

УДК 543.54 : 547.371

А. ЭРМ, Ильме ЛЫЙВЕКЕ, Малле ШМИДТ

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДИЭФИРОВ 3-МЕТИЛ-2-ПЕНТЕН-1,5-ДИОЛА

(Представил К. Лээтс)

В настоящей статье изучены газохроматографические характеристики ненасыщенных диэфиров типа $R_1-O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-O-R_2$, которые были синтезированы в Институте химии АН ЭССР с целью выявления их биологической активности в качестве аналогов ювенильного гормона [1,2]. Пробы представляли собой смесь *Z*- и *E*-изомеров (их содержание 80—95% при соотношении от 1 : 1,5 до 1 : 2). Структура диэфиров доказана методом ЯМР ^{13}C [1,2]. Для изучаемых соединений определены индексы удерживания (*I*) на неполярной силиконовой фазе OV-101 (I^{OV-101}) и на высокополярной фазе фенилдиэтаноламинсукцината (PDEAS) (I^{PDEAS}), нанесенных на стеклянные капиллярные колонки.

Известно, что газохроматографические свойства сорбата зависят от его структуры, что может служить основой при его идентификации, а также при предсказании его физико-химических свойств [3-8]. Поэтому при серийном синтезе новых веществ с близкой структурой наряду с определением чистоты основных продуктов синтеза методом ГЖХ представлялось целесообразным установить также их газохроматографические характеристики, в частности, рассчитанные на основе экспериментально определенных индексов удерживания I^{OV-101} и I^{PDEAS} , температурные инкременты dI , $10(dI/dT)$, гомоморфный фактор *H*, структурные инкременты $\Delta I^{P \cdot NP}$, I_{CH_2} и $dI_{Z,E}$.

Экспериментальная часть

Условия газохроматографического анализа:

Хроматограф	Хром-5	Цвет 6-69 А
Детектор	ПИД	ПИД
Стеклянная колонка:		
длина, м	50	47
диаметр, мм	0,25	0,3
жидкая фаза	OV-101	PDEAS
Эффективность по гексадекану при 150 °С, ТТ	84400	38400
Давление газа-носителя (He) на входе в колонку, кг/см ²	1,5	1,0
Скорость газа-носителя, см ³ /мин	1,5	2,0
Температура колонки, °С	110—190 ± 0,2	90—170 ± 0,2

Характеристики колонок в течение проведения опытов (2,5 месяца) не изменились. Мертвый объем колонки и индексы удерживания рассчитывали известным методом [9] по временам удерживания *n*-алканов. Стандартное отклонение, определенное по не менее чем четырем измерениям при каждой температуре, составляло $\pm 0,5$ единицы индекса удерживания (ед. ин.).

Результаты и их обсуждение

Температурная зависимость индексов удерживания описывается следующими корреляционными уравнениями [4]

$$I = a + b/T \quad (1)$$

и

$$I = a' + b'/(c' + T), \quad (2)$$

где *T* — температура колонки, К; *a*, *b*, *a'*, *b'*, *c'* — коэффициенты.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения *I* при 140 °С и *a*, *b*, *a'*, *b'*, *c'*, вычисленные методом регрессионного анализа на ЭВМ «Электроника МК-54» (уравнение 1) и ЕС 1022 (уравнение 2).

Уравнение (1) хорошо описывает температурную зависимость I^{OV-101} , кроме зависимостей для проб I, IV, VI (расхождение между экспериментальным ($I_{\text{эксп}}$) и вычисленным ($I_{\text{выч}}$) значениями не более $\pm 0,6$ ед. ин.). Уравнение (2) описывает температурную зависимость I^{PDEAS} , а также зависимость I^{OV-101} для проб I, IV, VI, при этом $I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$ составляет не более $\pm 1,0$ ед. ин.

Величина температурного инкремента $10(\delta I/dT)$ (изменение значения *I* при изменении температуры колонки на 10 °С) варьируется на колонке с OV-101 от -3 ед. ин. (дизфиры C_{10} , C_{12}) до 3,5 ед. ин. (ароматические дизфиры C_{17}), а на колонке с PDEAS от 3,25 до 7,5 ед. ин. (алифатические дизфиры C_{10} , C_{12}) и от 17,3 до 19 ед. ин. (ароматические дизфиры C_{17}).

