

# АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 543.54

О.Я. Смірнова, І.П. Полюжин, Й.Й. Ятчишин  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра аналітичної хімії

## ЗАМІНА ЕЛЕКТРОФІЛЬНОСТІ $E_T(30)$ НА ПАРАМЕТР $Z$ У РІВНЯННЯХ ЛВЕ ДЛЯ ПЕРЕДБАЧЕННЯ УТРИМУВАННЯ СПОЛУК В УМОВАХ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

© Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., 2000

**Заміна параметра електрофільності Райхардта  $E_T(30)$  на параметр  $Z$  в багатопараметрових рівняннях за принципом лінійності вільних енергій (ЛВЕ), які використовують для передбачення поведінки сполук в умовах високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), не погіршує кореляційного зв'язку.**

**Changing of Reichardt's electrophilicity parameter  $E_T(30)$  on the parameter  $Z$  do not decrease a correlation in multiparameter equations of Linear Free Energies principle (LFE), which are used for prediction of behaviour of solutes in RP-HPLC-conditions.**

Багатопараметрові рівняння лінійності вільних енергій (ЛВЕ) широко застосовуються для описання процесів розчинення газів, екстракції, газової та рідинної хроматографії [1]. Нами показано [2], що рівняння, в яких використовуються різні сольватохромні параметри  $\epsilon$  по суті рівноцінними для оцінки часів утримування розділюваних речовин в умовах обернено-фазової ВЕРХ і їх переважне використання визначається наявністю параметрів для сольотів та можливістю фізико-хімічного пояснення результатів хроматографування. У роботі [3] для рідинної хроматографії обґрунтовано доцільність заміни параметра густини енергії когезії середовища  $\delta^2$ , який враховує витрати енергії на утворення порожнини в середовищі речовини, на мольний об'єм  $V_M = M/\rho$ , який характеризує розміри молекули. Для рідинної хроматографії принцип ЛВЕ можна реалізувати модифікованим рівнянням Коппеля–Пальма (1):

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 V + a_4 E_T + a_5 V_M/100, \quad (1)$$

де  $n$  і  $\epsilon$  – показник заломлення світла та діелектрична проникливість сольотів, які характеризують їх здатність до поляризації  $f(n^2)$  та полярність  $f(\epsilon)$ ;  $k$  – коефіцієнти ємності сольотів. Коефіцієнти  $a_i$  при параметрах досліджуваних речовин можна визначити, узагальнивши за методом найменших квадратів достатню кількість експериментальних даних. Неспецифічна сольватація описується функціями  $f(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  та  $f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ . Специфічна сольватація визначається основністю  $V$  Коппеля–Пальма та електрофільністю  $E_T$  Райхардта [4].

Для визначення параметра полярності розчинника  $E_T(30)$  необхідний специфічний барвник з досить складною структурою [4]. Відомо ([1], с.556), що існує зв'язок між параметром  $E_T(30)$  та параметром полярності розчинника Косовера –  $Z$ , який виражається рівнянням (2) для  $n=54$  розчинників з коефіцієнтом кореляції  $R=0.978$

$$Z \text{ (ккал}\cdot\text{моль}^{-1}) = 1.337 \cdot E_T \text{ (ккал}\cdot\text{моль}^{-1}) + 9.80. \quad (2)$$

Для визначення характеристики  $Z$  застосовується значно дешевший реагент – 1-етил-4-метоксикарбонілпіридиній йодид, а крім того, параметри  $E_T$  для деяких речовин визначалися на основі величини  $Z$  за рівнянням (2). Незважаючи на переваги та недоліки, які властиві визначенню величин  $Z$  та  $E_T$ , обидві шкали можна розглядати як взаємодоповнюючі, оскільки в будь-яких кореляційних рівняннях найкраще застосовувати безпосередньо визначувані сольватохромні параметри ([1], с.543).

У цій роботі здійснено перевірку можливості заміни параметра  $E_T(30)$  на параметр  $Z$  для прогнозування часів утримування в умовах ВЕРХ. Для дослідження було взято з роботи [5] дані коефіцієнтів ємності 13 сполук, для яких є відомими як величини  $Z$  [6], так і параметри рівняння Коппеля–Пальма [7]. Експериментальні коефіцієнти ємності цих сольотів для рухомих фаз метанол–вода = 75:25 і 50:50 та нерухомої фази Nupersil ODS (5 мкм) наведено у табл. 1. Розрахунки проводились за допомогою програмного забезпечення для числового аналізу Math-CAD (V.2.53, MathSoft Inc.) в матричній формі відповідно до [8]. Адекватність описання експериментальних даних множинним рівнянням регресії перевіряли за критерієм Фішера ( $F > F_T$ ) згідно з рекомендаціями [8]. Перевірено, що залежність між  $E_T$  та  $Z$  для цього набору сполук виражається рівнянням (3) і без циклогексану, який найбільше відхиляється ( $\delta_{\text{MAX}}=11.7\%$ ), – рівнянням (4), де коефіцієнт парної кореляції зростає на величину 0.03:

