.89	0.72	0.75	1.020	1.140	0.850	0.030	1.020	[61]
	35DCP	0.90	1.00	0.82	0.85	1.020	1.100	0.830	0.000	1.020	[62]
	3CLAC					0.524	1.210	1.010	0.260	0.832	[64]
	3CP	0.64	0.71	0.56	0.59	0.909	1.060	0.690	0.150	0.898	[61]
	3NP	0.36	0.45	0.30	0.36	1.050	1.570	0.790	0.230	0.949	[65]
	4CP	0.62	0.67	0.55	0.55	0.915	1.080	0.670	0.200	0.898	[64]
	4NP	0.35	0.42	0.25	0.31	1.070	1.720	0.820	0.260	0.949	[61]
	AN	0.96	0.91	0.85	0.82	0.708	0.750	0.000	0.290	0.916	[62]
	B	1.05	1.02	0.95	0.93	0.610	0.520	0.000	0.140	0.716	[62]
	EtOOH					0.227	0.600	0.550	0.430	0.465	[66]
	PrOOH					0.235	0.600	0.540	0.430	0.606	[66]
	BuOOH										[66]
	H					0.241	0.600	0.540	0.420	0.747	
	PtOOH					0.247	0.600	0.540	0.410	0.887	[66]
	HeOOH										[66]
	H					0.251	0.600	0.540	0.390	1.028	
	CB	1.34	1.28	1.23	1.19	0.718	0.650	0.000	0.070	0.839	[62]
	EB	1.22	1.18	1.09	1.07	0.613	0.510	0.000	0.150	0.998	[64]
	FLU	1.50	1.43	1.37	1.33	1.588	1.030	0.000	0.200	1.357	[65]
	HB	1.64	1.49	1.58	1.47	0.591	0.500	0.000	0.150	1.562	[62]
	NAPH	1.34	1.29	1.21	1.18	1.340	0.920	0.000	0.200	1.085	[62]
	ONA	0.48	0.44	0.40	0.36	1.180	1.370	0.300	0.360	0.990	[67]
	PB	1.57	1.46	1.50	1.42	0.594	0.520	0.000	0.140	1.421	[65]
	PH	0.19	0.27	0.17	0.21	0.850	0.690	0.600	0.300	0.775	[62]
	PHEN	1.50	1.44	1.36	1.34	2.055	1.290	0.000	0.260	1.454	[65]
	PX	1.37	1.31	1.24	1.21	0.613	0.520	0.000	0.160	0.998	[64]
	T	1.24	1.19	1.11	1.09	0.601	0.520	0.000	0.140	0.857	[68]

* ссылка приведена на источник с информацией о дескрипторах линейных зависимостей энергий сольватации

Таблица 4. Коэффициенты корреляции между дескрипторами линейных зависимостей энергий сольватации для 33 тестовых веществ

	<i>E</i>	<i>S</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	<i>Log K_{ow}</i>
<i>E</i>	1.00					0.42
<i>S</i>	0.62	1.00				-0.10
<i>A</i>	-0.19	0.43	1.00			-0.38
<i>B</i>	-0.32	0.03	0.13	1.00		-0.67
<i>V</i>	0.55	0.10	-0.45	-0.39	1.00	0.86

Литературные данные о коэффициентах линейных зависимостей энергий сольватации для выбранных систем

Значительное количество работ по построению и валидации линейных зависимостей энергий сольватации позволяет сравнить полученные нами коэффициенты модели (1) с литературными данными. В табл. 5 представлены коэффициенты для изученных нами систем, приведенные в литературе. Необходимо отметить, что в нашу задачу не входило привести все известные коэффициенты линейных зависимостей энергий сольватации для каждой системы. Для двухфазных систем в таблице приведены результаты последних исследований, а для псевдофазной системы мицеллы ДСН-вода – результаты всех известных нам работ.

Таблица 5. Литературные данные о коэффициентах линейных зависимостей энергий сольватации для различных систем

Растворитель (подвижная фаза)	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	ссылка
Октанол	-0.034	0.490	-1.048	-0.028	-4.229	4.219	[22]
ДСН	0.54	-	-0.58	-0.37	-1.65	3.02	[69]
	1.20	0.54	-0.40	-0.13	-1.58	2.79	[46]
	-0.62	0.32	-0.57	-0.08	-1.84	3.25	[70]
	-1.87	-	-0.25	-0.16	-1.79	4.00	[71]
	1.327	0.366	0.407	-0.126	-1.977	2.981	[72]
Гептан	0.325	0.670	-2.061	-3.317	-4.733	4.543	[22]
Циклогексан	0.159	0.784	-1.678	-3.740	-4.929	4.577	[22]
Гексан	0.361	0.579	-1.753	-3.599	-4.764	4.344	[22]
Эфир	-	-	-	-	-	-	-
Хлороформ	0.327	0.157	-0.391	-3.191	-3.437	4.191	[22]
Бензол	0.142	0.464	-0.588	-3.099	-4.625	4.491	[22]
Масло	-	-	-	-	-	-	-
Октадеценол	-	-	-	-	-	-	-
Толуол	0.143	0.527	-0.720	-3.010	-4.824	4.545	[22]
Тетрахлорметан	0.260	0.573	-1.254	-3.558	-4.588	4.589	[22]
м-Ксилен	0.122	0.377	-0.603	-2.981	-4.961	4.535	[59]
о-Ксилен	0.083	0.518	-0.813	-2.884	-4.821	4.556	[59]
п-Ксилен	0.166	0.477	-0.812	-2.939	-4.874	4.532	[59]
Пентанол	0.080	0.521	-1.294	0.208	-3.908	4.208	[22]
Бутанол	0.152	0.438	-1.177	0.096	-3.919	4.122	[22]
ДСН-пентанол	-	-	-	-0.204	-0.500	0.258	[73]
0.05 М ДСН, 5 % 1-бутанола (Колонка С18)	-	0.32	-0.56	-0.46	-1.60	1.45	[74]
0.14 М ДСН, 3 % 1-бутанола (Колонка С8)	0.91	0.53	-0.40	-0.28	-0.81	0.67	[75]