Структурный инкремент *H* учитывает влияние структурных групп на свободную энергию растворения и вычисляется из значений *I* на неполярной (NP) колонке при температуре *T* по уравнению

$$H_T = I_x^{NP} - I_n^{NP},$$

где I_x^{NP} — значение *I* исследуемого вещества, I_n^{NP} — значение *I* гомоморфного *n*-парафина.

На основе приведенных в табл. 2 данных можно сказать, что гомоморфный фактор $H_{140^\circ C}^{OV-101}$ *Z*-изомеров варьируется от 20 (VIII *Z*) до 81 ед. ин. (III *Z*) для насыщенных алкильных заместителей R_1 и R_2 , за исключением первого члена (I *Z*). Значения $H_{140^\circ C}^{OV-101}$ для *Z*-изомера в соединениях с аллильными радикалами R_2 составляют 78—83 ед. ин. (IV *Z*), с ароматическими R_2 114—122 ед. ин. (V *Z*, XI *Z*), с метильным заместителем R_2 139,2 ед. ин. (I *Z*). Для *E*-изомеров с алкильным заместителем R_2 величины *H* на 20—25 ед. ин. больше, а для бензильного R_2 на 34—35 ед. ин. (V *E*, XI *E*) больше, чем для *Z*-изомеров.

Структурный инкремент ΔI^{P-NP} описывает взаимодействие между сорбатом и жидкой фазой и вычисляется из разности значений I^{OV-101} и I^{PDEAS} , полученных на полярной (P) и неполярной неподвижных фаз при температуре *T*.

По табл. 2 значения $\Delta I^{PDEAS-OV-101}_{140^\circ C}$ больше зависят от радикала R_1 : для насыщенных радикалов R_1 $\Delta I^{PDEAS-OV-101}_{140^\circ C}$ составляет 126—127 ед. ин., для аллильного R_1 —200—223 ед. ин., для бензильного R_1 —325—357 ед. ин. Как правило, величины $\Delta I^{PDEAS-OV-101}_{140^\circ C}$ для *E*-изомера на 7—10 ед. ин. выше, чем для *Z*-изомера.

Индексы удерживания диэфиров 3-метил-2-пентен-1,5-диола и коэффициенты уравнений (1) и (2) температурных зависимостей /
(расшифровка структуры соединений приведена в табл. 2)

Соединение	OV-101					PDEAS					
	$I_{140}^{\circ\text{C}}$	a (a')	b (b')	(c')	температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	$10 \left(\frac{\Delta I}{dT} \right)_{10}^{\text{ед. ин./}10^{\circ}\text{C}}$	$I_{140}^{\circ\text{C}}$	a'	b'	c'	температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$
I Z	1139,2	1127,0	547,4	-367,0	110-150		1336,6**	1351,8	-1123,6	-342,29	90-130
I E	1160,2	1152,4	320,8	-372,0	110-150		1376,7**	1222,6	-27543,0	-591,97	90-130
II Z	1234,7	1127,6	44341,1		110-150	-2,75	1390,0**	1325,7	-9533,5	-564,12	90-130
II E	1257,6	1140,0	48793,6		110-150	-3,03	1430,9**	1394,0	-849,2	-432,99	90-130
III Z	1281,6	1170,3	45570,7		120-160	-2,75	1439,0**	1453,2	-995,5	-343,21	100-130
III E	1303,3	1182,6	49736,2		120-160	-2,90	1470,8**	1497,6	-2573,2	-317,30	100-130
IV Z	1283,1	1265,6	890,0	-362,1	120-160		1500,6**	1227,3	-87490,1	-733,2	100-130
IV E	1307,6	1285,1	1503,7	-345,8	120-160		1530,4**	1566,9	-3512,8	-317,4	100-130
V Z	1721,8*	1862,7	-58225,8		150-190	3,05	2067,5	2615,7	-159496,2	-122,4	140-170
V E	1755,1*	1899,0	-59447,0		150-190	3,10	2112,5	15196,0	-9304300,0	-6698,5	140-170
VI Z	1378,2	1375,4	-15,813	-423,07	140-180		1579,0**	1754,3	-46936,0	-144,5	100-130
VI E	1401,7	1400,3	-5,9375	-421,55	140-180		1608,6**	1692,7	-12916,2	-260,3	100-130
VII Z	1376,4	1318,6	23856,0		120-160	-1,30	1527,0	1790,6	-112724,0	51,7	110-140
VII E	1397,9	1343,9	22572,4		120-160	-1,32	1556,0	1652,1	-16442,0	-241,2	110-140
VIII Z	1420,2	1403,9	6756,4		140-180	-0,32	1545,9**	1569,6	-2472,4	-309,1	100-130
VIII E	1443,6	1420,9	9566,9		140-180	-0,55	1574,9**	1591,3	-1349,8	-334,1	100-130
IX Z	1467,5	1450,5	6868,5		140-180	-0,32	1612,0	1568,6	-2117,0	-463,3	110-150
IX E	1491,8	1470,6	8669,8		140-180	-0,60	1640,5	1605,5	-1221,9	-450,4	110-150
X Z	1561,4	1538,6	9510,8		140-180	-0,50	1700,0	1569,8	-32558,0	-663,5	110-150
X E	1586,6	1570,8	6623,2		140-180	-0,45	1732,5	355,95	-320772,5	-2745,0	110-150
XI Z	1814,6*	1982,8	-69508,5		150-190	3,35	2139,7	3328,9	-724552,1	196,1	140-170
XI E	1849,8*	2018,1	-69508,5		150-190	3,52	2183,6	3026,6	-349579,8	0,37037	140-170

