

УДК 543.544.45 : 547.424.1

У. МЯЭОРГ, Мийа КАРРО, Х. ТИМОТЕУС, Эбба ЛООДМАА

## РАЗДЕЛЕНИЕ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ НЕКОТОРЫХ $\beta$ -ДИОЛОВ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗАХ

(Представил Ю. Лилле)

$\beta$ -Диолы широко применяются в качестве экстрагентов борной кислоты из водных растворов [1], пластификаторов [2], а также в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе [3].

Для решения многих теоретических и практических проблем (стереохимия альдольной конденсации, восстановление diketонов, кетолов и альдолей) требуется определение диастереомерного состава  $\beta$ -диолов. Предполагается, что и при экстракции борной кислоты  $\beta$ -диолами важную роль играет диастереомерный состав экстрагента [4].

Для разделения диастереомеров обычно используют ГЖХ на капиллярных колонках [5].

В литературе описаны также методики разделения диастереомеров 2,3-бутандиола [6], ряда ненасыщенных  $\alpha$ -гликолей [7] и некоторых сложных эфиров 2,3-бутандиола [8] на насадочных колонках. Однако систематических исследований по разделению диастереоизомеров  $\beta$ -диолов не проводилось.

Перед нами стояла цель изучить возможности разделения диастереомеров разных  $\beta$ -диолов на насадочных колонках с жидкокристаллическими фазами и выяснить влияние структуры  $\beta$ -диолов на этот процесс.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографах «Цвет-152» и «Chrom-5» (ЧССР) с пламенно-ионизационными детекторами, газ-носитель — азот. Были использованы четыре стеклянные колонки:

1) 2,5 м × 2 мм, 10% 4-(*p*-метоксициннамоилокси)-4'-метоксиазобензола (жидкий кристалл Н-158 с мезофазой 167,5—340 °С) на Хромосорбе W-HP, 100—120 меш;

2) 3 м × 3 мм, 10% 1,4-бис (4'-*n*-гептилоксибензонлокси)бензола (жидкий кристалл Н-6 с мезофазой 109,7—199 °С) на Хроматоне N-супер, 0,125—0,160 мм;

3) 2,5 м × 3 мм, 10% 4,4'-диметоксиазоксибензола (жидкий кристалл с мезофазой 118,2—135,3 °С) на Хроматоне N-AW-DMCS, 0,125—0,160 мм;

4) 2,5 м × 3 мм, 5% Карбовакса 20М на Хроматоне N-AW-DMCS, 0,125—0,160 мм.

Изученные нами  $\beta$ -диолы были синтезированы по опубликованным методикам [9]. Соответствующие физико-химические константы приведены в табл. 1.

Физико-химические константы изученных  $\beta$ -диолов

Но- мер	Соединение	$t_{\text{кип}}$ , °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$
I		140—145/5	1,4460
II		110—112/1,5	1,4512
III		160—169/5	1,4480
IV		121—123/3	1,4460
V		140—150/5	1,4473
VI		166—170/5	1,4490
VII		135—137/3	1,4520
VIII		140—142/3	1,4540
IX		155—160/3	1,4555

По данным ЯМР-спектроскопии, диастереомеры в этих соединениях содержались в сравнимых соотношениях.

Структура изученных соединений была доказана спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$ , измеренными на приборе АМ-500 фирмы «Bruker» (ФРГ), а также ИК-спектрами (ИКС-29).

Триметилсилильные производные получали, обрабатывая соответствующие диолы триметилхлорсиланом в присутствии пиридина согласно методике [10]. Для ГЖХ анализа использовали 1%-ные растворы  $\beta$ -дио-лов в диэтиловом эфире.

## Обсуждение результатов

Условия разделения диастереомеров  $\beta$ -диолов изучали на жидко-кристаллических фазах, которые, по данным литературы, проявляют наивысшую селективность при разделении геометрических изомеров производных алкенов [11] и замещенных бензолов [12]. В качестве эталона служила полярная изотропная фаза Карбовакс 20М (табл. 2).