Описание экспериментальных данных линейными зависимостями энергий сольватации

Описание экспериментальных данных линейными зависимостями энергий сольватации оказалось удовлетворительным для всех систем. Значения квадратов коэффициентов корреляции находятся в пределах от 0.86 до 0.99. Значения квадратов коэффициентов корреляции, полученные по процедуре leave-one-out (R^2_{cross}), для хроматографических систем, системы 1-октанол-вода, 1-гептан-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода, гексан-вода, хлороформ-вода, бензол-вода, 1-бутанол-вода, 1-пентанол-вода достаточно высокие, что говорит об хорошей предсказательной способности моделей. В то же время, как и следовало ожидать, неопределенность коэффициентов уравнения (1) увеличивается, а значение R^2_{cross} быстро уменьшается с уменьшением числа экспериментальных точек, использованных для построения моделей (табл. 6).

Таблица 6. Коэффициенты уравнения (1), полученные для различных систем с использованием экспериментальных данных, представленных в табл. 1, а также значения коэффициентов корреляции ($R^2_{лит.}$) между рассчитанными и литературными значениями коэффициентов (табл. 4)

	<i>const</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>n</i>	R^2/R^2_{cross}	$R^2_{лит.}$
1-Октанол	0.17 (0.18)	0.51 (0.13)	-0.92 (0.15)	0.09 (0.12)	-4.36 (0.26)	3.84 (0.15)	31	0.99/0.98	0.994
ДСН	0.36 (0.36)	0.43 (0.25)	-0.63 (0.29)	-0.05 (0.21)	-1.71 (0.49)	2.59 (0.37)	26	0.89/0.75	0.96
									0.96
									0.92
									0.72
Гептан	0.74 (0.64)	1.34 (0.67)	-2.38 (0.53)	-2.87 (0.40)	-5.24 (1.06)	3.70 (0.53)	20	0.98/0.91	0.97
Циклогексан	3.69 (2.03)	-0.68 (3.19)	-1.92 (1.24)	-2.69 (1.12)	-6.16 (3.00)	2.15 (1.37)	13	0.93/0.59	0.66

Таблица 6. Продолжение

Гексан	0.74 (1.76)	7.45 (2.86)	-2.52 (0.84)	-4.06 (0.83)	-11.22 (2.42)	-0.18 (2.64)	12	0.94/0.78	0.46
Диэтиловый эфир	0.27 (1.68)	-4.83 (2.63)	-0.04 (0.67)	-0.17 (0.62)	-0.03 (0.92)	0.27 (1.68)	15	0.86/0.61	-
Хлороформ	1.01 (0.75)	0.12 (0.74)	-0.57 (0.59)	-2.33 (0.43)	-5.85 (1.18)	3.68 (0.83)	18	0.94/0.88	0.87
Бензол	-5.36 (1.26)	2.84 (0.59)	-1.29 (0.37)	-0.66 (0.39)	4.69 (2.26)	4.36 (0.52)	12	0.98/0.89	3.7×10^{-3}
Масло	0.14 (1.51)	1.79 (1.29)	-2.73 (2.08)	1.31 (1.53)	-7.38 (4.30)	4.01 (1.54)	10	0.93/0.03	-
Октадецеиол	-9.35 (6.28)	1.14 (1.10)	0.74 (1.74)	4.80 (3.10)	6.00 (7.49)	5.66 (0.90)	8	0.98/0.01	-
Толуол	-8.55 (2.15)	3.19 (0.94)	-0.43 (0.70)	1.01 (0.73)	7.46 (3.52)	4.95 (0.96)	10	0.95/0.48	0.01
Тетрахлорметан	-6.31 (4.50)	2.66 (1.65)	-0.49 (1.54)	-0.21 (1.41)	4.98 (6.52)	3.87 (3.62)	8	0.93/0.015	1.5×10^{-4}
Ксилен	0.33 (1.50)	1.54 (1.47)	-1.04 (2.16)	-1.95 (1.03)	-5.35 (2.36)	3.06 (1.62)	13	0.90/0.49	0.90 0.91 0.91
Пентанол	3.71 (0.32)	-4.90 (0.65)	-0.11 (0.40)	0.54 (0.48)	-0.16 (0.29)	0.0 (0.29)	13	0.99/0.74	0.87
Бутанол	3.26 (0.23)	-4.28 (0.39)	0.53 (0.31)	-1.64 (0.31)	1.12 (0.25)	0.65 (0.21)	13	0.99/0.81	0.94
0.10 М ДСН, 3 % 1-пентановой кислоты	0.94 (0.12)	0.20 (0.08)	-0.18 (0.11)	-0.80 (0.09)	-2.37 (0.27)	0.68 (0.11)	25	0.96/0.93	-
0.10 М ДСН, 3 % 1-пентанола	0.97 (0.12)	0.28 (0.08)	-0.26 (0.11)	-0.58 (0.09)	-2.31 (0.27)	0.57 (0.11)	25	0.95/0.91	-
0.15 М ДСН, 5 % 1-бутановой кислоты	0.79 (0.11)	0.18 (0.08)	-0.23 (0.10)	-0.71 (0.08)	-2.17 (0.25)	0.72 (0.10)	25	0.97/0.93	-
0.15 М ДСН, 5 % 1-бутанола	0.81 (0.12)	0.23 (0.08)	-0.26 (0.10)	-0.60 (0.09)	-2.16 (0.26)	0.64 (0.11)	25	0.96/0.91	-