* Экстраполяция по уравнению (1).

** Экстраполяция по уравнению (2).

Таблица 2

Структурные инкременты индексов удерживания диэфиров типа $R_1-O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-O-R_2$ при 140 °C




Соединение	R_1	R_2	Число атомов углерода	H_{OV-101}	$\Delta I_{PDEAS-OV-101}$	$I_{OV-101}^{Z,E}$	$I_{PDEAS}^{Z,E}$	$\Delta(I_{PDEAS-OV-101}^{Z,E})$
I Z	$-CH_3$	$-CH(CH_3)-CH_3$	10	139,2	197,4	21,0	40,1	19,1
I E				160,2	216,5			
II Z	$-CH(CH_3)-CH_3$	$-CH(CH_3)-CH_3$	12	34,7	155,3	22,9	40,9	18,0
II E				57,6	179,3			
III Z	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-CH(CH_3)-CH_3$	12	81,6	157,4	21,7	41,8	20,1
III E				103,3	167,5			
IV Z	$-CH=CH-CH_3$	$-CH(CH_3)-CH_3$	12	83,1	217,5	24,5	29,8	5,3
IV E				107,6	222,8			
V Z	$-CH_2-$ 	$-CH(CH_3)-CH_3$	16	121,8	346,7	34,3	45,0	10,7
V E				155,1	357,4			
VI Z	$-CH=CH-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	13	78,2	200,8	23,2	29,6	6,4
VI E				101,4	206,9			
VII Z	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	13	76,4	150,6	21,5	29,0	7,5
VII E				97,9	158,1			
VIII Z	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	14	20,2	125,7	23,4	29,0	5,6
VIII E				43,6	131,3			
IX Z	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	14	67,5	144,5	24,3	28,5	4,2
IX E				91,8	148,7			
X Z	$-(CH_2)_4-CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	15	61,4	138,6	25,2	32,5	7,3
X E				86,6	145,9			
XI Z	$-CH_2-$ 	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	17	114,6	325,1	35,2	43,9	8,7
XI E				149,8	333,8			

Таблица 3

Структурные инкременты I_{CH_2} индексов удерживания диэфиров 3-метил-2-пентен-1,5-диола при 140 °C (структура соединений приведена в табл. 2)