**Результаты хроматографического разделения  
диастереомеров  $\beta$ -диолов**

Номер колонки	Температура анализа, °C	Соединение	Время удерживания $t_R$ , мин	Коэффициент разделения $R = \frac{2d}{\omega_1 + \omega_2}$
1	130,0	I	10,2; 11,4	1,2
	130,0	II	18,4; 20,6	1,4
	131,0	III	73,6; 82,9	1,7
	150,0	III	31,0; 34,8	1,1
		IV	9,0; 9,9	0,5
	131,0	V	15,8; 16,7; 17,8	0,6; 0,7
	131,0	VI	44,0; 46,8; 50,5	0,7; 1,0
	130,0	VII	9,6	—
	108,0	VIII	25,2	—
	131,0	IX	49,0	—
2	121,0	I	11,7; 12,6	0,5
	121,0	II	32,5; 35,3	~0,5
	121,0	IV	9,8	—
	121,0	VIII	35,6	—
3	120,0	I	26,6; 28,4	0,6
	120,0	IV	19,9	—
4	155,0	I	9,2	—
	155,0	IV	7,4	—

Установили, что наилучшее разделение достигается на 1-й колонке (с фазой Н-158) и посредственное — на 2-й и 3-й колонках. Температура мезофазы 3-й колонки слишком низка для разделения  $\beta$ -диолов, а полярная изотропная фаза является неселективной относительно изученных диастереомеров.

Как известно, на жидкокристаллических неподвижных фазах соединения разделяются согласно разнице соотношений «длина»: «ширина» молекул [12]. Этот принцип наблюдался и в данном случае. С увеличением длины углеводородной цепи коэффициент разделения ( $R$ ) диастереомеров 2,4-диолов от I до IV значительно увеличивается. При этом последовательность выхода диастереомеров остается неизменной:  $t_{\text{эритро}} > t_{\text{трео}}$ .

Объяснить этот факт можно тем, что строение молекул эритро-изомеров более стержнеобразное, чем трео-изомеров, а следовательно, они легче входят в кристаллическую решетку жидкого кристалла и имеют большее время удерживания.

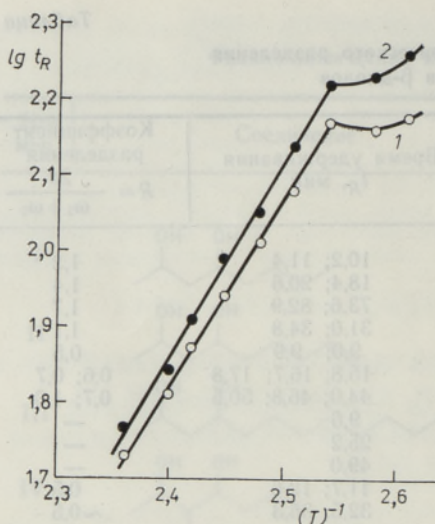
В случае 3-метилзамещенных 2,4-диолов происходило лишь частичное разделение диастереомеров.\* У соединений V и VI два изомера полностью перекрывались, а в случае IV наблюдались только два неразделенных пика.

Диастереомеры с асимметрическими центрами на соседних углеродных атомах (VII—IX) в этих условиях не разделились.

Несомненный вклад в ориентацию изомеров  $\beta$ -диолов вносит внутримолекулярная водородная связь [13], которая образуется как в эритро-, так и в трео-изомерах. Но в последнем случае водородная связь вызывает искажение обычной зигзагообразной формы молекулы, что приводит к увеличению соотношения «ширина»: «длина» молекулы и к уменьшению времени удерживания. В пользу этого говорит тот факт, что изомеры 2-алкил-1,3-диолов, у которых водородная связь не имеет такого ориентационного влияния, не разделяются.

\* Материалы о конформациях этих соединений и региохимии их получения подготовлены к печати.





Зависимость времени удерживания трео- (1) и эритро-изомеров (2) от температуры анализа на 1-й колонке.

Из зависимости времени удерживания от температуры анализа для соединений I и II на колонке с фазой Н-158 (рисунок) было установлено, что селективность разделения резко увеличивается в переохлажденном состоянии жидкого кристалла.

Чтобы сократить время анализа, некоторые 2,4-дио́лы переводили в соответствующие триметилсилильные производные. В результате этого времени удерживания значительно уменьшались и при этом наблюдалось некоторое снижение коэффициентов разделения (табл. 3).

Таблица 3

Данные хроматографического разделения триметилсилильных производных некоторых  $\beta$ -дио́лов на колонке с фазой Н-158

Температура анализа, °C	Соединение	Время удерживания $t_R$ , мин	Коэффициент разделения $R$
115	II	3,6; 3,9	0,67
130	III	8,8; 10,3	1,35
130	VI	6,9	—

Полученные данные подтверждают предположение о влиянии разветвленности углеводородной цепи и водородной связи на разделение диастереомеров  $\beta$ -дио́лов.