При сопоставлении коэффициентов уравнения (1), полученных в данной работе, и литературных данных видно, что при количестве экспериментальных точек больше 20 наблюдается согласие между нашими данными и литературными. При меньшем количестве точек, несмотря на высокие значения коэффициентов корреляции между предсказанными и экспериментальными значениями коэффициентов распределения, коэффициенты уравнения (1) часто не согласуются с литературными данными, что подтверждается низкими значениями квадратов коэффициентов корреляции между литературными данными и коэффициентами уравнения (1), полученными нами (см. $R^2_{\text{лит}}$ в табл. 5). Для систем 1-октанол-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода и гептан-вода абсолютные значения коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации, рассчитанные с использованием тестовых веществ, выбранных нами, соответствуют литературным данным в пределах неопределенности значений коэффициентов. Исключения составляют данные о коэффициентах уравнения (1) для системы ДСН-вода, представленные в работе [71]. Различаются также знаки для коэффициента s , полученные в работе [72] и работах [42, 46, 70, 71].

Анализ графиков остатков для хроматографических систем, системы 1-октанол-вода, гептан-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода указывают на отсутствие систематических зависимостей остатков от измеренных значений независимой переменной, что говорит об адекватности построенных моделей. Наименьший разброс предсказанных и экспериментальных значений наблюдается для хроматографических систем и системы 1-октанол-вода, что, возможно, связано с более высокой точностью их определения.

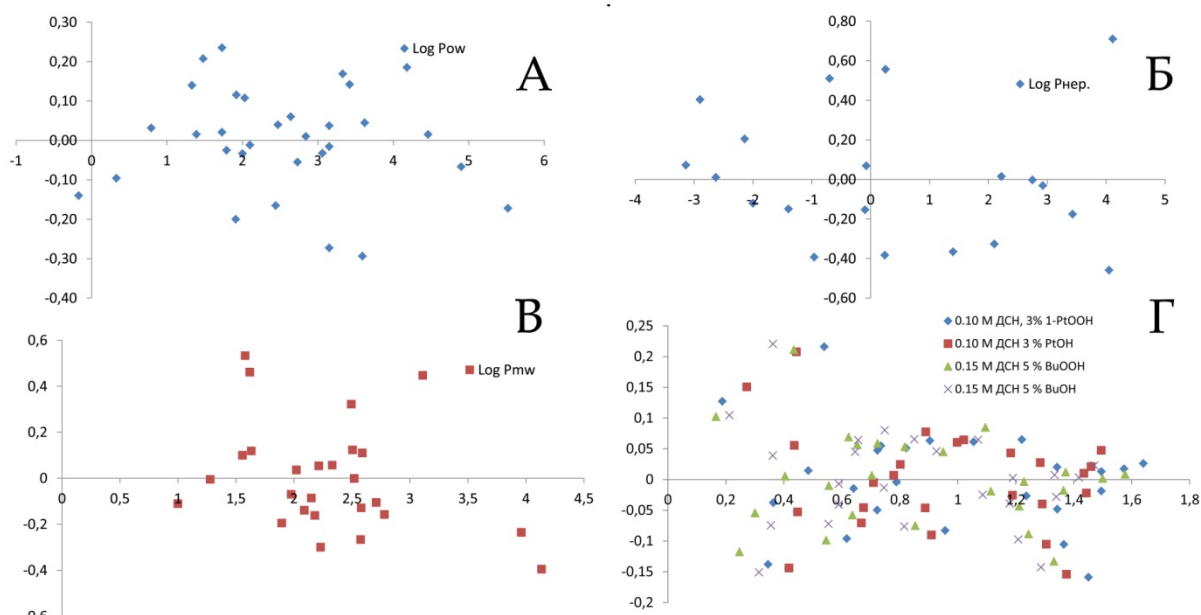


Рис. 1. Графики остатков для предсказанных и экспериментальных значений логарифмов констант распределения в системе 1-октанол-вода (А), гептан-вода (Б), мицеллярная псевдофаза ДСН-вода и логарифмов факторов удерживания для 4-х хроматографических систем (Г).

Сравнение свойств исследованных систем

На рис. 2 представлена гистограмма коэффициентов уравнения (1) для мицеллярных хроматографических систем, двухфазных систем 1-октанол-вода и гептан-вода, псевдофазной системы ДСН-вода. Ранее нами указывалось, что при интерпретации коэффициентов линейных зависимостей энергий сольватации необходимо учитывать что, во-первых, они представляют разницу в свойствах двух фаз, а, во-вторых, коэффициенты a и b , характеризуют разницу в основности и кислотности двух фаз, соответственно. При этом отрицательные коэффициенты указывают на сдвиг равновесия распределения в сторону водной фазы.