Нарастающий радикал —R'			Неизменный радикал	OV-101		PDEAS	
соединение	—R'	соединение		$I_{\text{CH}_2, Z}$	$I_{\text{CH}_2, E}$	$I_{\text{CH}_2, Z}$	$I_{\text{CH}_2, E}$
IV	—CH(CH ₃)—CH ₃	VI	—CH=CH—CH ₃	96,6	94,1	78,4	78,2
III	—CH(CH ₃)—CH ₃	VII	—(CH ₂) ₂ —CH ₃	94,8	94,6	89,0	85,2
V	—CH(CH ₃)—CH ₃	XI	—CH ₂ —  —CH ₃	92,8	94,7	72,2	71,1
VII	—(CH ₂) ₂ —CH ₃	IX	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	92,1	93,9	85,0	89,5
IX	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	X	—(CH ₂) ₄ —CH ₃	93,9	94,8	88,0	92,0
II	—CH(CH ₃)—CH ₃	VIII	—CH ₂ —CH(CH ₃)—CH ₃				
			→—CH ₂ —CH(CH ₃)—CH ₃ *	92,7	93,0	78,0	69,0

* Изменились оба радикала (значения I_{CH_2} даны на одну метильную группу).

Разность $dl_{Z,E}$ между значениями I соответствующих Z - и E -изомеров (I_Z, I_E) характеризует степень разделения последних на изучаемой фазе и определяется при температуре T .

В изученных условиях $dl_{Z,E}$ мало зависит от температуры. На фазе OV-101 $dl_{Z,E}$ составляет 21—25 ед. ин. для алкильных заместителей R_1 и 34—35 ед. ин. для бензильного заместителя R_1 . На фазе PDEAS $dl_{Z,E}$ составляет 29—42 ед. ин. для алкильных заместителей R_1 и 44—45 ед. ин. для бензильного заместителя R_1 .

Разность $\Delta(dl_{Z,E})$ между значениями $dI_{Z,E}^{PDEAS}$ и $dI_{Z,E}^{OV-101}$ на полярной и неполярной фазах выражает долю структурного инкремента, учитывающую различную степень разделения Z - и E -изомеров при температуре T .

Наивысшее значение $\Delta(dl_{Z,E})$, равное 18—20 ед. ин., наблюдается для более коротких заместителей R_1 и R_2 (I, II, III), для бензильного заместителя R_1 $\Delta(dl_{Z,E})$ составляет 9—11 ед. ин. (V, XI), для остальных алкильных заместителей 4—8 ед. ин. (табл. 2).

Разность I_{CH_2} между значениями I_{n+1} и I_n является структурным инкрементом, описывающим увеличение I в гомологическом ряду. Здесь n — число атомов углерода. Согласно сущности I следовало бы ожидать, что $I_{CH_2} = 100$, но это справедливо лишь для углеводородов с $n > 5$. Практически I_{CH_2} зависит также от структуры и характера функциональных групп, и при анализе исследуемые соединения разных гомологических рядов могут быть сгруппированы по значениям I_{CH_2} .

В изученных диэфирах вклад I_{CH_2} можно рассматривать как в радикале R_1 , так и в радикале R_2 (табл. 3). Однако нарастание радикала $—CH(CH_3)—CH_3$ на метильную группу одновременно изменяет и вторичный радикал на первичный, ввиду этого значения I_{CH_2} для пар соединений IV—VI, III—VII и V—IX являются суммой двух структурных явлений.

На силиконе OV-101 при введении CH_2 -группы в алкильный радикал (R_1 или R_2) I_{CH_2} составляет 92—97 ед. ин., при этом I_{CH_2} для E -изомеров на 0,5—2,5 ед. ин. меньше, чем для соответствующих Z -изомеров.

На полярной фазе PDEAS значения I_{CH_2} варьируются больше, чем на OV-101. Удлинение алкильного радикала R_1 в гомологическом ряду соединений VII—IX—X изменяет I_{CH_2} на 85—88 ед. ин. для Z -изомеров и на 89,5—92 ед. ин. для E -изомеров (величины I_{CH_2} для E -изомеров больше). Удлинение алкильного радикала R_2 на CH_2 -группу дает величину I_{CH_2} 89 ед. ин. для Z -изомера и на 4 ед. ин. меньше для E -изомера (III—VII).

Введение CH_2 -группы в оба алкильных радикала R_1, R_2 (II—VIII) дает среднюю величину I_{CH_2} 78 для Z -изомеров и 69 для E -изомеров. В случае аллильного R_1 введение CH_2 -группы в радикал R_2 дает величину I_{CH_2} 78,4 для Z -изомера и на 0,2 ед. ин. меньше для E -изомера, введение CH_2 -группы в радикал R_2 (R_1 — бензил) дает величину I_{CH_2} 72,2 для Z -изомера и на 1,1 ед. ин. меньше для E -изомера.