$$Z = 1.285E_T(30) + 13.36, \quad n=13 \quad R=0.9592; \quad (3)$$

$$Z = 1.445E_T(30) + 6.07, \quad n=12 \quad R=0.9902. \quad (4)$$

Таблиця 1

**Експериментальні значення  $\lg k_e$  [5] та відносні похибки розрахунків  $\delta = \{(\lg k_e - \lg k_p) / \lg k_e\} * 100\%$  за рівнянням (1) для параметрів  $E_T$  та  $Z$**

№ п/п	Сольот	Експеримент [5]		50 % MeOH		75 % MeOH	
		$\lg k_{50}$	$\lg k_{75}$	$\delta(E_T)$	$\delta(Z)$	$\delta(E_T)$	$\delta(Z)$
1	Етилацетат	-0.075	-0.500	465.6	474.9	43.4	42.7
2	$C_2H_5-O-C_2H_5$	0.055	-0.410	154.7	155.0	10.8	13.4
3	n- $C_4H_9OH$	-0.054	-0.600	174.6	189.9	10.2	9.3
4	n- $C_5H_{11}OH$	0.316	-0.380	30.1	31.8	6.5	5.5
5	n- $C_6H_{13}OH$	0.550	-0.163	12.5	9.6	19.6	18.3
6	Циклогексанол	0.244	-0.390	76.0	69.5	37.7	37.1
7	$C_6H_5-CH_2-OH$	0.025	-0.610	742.2	794.7	18.2	19.1
8	Циклогексан	1.507	0.602	8.2	6.9	18.2	16.4
9	Бензол	0.663	-0.062	6.9	4.8	40.9	39.6
10	Толуол	1.001	0.154	5.1	4.3	33.2	31.3
11	Хлорбензол	1.011	0.114	12.7	13.3	63.0	75.0
12	$CH_2Cl_2$	0.129	-0.420	47.7	47.2	15.6	15.8
13	$CHCl_3$	0.480	-0.235	15.2	14.6	37.1	37.4

Для цього набору підтверджена доцільність заміни  $\delta^2$  на параметр  $V_M/100$ , при якій коефіцієнт кореляції зростає від 0.82 до 0.95. Узагальнення даних за рівнянням (1) при заміні параметра  $E_T(30)$  на  $Z$  дали результати, які наведені у табл. 2, де  $R$  – коефіцієнт множинної кореляції,  $S$  – стандартне відхилення,  $(a_i + \Delta a_i)$  – коефіцієнти регресії, величини яких подані у такій формі, що дає можливість порівняти значущість окремих членів для різних шкал параметрів, а не за суворими критеріями статистики,  $i=0-5$ . Коефіцієнти парної кореляції  $r_i$  для параметрів становлять –  $f(n^2)$ : 0.3841;  $f(\varepsilon)$ : -0.7287;  $B$ : -0.6494;  $E_T$ : -0.5843;  $V_M/100$ : 0.2795;  $Z$ : -0.4958.

Результати оцінки застосування вказаної залежності (1) для параметрів наведені у табл. 1.

Таблиця 2

**Результати кореляційного аналізу для коефіцієнтів ємності [5]  
для 13 речовин ( $n=13$ ) з табл. 1 за п'ятипараметровими рівняннями ( $p=5$ ) типу (1).  
Табличне значення критерію Фішера  $F_{\text{табл.}}=3,5747$  для  $\nu_1=n-1=12$ ,  $\nu_2=n-p-1=7$   
та рівня значущості  $\alpha=0,95$  [8]**