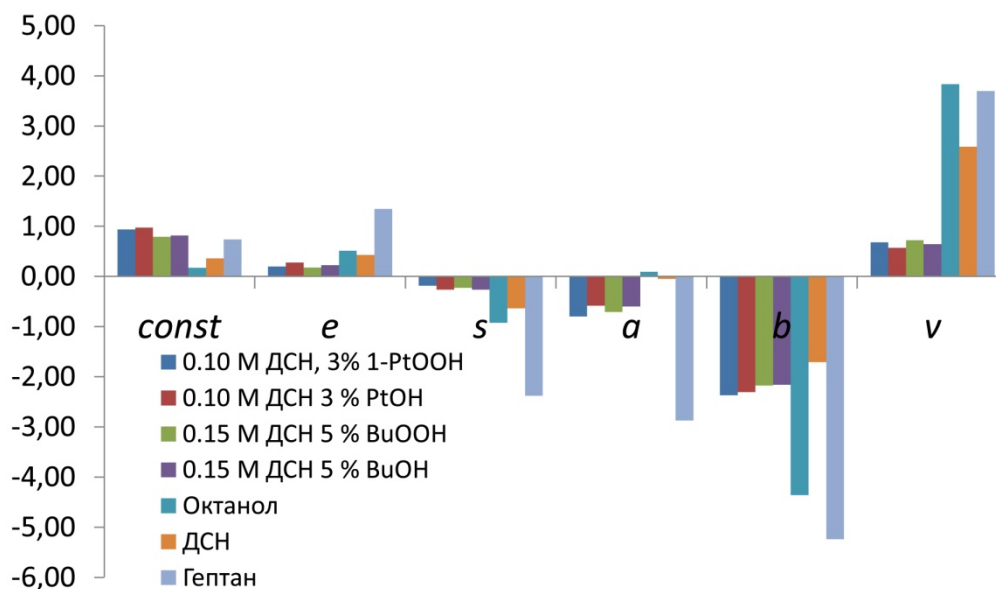


Рис. 2. Гистограмма коэффициентов уравнения (1) для хроматографических систем, системы 1-октанол-вода, гептан-вода, мицеллярная псевдофаза ДСН-вода.

Анализируя гистограмму (рис. 2), можно сделать вывод, что полярность 1-октанола, гептана, мицеллярной псевдофазы додецилсульфата натрия, а также октадецилсиликагеля модифицированного, компонентами подвижной фазы в условиях МЖХ, меньше, чем полярность воды (зна-

чения коэффициента s отрицательные). При этом, как и следовало ожидать, наибольшая разница в полярности двух фаз наблюдается для системы гептан-вода. Интересно, что разница в полярности стационарной и подвижной фазы в МЖХ меньше, чем между мицеллярной псевдофазой ДСН и водой, что, скорее всего, обусловлено близкой полярностью мицелл в объеме водной фазы и модифицированной мономерами ПАВ поверхности стационарной фазы, на которой формируются так называемые гемимицеллы.

Наименьшую способность выступать донором ($b = -5.24$) и акцептором водородной связи ($a = -2.87$) показывает гептан, и соответственно вещества, способные к образованию водородных связей, лучше распределяются в водную фазу. Низкую способность выступать донором водородной связи по сравнению с водой показывают все модифицированные стационарные фазы, а также 1-октанол. Это связано с отсутствием доноров водородной связи у октадецилсиликагеля, а также анионов ДСН, а также наличием у каждой молекулы воды двух атомов водорода – потенциально способных быть донорами. Меньшее различие для распределения мицеллярная псевдофаза ДСН-вода обусловлено наличием гидратированной поверхности в мицеллах ДСН. С другой стороны способность выступать акцептором водородной связи оказалась практически одинаковой у воды, 1-октанола и мицеллярной псевдофазы ДСН. Такое сходство свойств 1-октанола и мицеллярной псевдофазы ДСН может объяснять корреляции между логарифмами констант распределения в этих двух системах, установленные для веществ конгенериков [25]. Большее различие в способности выступать акцептором водородной связи наблюдается между стационарной и подвижной фазой в МЖХ (рис. 2).

Наибольший вклад в распределение органических веществ и их удерживание оказывает размер молекулы. Коэффициент ν учитывает энергию, необходимую на образование полости внутри фазы. Очевидно, что межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя значительно слабее в гептане, 1-октаноле, а также в гидрофобном ядре мицеллы, чем в воде, что способствует распределению больших гидрофобных молекул. Разница между свойствами стационарной и подвижной фазы в МЖХ в этом случае менее выражена. Это можно объяснить значительным вкладом прямого распределения гидрофобных веществ между мицеллами подвижной фазы и модифицированной стационарной фазой без перехода в объемную (водную) часть подвижной фазы при хроматографическом процессе.