Выводы

1. Температурная зависимость индексов удерживания диэфиров 3-метил-2-пентен-1,5-диола на колонке с OV-101 хорошо описывается линейным уравнением, а на колонке с PDEAS — уравнением типа Антуана.

2. Установленные корреляции между структурой молекул и газохроматографическими характеристиками могут быть полезны при идентификации более сложных продуктов органического синтеза.

Авторы выражают благодарность С. Ранг за консультацию, а также И. Кирьянену и Т. Стрензе за вычисления на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К., Шмидт М., Каал Т., Куузик А., Вялимяэ Т. Синтез аналогов ювенильного гормона. 7. Получение и ювенильная активность некоторых простых эфиров 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 1, 76—78.
2. Лээтс К., Шмидт М., Каал Т., Куузик А., Вялимяэ Т. Синтез аналогов ювенильного гормона. 8. Получение и ювенильная активность некоторых бензиловых и фенил-этиловых эфиров 3-метил-5-алкокси-2-пентен-1-олов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 3, 223—225.
3. Видергауз М. С., Мартынов А. А., Лезина С. К., Гунченко Э. И. Расчетная идентификация изомерных парафиновых углеводородов на основе хроматографических данных. — Химия и технол. топлив и масел, 1972, № 10, 55—58.
4. Ettre, L. S. The retention index system, its utilization for substance identification and liquid phase characterization. II. Correlation between retention index structure and analytical characteristics. — Chromatographia, 1974, 7, N 1, 39—49.
5. Schomburg, G. Gas chromatographic retention data and structure of chemical compounds. — Chromatographia, 1971, 4, N 7, 286—293.
6. Tourres, D. A. Structure moléculaire et rétention en chromatographie en phase gazeuse. — J. Chromatogr., 1967, 30, N 2, 357—377.
7. Sojak, L., Janak, J., Rijks, J. A. Capillary gas chromatography of alkylbenzenes. II. Correlation between the structures and methylene group increments and differences of retention indices of isomers. — J. Chromatogr., 1977, 135, 71—84.
8. Spivakovski, G. I., Tishchenko, A. I., Zaslavski, I. I., Wulfson, N. S. Calculation of retention indices of compounds from their structural formulae for combined identification by GCMS. — J. Chromatogr., 1977, 144, N 1, 1—16.
9. Ettre, L. S. Generalized equations to evaluate the gas hold-up time of chromatographic systems. — Chromatographia, 1980, 13, N 2, 73—84.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/IV 1987

A. ERM, Ilme LÕIVEKE, Malle SCHMIDT

3-METÜÜL-2-PENTEEN-1,5-DIOOLI DIEETRITE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA

On esitatud 3-metüül-2-penteen-1,5-diooli dieetrite retentsiooniindeksid, temperatuuri- ja struktuuriinkremendid, mis on määratud 50-meetrises klaaskapillaarkolonnides mitte-polaarsel silikoonil OV-101 ja polaarsel fenüüldietanoolamiinsuktsinaadil (PDEAS). On leitud, et retentsiooniindeksi sõltuvus temperatuurist on lineaarne OV-101-l, polaarsel PDEAS-il tuleb kasutada mittelineaarset Antoine'i võrrandi tüüpi võrrandit. On selgitatud Z- ja E-isomeeride struktuuriindeksite erinevus, samuti korrelatsioon molekuli ehitusega.

A. ERM, Ilme LÕIVEKE, Malle SCHMIDT

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF 3-METHYL-2-PENTENE-1,5-DIOL DIETHERS

Retention indices *I*, their temperature and structural increments for Z- and E-isomers of 3-methyl-2-pentene-1,5-diol diethers on nonpolar silicone OV-101 and highly polar phenyldiethylaminesuccinate (PDEAS) liquid phases in 50 m glass capillary columns are presented. It was found that the temperature dependency of *I* on OV-101 can be described by a linear equation, but on polar PDEAS an Antoine-type equation is needed.