

УДК 543.54 : 547.322

Автс ЭРМ, Эльви МУКС, Кай КУНИНГАС, Ильме ЛЫЙВЕКЕ,
Маре ХЕЙНВЯЛИ**КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АЛЛИЛЬНЫХ
ХЛОРИДОВ C₁₀—C₁₁**

(Представил К. Лээтс)

Аллильные хлориды, получаемые реакцией теломеризации диенов с их гидрохлоридами, являются ценными синтонами при синтезе терпеноидных соединений [1]. Как правило, продукты этой реакции представляют собой сложную смесь изомерных хлоридов, расшифровка которых затруднена из-за их термической нестойкости.

Хотя первые ГЖХ-разделения теломера изопрена с его гидрохлоридами уже осуществлены на металлических капиллярных колонках с использованием жидкой фазы 1,2,3-трис(2'-цианэтоксипропана) (ТСЕР) [2], изучение и сравнение их газохроматографических свойств на других жидких фазах стало возможным лишь после освоения стеклянных и кварцевых капиллярных колонок [3]. В литературе нет данных о газохроматографических свойствах соединений данного типа, и установление закономерностей их газохроматографического разделения позволяет в некоторой степени разрешить аналитические проблемы других аналогичных смесей.

В настоящей статье приводятся данные газохроматографического исследования (индексы удерживания *I*, их температурные и структурные инкременты) 10 соединений, идентифицированных в продукте теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [2, 3], а также двух основных продуктов реакции изопрена с гидрохлоридом 1,3-пентадиена [4] и гидрохлоридом 4-метил-1,3-пентадиена [5] на капиллярных колонках с жидкими силиконовыми фазами OV-101 (неполярной), OV-225 (полярной) и жидкой фазой ТСЕР (сильнополярной).

Экспериментальная часть

Условия газохроматографического анализа на приборе «Хром-5» с детектором по ионизации в пламени:

капиллярная колонка:	1	2	3
материал	кварц	стекло	стекло
длина, м	23	58	25
диаметр, мм	0,22	0,25	0,25
жидкая фаза	OV-101	OV-225	ТСЕР
эффективность по тетрадекану при 100 °С, ТТ	76200	74000	30200
давление газа-носителя (He) на входе, МРа	0,10	0,24	0,10
скорость газа-носителя, см ³ /мин	1,0	1,7	1,5
температура колонки, °С	75—100 ± 0,2	80—100 ± 0,2	65—90 ± 0,2

Колонки 1 и 2 изготовлены в СКБ Академии наук Эстонии, колонка 3 — в Институте химии АН Эстонии.

Характеристики колонок в течение проведения опытов (2 месяца) не менялись. Мертвый объем колонок и индексы удерживания рассчитывали известным методом [6] по временам удерживания *n*-алканов. Стандартное отклонение, определенное по не менее чем четырем измерениям при каждой температуре, составило $\pm 0,5$ единицы индекса удерживания (ед. ин.).

Результаты и обсуждение

Сущность структурных инкрементов (табл. 1 и 2) раскрыта в [7, 8]. В табл. 2 приведена также расшифровка изучаемых соединений.

Значения *I* при 80 °С и коэффициенты *a* и *b* корреляционного уравнения

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

рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС 1022 (табл. 1). Разность между экспериментальной и вычисленной величинами *I* не превышает 0,5 ед. ин. для колонок с OV-101 и OV-225 и 1,5 ед. ин. для колонки с ТСЕР. Расчет по корреляционному уравнению $I = a' + b'/(c' + T)$ не показал уменьшения расхождения между экспериментальной и вычисленной величинами *I*.

Величина температурного инкремента $10(\delta I/dT)$ (изменение значения *I* при изменении температуры колонки на 10 °С) варьируется на колонке с OV-101 от 1,6 ед. ин. (хлорид (III)) до 4,7 ед. ин. (хлорид (VII)), на колонке с OV-225 от 4,4 ед. ин. (хлорид (III)) до 9,2 ед. ин. (хлорид (VII)) и на колонке с ТСЕР от 22,9 ед. ин. (хлорид (I)) до 31,9 ед. ин. (дихлорид (XII)).

Из всех изученных хлоридов циклические соединения (VI) и (VII), а также дихлорид (XII) резко выделяются высокими значениями $10(\delta I/dT)$ на всех колонках. Сравнивая с ранее полученными данными для третичных хлоридов [9], можно видеть, что на колонке с ТСЕР значения $10(\delta I/dT)$ всех хлоридов, в том числе и третичного (I), заметно выше.

Величина структурного инкремента H^{OV-101} (гомоморфный фактор) (табл. 2) варьируется от 124,9 ед. ин. для третичного хлорида (I) до 227,6 ед. ин. для хлорида (X), не считая дихлорида (XII) (299,4 ед. ин.).