Более детальное сопоставление свойств хроматографических систем, в которых подвижные фазы на основе додецилсульфата натрия модифицированы спиртами или кислотами, показывает, что разница в полярности стационарной и подвижной фазы при использовании кислот в качестве модификаторов мицеллярных элюентов ниже, чем при использовании спиртов. Однако, образование полостей в стационарной фазе более выгодно при использовании кислот, что способствует большему удерживанию гидрофобных веществ. Разница в способности стационарной и мицеллярной подвижной фазы, модифицированной спиртом или кислотой с одинаковым числом углеродных атомов, выступать донором водородной связи отсутствует. В то же время присутствие кислот в подвижной фазе увеличивает разницу в способности стационарной и подвижной фазы быть акцептором водородной связи. В общем, несмотря на схожесть свойств хроматографических систем, модифицированных спиртами и кислотами, можно утверждать, что селективность разделения веществ, которую они обеспечивают, должна отличаться. Сопоставляя коэффициенты уравнения (1) для хроматографических систем, модифицированных 1-пентанолом/пентановой кислотой и 1-бутанолом/бутановой кислотой, можно сделать вывод, что их абсолютные значения уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов в молекуле модификатора, что способствует уменьшению удерживания веществ.

Выводы

Линейные зависимости энергий сольватации представляют полезный инструмент для изучения распределения веществ в истинных двухфазных и псевдофазных системах, а также для характеристики хроматографических систем с мицеллярными подвижными фазами. Выбранный в работе набор тестовых веществ позволяет получать адекватные значения коэффициентов для линейных зависимостей энергий сольватации и интерпретировать их химический смысл. Линейные зависимости энергий сольватации с высокой точностью описывают экспериментальные данные для различных систем, изученных в работе, однако их использование требует зна-

ния дескрипторов для исследуемых молекул. При этом только два из них (*E* и *V*) могут быть рассчитаны теоретически, что затрудняет использование линейных зависимостей энергий сольватации для предсказания физико-химических свойств новых веществ.

Литература

- [1] Burg, P., Cagniant, D., Fydrych, P., Magri, P., *et al.*, *Fuel Process. Technol.* 2002, 79, 233-237.
- [2] Burg, P., Fydrych, P., Bimer, J., Salbut, P. D., Jankowska, A., *Carbon* 2002, 40, 73-80.
- [3] Guermouche, S., Guermouche, M. H., *Équilibres de phases en chromatographie micellaire. Corrélation LSER de la constante d'équilibre micelle-eau* 2004, pp. 17-20.
- [4] Tian, S., Zhu, L., Shi, Y., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 489-495.
- [5] Goss, K. U., *Fluid Phase Equilib.* 2005, 233, 19-22.
- [6] Uslu, H., *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 5788-5795.
- [7] Benhaim, D., Grushka, E., *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2008, 31, 2198-2218.
- [8] Tülp, H. C., Goss, K. U., Schwarzenbach, R. P., Fenner, K., *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 2034-2040.
- [9] Devender, T., Manikyamba, P., *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009, 96, 19-25.
- [10] Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., *Desalination* 2009, 249, 694-698.
- [11] Vijayabharathi, D., Manikyamba, P., *Prog. React. Kinet. Mech.* 2009, 34, 155-163.
- [12] Boichenko, A. P., Sydorenko, A. Y., Markov, V. V., Loginova, L. P., *Kharkov University Bulletin. No. 895. Chemical Series.* 2010, 157-165
- [13] Keshav, A., Wasewar, K. L., Chand, S., Uslu, H., *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2010, 24, 67-73.
- [14] Köhl, E., Wolter, M., Lser, C., Dippel, E., *Reaktive neutrophile Dermatosen* 2010, 36, 165-170.
- [15] Fields, P. R., Sun, Y., Stalcup, A. M., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 467-475.
- [16] Ogden, P. B., Coym, J. W., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 2936-2943.
- [17] Padaszyński, K., Domańska, U., *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 8207-8215.
- [18] Vitha, M., Carr, P. W., *J. Chromatogr. A* 2006, 1126, 143-194.
- [19] Kaliszan, R., Wiczling, P., Markuszewski, M. J., Al-Haj, M. A., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 5120-5130.
- [20] Héberger, K., *J. Chromatogr. A* 2007, 1158, 273-305.
- [21] Kaliszan, R., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2007, 107, 3212-3246.
- [22] Abraham, M. H., Ibrahim, A., Zissimos, A. M., *J. Chromatogr. A* 2004, 1037, 29-47.
- [23] Kamlet, M. J., Taft, R. W., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1979, 337-341.
- [24] Бойченко, О. П., Сидоренко, А. Ю., Марков, В. В., Логінова, Л. П., *Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія.* 2010, 895, 82-92.
- [25] Boichenko, A., Dung, L., Loginova, L., *J. Solution Chem.* 2011, 40, 968-979.
- [26] Leo, A., Hansch, C., *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*, Wiley, New York 1979.
- [27] Коренман, Я. И., *Коэффициенты распределения органических соединений: справочник*, ИПЦ Воронежского государственного университета, Воронеж 1992.
- [28] El Tayar, N., Tsai, R. S., Testa, B., Carrupt, P. A., Leo, A., *J. Pharm. Sci.* 1991, 80, 590-598.
- [29] Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 1971, 71, 525-616.
- [30] Fuguet, E., Ràfols, C., Bosch, E., Rosés, M., *Langmuir* 2002, 19, 55-62.
- [31] Camilleri, P., Watts, S. A., Boraston, J. A., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1988, 1699-1707.
- [32] Lin, C.-E., Lin, W.-C., Chiou, W.-C., *J. Chromatogr. A* 1996, 722, 333-343.
- [33] Kord, A. S., Strasters, J. K., Khaledi, M. G., *Anal. Chim. Acta* 1991, 246, 131-137.
- [34] Senz, A., Gsponer, H. E., *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 195, 94-100.
- [35] Pino, V., Conde, F. J., Ayala, J. H., Afonso, A. M., González, V., *J. Chromatogr. A* 2005, 1099, 64-74.
- [36] Leo, A., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1983, 825-838.
- [37] Woodrow, B. N., Dorsey, J. G., *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2812-2820.
- [38] Saitoh, T., Ojima, N., Hoshino, H., Yotsuyanagi, T., *Microchim. Acta* 1992, 106, 91-99.

