

УДК 543.54 : 547.322

А. ЭРМ, Эльви МУКС, Ильме ЛЫЙВЕКЕ, Маре ХЕЙНВЯЛИ

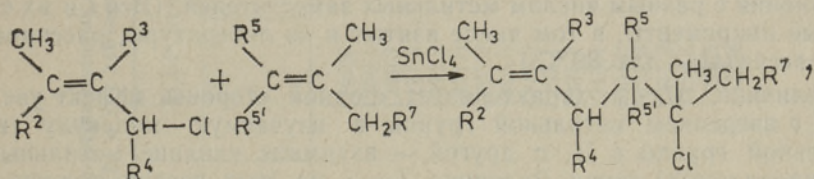
КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ 6-ХЛОР-6-МЕТИЛ-2(Е)-ГЕПТЕНОВ

(Представил К. Лээтс)

Газохроматографические свойства изоалканов и изоалкенов изучены несравненно лучше [1-6], чем их хлорпроизводных [7].

В настоящей статье приводятся данные газохроматографического исследования (индексы удерживания *I*, их температурные и структурные инкременты) 18 метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(Е)-гептенов на неполярной силиконовой фазе OV-101 и на высокополярной фазе 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропана (ТСЕР), нанесенных на стеклянные капиллярные колонки.

Изученные вещества представляли собой аддукты метилзамещенных хлоридов аллильного типа и изоолефинов [8, 9]:



где R=H или CH₃, индекс радикала R указывает на положение заместителя в молекуле аддукта.

Эти соединения обозначены в тексте и таблицах цифрой, которая указывает, к которому из углеродных атомов 6-хлор-6-метил-2(Е)-гептена присоединены метильные группы. Так, например, соединение (0) (т.е. все R=H) отвечает 6-хлор-6-метил-2(Е)-гептену, а соединение (2355') — 6-хлор-2,3,5,5',6-пентаметил-2-гептену. Буквы α и β указывают на диастереоизомеры, a, b, c — на изомерные продукты реакции, один из которых содержит показанную на схеме структуру.

Структуры основных изученных продуктов с чистотой 85—95% доказаны методами ЯМР ¹H и ¹³C [9, 10], за исключением пробы (455'), которая представляла собой трудноразделимую смесь изомерных соединений, и обнаружение пика регулярного аддукта на основе интерпретации полученных ГЖХ данных было одной из целей настоящего исследования. Пробы (45) и (245) представляли собой смесь диастереоизомеров. Для ускорения определений анализировали смесь подходящих по временам удерживания соединений.

Экспериментальная часть

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

стеклянная колонка:		
длина, м	50	25
диаметр, мм	0,25	0,25
жидкая фаза	OV-101	TСЕР
эффективность по тетрадекану при 120 °С, ТТ	91000	28600
давление газа-носителя (He) на входе в колонку, МРа	0,15	0,10
скорость газа-носителя, см ³ /мин	1,5	1,5
температура колонки, °С	80—120(±0,2)	60—110(±0,2)

Характеристики колонок в течение проведения опытов (2 месяца) не менялись. Мертвый объем колонок и индексы удерживания рассчитывали известным методом [11] по временам удерживания *n*-алканов. Стандартное отклонение, определенное по не менее чем четырем измерениям при каждой температуре, составляло ±0,5 единицы индекса удерживания (ед. ин.).

Результаты и их обсуждение

Сущность структурных инкрементов (табл. 1, 2) раскрыта в [12, 13], за исключением величины

$$\Delta I_{(\text{СН}_3)_i} = I_{(ij)} - I_{(j)}, \quad (1)$$

где *i* — положение метильной группы, введенной в молекулу; (*ij*) и (*j*) — соединения с разным числом метильных заместителей. (Все *I* и их структурные инкременты, в том числе взятые и из литературы, рассчитаны и перерассчитаны для 80 °С.)

Величина $\Delta I_{(\text{СН}_3)_i}$ характеризует, с одной стороны, эффект увеличения *I* с введением метильной группы в изучаемую молекулу (вклад метильной группы в *I*), с другой — взаимное влияние метильных (и функциональных) групп. Величина $I_{(\text{СН}_3)_i}$, на наш взгляд, должна быть меньше 100 ед. ин. (в случае одного метильного заместителя), так как с разветвлением молекулы ее сорбционные свойства снижаются (в том числе и температура кипения), а следовательно, и уменьшается *I*. Отклонения (табл. 2) — результат взаимодействия метильных (и функциональных) групп. Разность 100 — $\Delta I_{(\text{СН}_3)_i}$ характеризует степень разветвления молекулы, что позволяет сделать некоторые выводы о взаимосвязи *I* и стерических эффектов, влияющих на сорбционные свойства веществ.

Значения *I* при 80 °С и коэффициенты *a*, *b*, *a'*, *b'*, *c'* корреляционных уравнений

$$I = a + b/T \quad (2)$$

и

$$I = a' + b'/(c' + T) \quad (3)$$

рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ ЕС 1022 (табл. 1). По уравнению (2) вычисляли коэффициенты на неполярной OV-101 фазе, по уравнению (3) — на полярной TСЕР фазе [12]. Разность между экспериментальной и вычисленной величинами *I* не превышает 0,5 ед. ин. для колонки с OV-101 и 1,0 ед. ин. для колонки с TСЕР, за исключением пробы (455'а), где ошибка превышает 2 ед. ин., по-видимому, из-за большего температурного инкремента 10 ($\delta I/dT$) по сравнению с остальными.