Рівняння		Коефіцієнти рівняння регресії, що відповідають параметрам						Статистика
MeOH,%		$a_0$	$f(n^2)$	$f(\varepsilon)$	$B$	$X$	$V_M/100$	$R,S,F$
50 % $X=E_T$	$a_i$	-1.05	-0.42	-1.31	-0.0043	0.0097	2.32	0.9516
	$\pm \Delta a_i$	0.72	2.45	1.60	0.0011	0.021	0.53	0.1951 6.18
75 % $X=E_T$	$a_i$	-0.71	-1.47	-0.96	-0.00295	0.0011	1.61	0.9578
	$\pm \Delta a_i$	0.48	1.66	1.08	0.00073	0.014	0.35	0.1312 7.07
50 % $X=Z$	$a_i$	-1.13	-0.023	-1.18	-0.0042	0.0055	2.27	0.9517
	$\pm \Delta a_i$	0.74	2.23	1.38	0.0011	0.012	0.55	0.1950 6.19
75 % $X=Z$	$a_i$	-0.74	-1.44	-1.06	-0.0029	0.0019	1.58	0.9582
	$\pm \Delta a_i$	0.50	1.50	0.92	0.00071	0.0079	0.37	0.1308 7.12

Відносна похибка в оцінці логарифмів коефіцієнтів ємності для досліджуваних речовин для обох параметрів ( $E_T$  та  $Z$ ) при переході від 75 % ( $\delta=5-75$  %) MeOH до 50 % MeOH ( $\delta=12-75$  %) суттєво зростає. Максимальна відносна похибка у випадку 50 % MeOH спостерігається для бензилового спирту (№ 7) – 750–800 %, а у випадку 75 % MeOH – для хлорбензолу (№ 11) –  $\delta_{\text{MAX}}=60-75$  %. Похибки при заміні параметра  $E_T$  на  $Z$  для різних речовин знаходяться на одному рівні. Отже, використання параметра  $Z$  для прогнозування утримування розглянутого ряду 13 сполук в умовах ВЕРХ є аналогічним для застосування  $E_T$ .

1. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991. 2. Гончарова Л.М., Полюжин І.П., Пиріг Я.М., Макітра Р.Г. Узагальнення коефіцієнтів ємності в обернено-фазовій рідинній хроматографії за допомогою лінійних багато-

параметрових рівнянь / Тези доп. Всеукр. конф. з аналітич. хім. 15–17 вер. 1998. Ужгород. 3. Полюжнин І.П., Гончарова Л.М., Макітра Р.Г., Ятчишин Й.Й. Використання принципу лінійності вільних енергій для прогнозування утримування сполук в умовах вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) // Доп. НАН України. Математика, природознавство, технічні науки. 2000. № 5. С.155–159. 4. Reichardt C. Solvent Polarity. What is it and how can we measure it? // Вест. Харьк. ун-та. Хімія. 1999. Вып.3(26). С.9–16. 5. Leahy D.E., Carr P.W., Pearlman R.S., Taft R.W., Kamlet M.J. Linear Solvation Energy Relationships. A Comparison of Molar Volume and Intrinsic Molecular Volume as Measures of the Cavity Term in Reversed Phase Liquid Chromatography. -Chromatographia, Vol.21, № 8, August, 1986. P.473–477. 6. Griffiths T.R., Pugh D.C. Correlations among Solvent Polarity Scales, Dielectric Constant and Dipole Moment and a Means to Reliable Predictions of Polarity Scale Values from Current Data. Coordination Chemistry Reviews. V.29. 1979. P.129–211 7. Макітра Р.Г., Пиріє Я.Н., Кивелюк Р.Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. ВИНТИ 29.01. 1986. № 628-В86. Львов, 1986. 33 с. 8. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М., 1988.

УДК 661.21.06

А.Б. Гелеш

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ

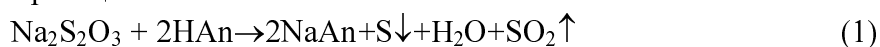
© Гелеш А. Б., 2000

**Досліджено вплив співвідношення  $N_{\text{HNO}_3} : N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  на вихід продукту, вміст полімерної модифікації у ньому та її термостабільність.**

**Inquired into correlation influence  $N_{\text{HNO}_3} : N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  on product going out, contents of polymeric modification in it, but her thermal steadiness.**

Велика потреба промисловості у сировинних ресурсах та загострення екологічних проблем зумовлюють необхідність застосування нових технологій. Особливо бажаним для таких процесів є використання як основної сировини відходів інших виробничих процесів. Тому поширення набувають нетрадиційні методи отримання необхідних для промисловості продуктів, зокрема полімерної сірки. Сировиною для отримання полімерної сірки можуть бути відхідні тіосульфатні розчини хінгідронного очищення сірководневмісних газів.

Полімерна сірка утворюється в процесі кислотного розкладу тіосульфату, що проходить за такою сумарною реакцією:



де HAn – кислота.

Отримана сірка є сумішшю алотропів: полімерної модифікації (нерозчинної в сірководнеці) і розчинних модифікацій (переважно ромбічної).