- [39] Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., *Sep. Sci. Technol.* 1990, 25, 369-395.
- [40] Pramauro, E., Saini, G., Pelizzetti, E., *Anal. Chim. Acta* 1984, VOL. 166, 233-241.
- [41] Berthod, A., García-Alvarez-Coque, M. C., *Micellar Liquid Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Basel 2000.
- [42] Vitha, M. F., Dallas, A. J., Carr, P. W., *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 5050-5062.
- [43] Mutelet, F., Guermouche, M. H., Rogalski, M., *Chromatographia* 2003, 57, 729-733.
- [44] Kelly, K. A., Burns, S. T., Khaledi, M. G., *Anal. Chem.* 2001, 73, 6057-6062.
- [45] Fujiwara, H., Kanzaki, K., Kano, T., Kimura, A., *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 736-737.
- [46] Abraham, M. H., Chadha, H. S., Dixon, J. P., Rafols, C., Treiner, C., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1995, 887-894.
- [47] Armstrong, D. W., Stine, G. Y., *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2962-2964.
- [48] Tomasella, F. P., Cline Love, L. J., *Anal. Chem.* 1990, 62, 1315-1319.
- [49] Гарсна, М. А., Днез-Маса, J. C., Марина, М. Л., *J. Chromatogr. A* 1996, 742, 251-256.
- [50] Sangster, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 8, 1111-1230.
- [51] Marina, M. L., Vera, S., Rodriguez, A. R., *Chromatographia* 1989, 28, 379-384.
- [52] Ruelle, P., *Chemosphere* 2000, 40, 457-512.
- [53] Mohamed, A., Mahfoodh, A.-S. M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, 287, 44-50.
- [54] Pramauro, E., Pelizzetti, E., *Anal. Chim. Acta* 1983, 154, 153-158.
- [55] Massad, W. A., Repossi, P., Argъello, G. A., *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 255, 189-194.
- [56] Berthod, A., Roussel, A., *J. Chromatogr. A* 1988, 449, 349-360.
- [57] Garcia, M. A., Vera, S., Marina, M. L., *Chromatographia* 1991, 32, 148-154.
- [58] *Справочник химика. Аналитическая химия. Спектральный анализ. Показатели преломления.*, Химия, Ленинград 1967.
- [59] Stephens, T. W., De La Rosa, N. E., Saifullah, M., Ye, S., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2011, 308, 64-71.
- [60] Sprunger, L. M., Achi, S. S., Pointer, R., Blake-Taylor, B. H., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2009, 286, 170-174.
- [61] Abraham, M. H., Chadha, H. S., Dixon, J. P., Rafols, C., Treiner, C., *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* 1997, 19-24.
- [62] Jiskra, J., Claessens, H. A., Cramers, C. A., Kaliszan, R., *J. Chromatogr. A* 2002, 977, 193-206.
- [63] Rosъs, M., Bolliet, D., Poole, C. F., *J. Chromatogr. A* 1998, 829, 29-40.
- [64] Sprunger, L. M., Achi, S. S., Acree Jr, W. E., Abraham, M. H., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2009, 281, 144-162.
- [65] West, C., Lesellier, E., *J. Chromatogr. A* 2006, 1115, 233-245.
- [66] Kamlet, M. J., Doherty, R. M., Abraham, M. H., Marcus, Y., Taft, R. W., *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5244-5255.
- [67] Lu, R., Sun, J., Wang, Y., Li, H., *et al.*, *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 5190-5198.
- [68] Wang, A., Tan, L. C., Carr, P. W., *J. Chromatogr. A* 1999, 848, 21-37.
- [69] Vitha, M. F., Dallas, A. J., Carr, P. W., *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 187, 179-183.
- [70] Quina, F. H., Alonso, E. O., Farah, J. P. S., *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11708-11714.
- [71] Yang, S., Khaledi, M. G., *Anal. Chem.* 1995, 67, 499-510.
- [72] Sprunger, L., Acree Jr, W. E., Abraham, M. H., *J. Chem. Inf. Model.* 2007, 47, 1808-1817.
- [73] Gil-Agustí, M., Esteve-Romero, J., Abraham, M. H., *J. Chromatogr. A* 2006, 1117, 47-55.
- [74] García, M. A., Vitha, M. F., Marina, M. L., *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2000, 23, 873-895.
- [75] García, M. A., Vitha, M. F., Sandquist, J., Mulville, K., Marina, M. L., *J. Chromatogr. A* 2001, 918, 1-11.