### Выводы

1. Найдена высокоселективная жидкокристаллическая фаза для разделения диастереомеров некоторых  $\beta$ -дио́лов на насадочной колонке.
2. С увеличением разветвленности углеводородной цепи  $\beta$ -дио́лов разделение диастереомеров ухудшается.
3. Диастереомеры  $\beta$ -дио́лов с асимметрическими центрами на соседних углеродных атомах на изученных фазах не разделяются.
4. Предполагается, что внутримолекулярная водородная связь оказывает положительное влияние на разделение диастереомеров 2,4-дио́лов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц Е. М. Экстракционные методы в химии соединений бора. Рига, 1981, 162—163.
2. Rosin, J. USA pat., 2 761 881, 260—635; 4. 09. 1956.
3. Redlich, H., Schneider, B., Hoffmann, R. H., Gencke, K.-I. Chirale Bausteine aus Kohlenhydraten. VIII. Synthese der vier isomeren 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo-[3,3,1]nonane, — Liebigs Ann. Chem., 1983, N 3, 393—411.



4. Dale, J. The reduction of symmetrical 1,2- and 1,3-diketones with sodium borohydride, and the separation of diastereoisomeric 1,2- and 1,3-diols by means of borate complexes. — J. Chem. Soc., 1961, N 3, 910—922.
5. Feibush, B., Spialter, L. Differential gas-liquid chromatographic behaviour in diastereoisomeric systems. I. Symmetrically substituted dichiral hydrocarbons and ester precursor. — J. Chem. Soc. B., 1971, N 1, 106—110.
6. Насыбуллина Р. К., Марьяхин Р. Х., Вигдергауз М. С. О влиянии различных факторов на газохроматографическое разделение некоторых диастереомеров. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 4, 800—803.
7. Martinet, P., Mousset, G. Separation de quelques  $\alpha$ -glycol diastereomères. — C. r. Acad. sci. C., 1967, 265, N 11, 599—601.
8. Nurok, D., Taylor, G. C., Stephan, A. M. Separation of diastereoisomers by gas-liquid chromatography: esters of butan-2,3-diol. — J. Chem. Soc. B., 1968, N 3, 291—294.
9. Есафов В. И., Марек Э. М. К вопросу об уплотнении альдегидов с кетонами. — Уч. зап. Уральск. ун-та, 1969, № 78, 56—60; Тимотеус Х. Р.-Ю. О синтезе 1,3-диолов. I. Синтез 1,3-диолов типа  $RCH_2CH(OH)CH(R)CH_2OH$ . — Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 616, 33—40; Грень А. И., Кузнецов В. В., Вильгинская И. И., Степанов Д. Е. 2-Метилпентандиол-2,4. — Реактивы и особо чистые вещества, 1978, № 6, 24—26.
10. Лурье А. А. Хроматографические материалы. М., 1978.
11. Lester, R., Hall, D. R. 4-(*p*-methoxycinnamyl)oxy-4'-methoxy-azobenzene, a nematic liquid crystal for the GLC analysis of the stereochemistry of lepidopterous sex pheromones and related unsaturated fatty alcohols and derivatives. — J. Chromatogr., 1980, 190, N 1, 35—41.
12. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. Хроматография в системе газ—жидкий кристалл. — Успехи химии, 1981, 50, вып. 5, 943—972.
13. Уилкинсон С. Дж. Спирты. — В кн.: Общая органическая химия, 2. М., 1982, 13—158.

Тартуский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
8/XII 1986

U. MAEORG, Miia KARRO, H. TIMOTHEUS, Ebba LOODMAA

#### MONEDE $\beta$ -DIOOLIDE DIASTEREOMEERIDE GAASIKROMATOGRAAFILINE LAHUTAMINE VEDELKRISTALSETEL FAASIDEL

On uuritud mõnede  $\beta$ -dioolide diastereoisomeeride gaasikromatograafilist lahutamist vedelkristalseid vedelfaase sisaldavates täidiskolonnides. On leitud kõrge selektiivsusega vedelkristalne faas H-158 ja määratud selle lahutusomaduste sõltuvus temperatuurist. On näidatud  $\beta$ -dioolide struktuuri mõju diastereomeeride lahutumisele.

U. MAEORG, Miia KARRO, H. TIMOTHEUS, Ebba LOODMAA

#### SEPARATION OF DIASTEREOMERS OF SOME $\beta$ -DIOLS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY USING LIQUID-CRYSTAL PHASES

The GLC separation of some  $\beta$ -diols stereoisomers using liquid crystal phases have been studied. A highly selective liquid crystal phase H-158 was found and its selectivity-temperature relationship established. The influence of the structure of  $\beta$ -diols on the separation of diastereomers has been shown.