Структурный инкремент ΔI^{P-NP} (*P* — полярная фаза, *NP* — неполярная) можно рассчитать как разницу между индексами удерживания на OV-225 и OV-101, а также на ТСЕР и OV-101 (табл. 2). Хотя в обеих полярных фазах активной является группа —CN, величина $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$ для изученных хлоридов примерно на 90—100 ед. ин. больше, чем величина $\Delta I^{OV-225-OV-101}$ (за исключением хлоридов (XI) и (XII)). $\Delta I^{OV-225-OV-101}$ (табл. 2) изменяется от 177,4 ед. ин. (хлорид (I)) до 260,1 ед. ин. (дихлорид (XII)). $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$ (табл. 2) варьируется от 261,9 ед. ин. (хлорид (XI)) до 342,7 ед. ин. (дихлорид (XII)).

Можно предположить, что третичный (I) и вторичный (IV) аллильные хлориды, имея полярность ниже, чем первичные (III), (V), (VIII), (IX), (X), (XI), имеют и меньшую величину ΔI^{P-NP} . В случае соединения (XI) появляется эффект взаимного влияния метильных групп в положениях 5 и 7 через двойную связь, что значительно снижает *I* по сравнению с ожидаемым приростом при введении метильной группы в положении 7 молекулы соединения (V) [9]. Среди шести первичных аллильных хлоридов C_{10} наивысшее значение ΔI^{P-NP} наблюдается для геранилхлорида (X). Малая величина *I* также свойственна для сильно-разветвленных хлоридов (II) и (III).

Таблица 1

Газохроматографические характеристики хлоридов C_{10} и C_{11} и коэффициенты уравнения (1) температурной зависимости I (расшифровка соединений приведена в табл. 2)

Номер соединения	OV-101, температурный интервал 75—100 °C			OV-225, температурный интервал 80—100 °C			ТСЕР, температурный интервал 65—90 °C					
	$I_{80} \text{ °C}$	a	b	$10 (\delta I/dT)$ ед. ин./10°С	$I_{80} \text{ °C}$	a	b	$10 (\delta I/dT)$ ед. ин./10°С	$I_{80} \text{ °C}$	a	b	$10 (\delta I/dT)$ ед. ин./10°С
(I)	1124,9	1192,5	-23870	2,0	1302,3	1478,8	-62420	4,7	1399,9	2208,8	-285700	22,9
(II)	1147,3	1252,2	-37040	2,9	1363,4	1603,2	-84820	6,3	1463,4	2417,2	-336500	26,9
(III)	1148,9	1208,2	-20940	1,6	1349,2	1516,4	-59170	4,4	1448,1	2283,7	-295200	23,6
(IV)	1151,8	1229,4	-27420	2,2	1337,4	1523,9	-65960	4,9	1428,3	2270,6	-297500	23,8
(V)	1173,6	1245,4	-25340	2,0	1381,5*	1594,8	-75460	5,6	1472,1	2325,9	-301600	24,1
(VI)	1197,0	1347,8	-53260	4,2	1417,4	1748,1	-117000	8,6	1507,0	2585,4	-380200	30,4
(VII)	1201,5	1368,2	-58890	4,7	1421,9	1774,1	-124600	9,2	1516,7	2618,1	-389000	31,1
(VIII)	1209,6	1281,2	-25310	2,0	1433,2	1632,6	-70550	5,2	1528,9	2363,9	-295000	23,6
(IX)	1218,9	1267,7	-17220	1,4	1433,2	1632,6	-70550	5,2	1521,6	2390,8	-307200	23,6
(X)	1227,6	1304,5	-27180	2,1	1456,3	1661,8	-72690	5,4	1550,0	2475,3	-326800	26,2
(XI)	1241,8	1347,8	-37440	3,0	1434,4*	1691,5	-89520	7,2	1503,7	2386,8	-311300	24,9
(XII)	1299,4	1454,7	-54850	4,4	1559,5	1882,3	-114200	8,4	1642,1	2751,1	-391700	31,9