References

- [1] Burg, P., Cagniant, D., Fydrych, P., Magri, P., *et al.*, *Fuel Process. Technol.* 2002, 79, 233-237.

- [2] Burg, P., Fydrych, P., Bimer, J., Salbut, P. D., Jankowska, A., *Carbon* 2002, 40, 73-80.
- [3] Guermouche, S., Guermouche, M. H., *Équilibres de phases en chromatographie micellaire. Corrélation LSER de la constante d'équilibre micelle-eau* 2004, pp. 17-20.
- [4] Tian, S., Zhu, L., Shi, Y., *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 489-495.
- [5] Goss, K. U., *Fluid Phase Equilib.* 2005, 233, 19-22.
- [6] Uslu, H., *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 5788-5795.
- [7] Benhaim, D., Grushka, E., *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2008, 31, 2198-2218.
- [8] Tülp, H. C., Goss, K. U., Schwarzenbach, R. P., Fenner, K., *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 2034-2040.
- [9] Devender, T., Manikyamba, P., *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009, 96, 19-25.
- [10] Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., *Desalination* 2009, 249, 694-698.
- [11] Vijayabharathi, D., Manikyamba, P., *Prog. React. Kinet. Mech.* 2009, 34, 155-163.
- [12] Boichenko, A. P., Sydorenko, A. Y., Markov, V. V., Loginova, L. P., *Kharkov University Bulletin. No. 895. Chemical Series.* 2010, 157-165
- [13] Keshav, A., Wasewar, K. L., Chand, S., Uslu, H., *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2010, 24, 67-73.
- [14] Köhl, E., Wolter, M., Lser, C., Dippel, E., *Reaktive neutrophile Dermatosen* 2010, 36, 165-170.
- [15] Fields, P. R., Sun, Y., Stalcup, A. M., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 467-475.
- [16] Ogden, P. B., Coym, J. W., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 2936-2943.
- [17] Padaszyński, K., Domańska, U., *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 8207-8215.
- [18] Vitha, M., Carr, P. W., *J. Chromatogr. A* 2006, 1126, 143-194.
- [19] Kaliszán, R., Wiczling, P., Markuszewski, M. J., Al-Haj, M. A., *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, 5120-5130.
- [20] Héberger, K., *J. Chromatogr. A* 2007, 1158, 273-305.
- [21] Kaliszán, R., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 2007, 107, 3212-3246.
- [22] Abraham, M. H., Ibrahim, A., Zissimos, A. M., *J. Chromatogr. A* 2004, 1037, 29-47.
- [23] Kamlet, M. J., Taft, R. W., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1979, 337-341.
- [24] Boychenko, O. P., Sidorenko, A. YU., Markov, V. V., Logi'nova, L. P., *Vi'snik Hark. nac. un-tu, Seri'ya Hi'mi'ya.* 2010, 895, 82-92.
- [25] Boichenko, A., Dung, L., Loginova, L., *J. Solution Chem.* 2011, 40, 968-979.
- [26] Leo, A., Hansch, C., *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*, Wiley, New York 1979.
- [27] Korenman, YA. I., Koefficienty' raspredeleniya organicheskikh soedineniy: spravochnik, IPC Voronejskogo gosudarstvennogo universiteta, Voronej 1992.
- [28] El Tayar, N., Tsai, R. S., Testa, B., Carrupt, P. A., Leo, A., *J. Pharm. Sci.* 1991, 80, 590-598.
- [29] Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 1971, 71, 525-616.
- [30] Fuguet, E., Ràfols, C., Bosch, E., Rosés, M., *Langmuir* 2002, 19, 55-62.
- [31] Camilleri, P., Watts, S. A., Boraston, J. A., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1988, 1699-1707.
- [32] Lin, C.-E., Lin, W.-C., Chiou, W.-C., *J. Chromatogr. A* 1996, 722, 333-343.
- [33] Kord, A. S., Strasters, J. K., Khaledi, M. G., *Anal. Chim. Acta* 1991, 246, 131-137.
- [34] Senz, A., Gsponer, H. E., *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 195, 94-100.
- [35] Pino, V., Conde, F. J., Ayala, J. H., Afonso, A. M., González, V., *J. Chromatogr. A* 2005, 1099, 64-74.
- [36] Leo, A., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1983, 825-838.
- [37] Woodrow, B. N., Dorsey, J. G., *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2812-2820.
- [38] Saitoh, T., Ojima, N., Hoshino, H., Yotsuyanagi, T., *Microchim. Acta* 1992, 106, 91-99.
- [39] Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., *Sep. Sci. Technol.* 1990, 25, 369-395.
- [40] Pramauro, E., Saini, G., Pelizzetti, E., *Anal. Chim. Acta* 1984, VOL. 166, 233-241.
- [41] Berthod, A., García-Alvarez-Coque, M. C., *Micellar Liquid Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Basel 2000.
- [42] Vitha, M. F., Dallas, A. J., Carr, P. W., *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 5050-5062.
- [43] Mutelet, F., Guermouche, M. H., Rogalski, M., *Chromatographia* 2003, 57, 729-733.

- [44] Kelly, K. A., Burns, S. T., Khaledi, M. G., *Anal. Chem.* 2001, 73, 6057-6062.
- [45] Fujiwara, H., Kanzaki, K., Kano, T., Kimura, A., *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 736-737.
- [46] Abraham, M. H., Chadha, H. S., Dixon, J. P., Rafols, C., Treiner, C., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1995, 887-894.
- [47] Armstrong, D. W., Stine, G. Y., *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2962-2964.
- [48] Tomasella, F. P., Cline Love, L. J., *Anal. Chem.* 1990, 62, 1315-1319.
- [49] Garcia, M. A., Dhez-Masa, J. C., Marina, M. L., *J. Chromatogr. A* 1996, 742, 251-256.
- [50] Sangster, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 8, 1111-1230.
- [51] Marina, M. L., Vera, S., Rodriguez, A. R., *Chromatographia* 1989, 28, 379-384.
- [52] Ruelle, P., *Chemosphere* 2000, 40, 457-512.
- [53] Mohamed, A., Mahfoodh, A.-S. M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, 287, 44-50.
- [54] Pramauro, E., Pelizzetti, E., *Anal. Chim. Acta* 1983, 154, 153-158.
- [55] Massad, W. A., Repossi, P., Argъello, G. A., *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 255, 189-194.
- [56] Berthod, A., Roussel, A., *J. Chromatogr. A* 1988, 449, 349-360.
- [57] Garcia, M. A., Vera, S., Marina, M. L., *Chromatographia* 1991, 32, 148-154.
- [58] *Spravochnik himika. Analiticheskaya himiya. Spektal'ny'y analiz. Pokazateli prelomleniya.*, Himiya, Leningrad 1967.
- [59] Stephens, T. W., De La Rosa, N. E., Saifullah, M., Ye, S., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2011, 308, 64-71.
- [60] Sprunger, L. M., Achi, S. S., Pointer, R., Blake-Taylor, B. H., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2009, 286, 170-174.
- [61] Abraham, M. H., Chadha, H. S., Dixon, J. P., Rafols, C., Treiner, C., *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2* 1997, 19-24.
- [62] Jiskra, J., Claessens, H. A., Cramers, C. A., Kaliszan, R., *J. Chromatogr. A* 2002, 977, 193-206.
- [63] Rosъis, M., Bolliet, D., Poole, C. F., *J. Chromatogr. A* 1998, 829, 29-40.
- [64] Sprunger, L. M., Achi, S. S., Acree Jr, W. E., Abraham, M. H., *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 2009, 281, 144-162.
- [65] West, C., Lesellier, E., *J. Chromatogr. A* 2006, 1115, 233-245.
- [66] Kamlet, M. J., Doherty, R. M., Abraham, M. H., Marcus, Y., Taft, R. W., *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 5244-5255.
- [67] Lu, R., Sun, J., Wang, Y., Li, H., *et al.*, *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 5190-5198.
- [68] Wang, A., Tan, L. C., Carr, P. W., *J. Chromatogr. A* 1999, 848, 21-37.
- [69] Vitha, M. F., Dallas, A. J., Carr, P. W., *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 187, 179-183.
- [70] Quina, F. H., Alonso, E. O., Farah, J. P. S., *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 11708-11714.
- [71] Yang, S., Khaledi, M. G., *Anal. Chem.* 1995, 67, 499-510.
- [72] Sprunger, L., Acree Jr, W. E., Abraham, M. H., *J. Chem. Inf. Model.* 2007, 47, 1808-1817.
- [73] Gil-Agustí, M., Esteve-Romero, J., Abraham, M. H., *J. Chromatogr. A* 2006, 1117, 47-55.
- [74] García, M. A., Vitha, M. F., Marina, M. L., *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2000, 23, 873-895.
- [75] García, M. A., Vitha, M. F., Sandquist, J., Mulville, K., Marina, M. L., *J. Chromatogr. A* 2001, 918, 1-11.

Поступила в редакцію 12 августа 2011 г.

В. В. Марков, О. П. Бойченко, Л. П. Логинова. Лінійні залежності структура-параметри розподілу органічних речовин в справжніх двофазних, хроматографічних та псевдофазних системах. I. Лінійні залежності енергій сольватації.

Лінійні залежності енергій сольватації використані в роботі для опису розподілу тестових речовин в 14 двофазних системах, а також в псевдофазній системі міцели додецилсульфату натрію (ДСН) - вода та для моделювання утримування в умовах міцелярної рідинної хроматографії з рухомими фазами на основі ДСН. Показано високу описову здатність лінійних залежностей енергій сольватації при кількості експери-

ментальних даних більше 20. Значення коефіцієнтів лінійних залежностей енергій сольватації використано для порівняння властивостей хроматографічних, двофазних та псевдо фазної системи.

Ключові слова: лінійні залежності енергій сольватації, розподіл, двофазна система, додецилсульфат натрію.

V. V. Markov, A. P. Boichenko, L. P. Loginova. Quantative relationships "structure-distribution parameters" for organic compounds in true two-phase, chromatographic, and pseudophase systems. I. Linear solvation energy relationships.

Linear solvation energy relationships were used for describing the distribution of test compounds in 14 two-phase systems, pseudophase of sodium dodecylsulfate (SDS) micelles - water system, and retention modeling in MLC with SDS-based mobile phase. Linear solvation energy relationships may be reliably used when a test data set is consisted of 20 or more experimental points. Values of the coefficients of linear solvation energy relationships were used to compare properties of micellar, two-phase and chromatographic systems.

Key words: linear solvation energy relationship, partition, two-phase system, sodium dodecylsulfate.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).