* Температурный интервал 75—95 °C

Газохроматографические характеристики аллильных хлоридов

Номер и структурная формула соединения		H^{OV-101}	$\Delta I^{OV-225-OV-101}$	$\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$
(I)	3-хлор-3,7-диметил-1,6-октадиен (линалилхлорид)	124,9	177,4	275,0
(II)	<i>E</i> -1-хлор-3,5,5-триметил-2,6-гептадиен	147,3	216,1	316,1
(III)	3-хлорметил-2,5-диметил-1,5-гептадиен (лавандулилхлорид)	148,9	200,3	299,2
(IV)	3-хлор-2,7-диметил-1,6-октадиен	151,8	185,6	276,5
(V)	<i>E</i> -1-хлор-3,5-диметил-2,6-октадиен	173,6	207,9	298,5
(VI)	1-метил-5-изопропил (1'-хлор)-циклогексен-1	197,0	220,4	312,0
(VII)	1-метил-4-изопропил (1'-хлор)-циклогексен-1 (α -терпинилхлорид)	201,4	220,4	315,2
(VIII)	<i>Z</i> -1-хлор-3,7-диметил-2,6-октадиен (нерилхлорид)	209,4	223,6	319,3
(IX)	<i>E</i> -1-хлор-2,7-диметил-2,6-октадиен	218,9	214,3	302,7
(X)	<i>E</i> -1-хлор-3,7-диметил-2,6-октадиен (геранилхлорид)	227,6	228,7	322,4
(XI)	<i>E</i> -1-хлор-3,5,7-триметил-2,6-октадиен	141,8	192,6	261,9
(XII)	2-хлор-3-хлорметил-2,5-диметил-5-гептен	299,4	260,1	342,7

Выводы

Рассчитаны коэффициенты регрессионного уравнения

$$I = a + b/T,$$

характеризующие температурную зависимость индексов удерживания некоторых аллильных хлоридов и продуктов их циклизации на капиллярных колонках с OV-101, OV-225 и ТСЕР.

При температуре 80°C определены структурные инкременты H^{OV-101} , $\Delta I^{OV-225-OV-101}$ и $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. Синтез терпеновых производных из изопрена методом теломеризации // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 4, 355—600.
2. Лээтс К. В., Каал Т. А., Калья И. А., Кудрявцев И. Б., Мукс Э. А., Тали М. А., Тенг С. Э., Эрм А. Ю. Определение состава продукта катионной теломеризации изопрена с его изомерными гидрохлоридами // Ж. орг. хим., 1974, 10, № 2, 159—161.
3. Эрм А., Хейнвяли М., Вялимяэ Т., Лээтс К. О составе фракции C_{10} теломера изопрена с его гидрохлоридами // Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 1, 56—57.
4. Петров А. А., Разумова Н. А., Генусов М. Л. Присоединение гидрохлорида пиперилена к изопрену // Ж. общ. хим., 1958, 28, № 5, 1128—1132.
5. Белов В. Н., Даев Н. А., Кустова С. Д., Лээтс К. В. и др. Новый синтез прона // Ж. общ. хим., 1957, 27, № 5, 1384—1389.
6. Видергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978.
7. 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.

8. Эрм А., Лыйвеке И., Шмидт М. Капиллярная газовая хроматография диэфиров 3-метил-2-пентен-1,5-диола // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 1, 37—43.
9. Эрм А., Мукс Э., Лыйвеке И., Хейнвяли М. Капиллярная газовая хроматография метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2-(Е)-гептенов // Изв. АН Эстонии. Хим., 1989, 38, № 3, 167—173.

Институт химии
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
2/XI 1989

Ants ERM, Elvi MUKS, Kai KUNINGAS, Ilme LÕIVEKE, Mare HEINVALI

C₁₀—C₁₁ ALLÜULSETE KLORIIDIDE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA

On esitatud isopreeni telomerisatsioonil tema hüdrokloriidide, samuti 1,3-pentadieeni ja 4-metüül-1,3-pentadieeni hüdrokloriididega tekkinud 1:1 liitumisproduktide — peamiselt allülsete kloriidide retentsiooniindeksid ning nende temperatuuri- ja struktuuriinkremente määratuna mittepolaarsel silikoonil OV-101 (kvartskapillaar $l = 23$ m, $d = 0,22$ mm), polaarsel ntriilsilikoonil OV-225 (klaaskapillaar $l = 58$ m, $d = 0,25$ mm) ja eriti polaarsel 1,2,3-tris(2-tsüaanetoksü)-propanil (klaaskapillaar $l = 25$ m, $d = 0,25$ mm).

Ants ERM, Elvi MUKS, Kai KUNINGAS, Ilme LÕIVEKE, Mare HEINVALI

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF ALLYLIC CHLORIDES C₁₀—C₁₁

Retention indices I as well as their temperatures and structural increments of 12 chlorides (1:1 addition products of isoprene to diene hydrochlorides) on nonpolar silicone OV-101 liquid phase in fused silica capillary column ($l = 23$ m, $d = 0,22$ mm), on polar nitrile silicone OV-225 in glass capillary column ($l = 58$ m, $d = 0,25$ mm) and on highly polar 1,2,3-tris(2-cyanoethyl)-propane (TCEP) liquid phase in a glass capillary column ($l = 25$ m, $d = 0,25$ mm) are presented.