Величина температурного инкремента 10 ($\delta I/dT$) (изменение значения *I* при изменении температуры колонки на 10 °С) варьируется на колонке с OV-101 от 1,9 ед. ин. (соединение (2)) до 5,8 ед. ин. (соединение (2355')) и увеличивается приблизительно на 1 ед. ин. при введении в молекулу одной метильной группы.

Газохроматографические характеристики метилазамещенных 6-хлор-6-метил-2(E)-гептенов при 80 °С и коэффициенты уравнений (2) и (3) температурных зависимостей I

Номер соединения (он соответствует положению метильного заместителя в молекуле)	OV-101, температурный интервал 80—120 °С			ТСЕР, температурный интервал 60—100 °С				NOV-101	$\Delta T_{\text{ТСЕР-OV-101}}$	
	I	a	b	10 ($\delta I/dT$) ед. ин./10 °С	I	a'	b'			c'
(4)	986,6	1066,7	-28300	2,2	1160,6	762,9	-113210	-637,9	86,6	174,0
(2)	1039,6	1106,9	-23738	1,9	1230,1	722,3	-183150	-713,9	139,7	190,5
(24)	1048,3	1137,8	-31637	2,4	1200,3	506,3	-404630	-936,2	48,2	152,0
(45a)	1094,3	1205,5	-39268	3,1	1257,3	910,6	-81617	-588,6	94,3	163,0
(45b)	1118,1	1227,6	-38684	3,0	1292,3	845,5	-131460	-647,4	118,1	174,2
(25)	1126,6	1233,8	-37838	3,0	1301,9	862,4	-129300	-647,4	126,7	175,3
(23)	1129,5	1228,8	-35075	2,7	1305,2	662,6	-280830	-790,2	129,8	175,7
(35)	1131,2	1249,8	-41894	3,2	1306,5	698,2	-230510	-732,1	131,2	175,3
(27)	1149,4	1235,1	-30258	2,4	1325,5	893,2	-124300	-640,7	149,4	186,1
(245a)	1155,6	1274,5	-42015	3,3	1297,1	1036,9	-48214	-538,5	55,5	141,5
(245b)	1182,1	1295,5	-40057	3,1	1335,7	949,4	-103320	-620,7	82,5	153,6
(455a)	1151,3	1353,6	-71431	3,6	1318,4	1030,6	-52331	-535,1	51,3	167,1
(455b)	1165,0	1292,3	-44940	3,5	1337,6	974,6	-92056	-606,8	65,0	172,6
(455c)	1182,5	1352,3	-59953	4,7	1355,6	1045,9	-51752	-520,3	82,5	173,1
(235)*	1208,4	1356,8	-52407	4,1	1374,2	1043,8	-987810	-1131,3	108,4	165,8
(235)	1217,7	1366,4	-52520	4,1	1378,5	832,9	-187800	-697,4	117,7	160,8
(355)*	1226,2	1403,7	-62699	4,9	1395,5	471,4	-477240	-869,6	126,2	169,3
(2355)*	1317,0	1525,5	-73617	5,8	1476,8	27,8	-1109900	-1119,2	117,0	159,8

* Температурный интервал в случае ТСЕР составляет 70—110 °С.

На колонке с ТСЕР рассчитанные для интервала от 80 до 90°C значения $10(\delta I/dT)$ сорбатов увеличиваются от 12,1 ед. ин. (соединение (24)) до 19,2 ед. ин. (соединение (2355')).

Из табл. 1 видно, что величины температурных инкрементов $10(\delta I/dT)$ соединений (455'a) и (455'c) заметно отличаются от соответствующих величин остальных замещенных тремя метилами 6-хлор-6-метил-2-гептенов, следовательно, с большой вероятностью [13] соединению (455'b) можно приписать структуру, соответствующую приведенной на схеме. (Газохроматографические свойства соединений (455'a) и (455'c) далее не обсуждаются.)

Структурный инкремент H^{OV-101} (гомоморфный фактор) (табл. 1) в данной работе отражает также влияние взаимного положения метильных (и функциональных) групп на свободную энергию растворения вещества в жидкой фазе. Самые низкие значения H наблюдаются для 4-метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2-гептенов (вещества (4), (24), (45a, β), (245a, β), (455'b)). Влияние метильных групп (учитывая также их взаимодействие) в положениях 2, 3 и 5 на H^{OV-101} примерно одинаково (вещества (23), (25), (35)) и заметно усиливается при удлинении цепи (введение метильной группы в положение 7) (соединение (27)).

Структурный инкремент $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$ (табл. 1) варьируется от 141,5 (245a) до 190,5 (2). Величины инкремента характеризуют также полярность сорбата по отношению к жидкой фазе и, естественно, что наибольшие значения $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$ наблюдаются для наименее разветвленного (2) и самого длинноцепочечного (27) соединений. Можно отметить, что одинаковая полярность имеет место для двузамещенных соединений (23), (25), (35), а метильная группа в положении 4 заметно снижает полярность (24), (45a, β), (245a, β). С увеличением числа заместителей $\Delta I^{ТСЕР-OV-101}$ также уменьшается (соединение (2355')).

Разность $\Delta I_{(\beta-\alpha)}$ можно вычислить для диастереоизомеров (45a), (45β) и (245a), (245β). Для колонки с OV-101 она составляет 23,8 и 26,5 ед. ин. и для колонки с ТСЕР — 35,0 и 38,6 ед. ин. соответственно. Для диастереоизомеров 2,2,3,4-тетраметилгексана, который имеет сходные положения метильных групп с соединениями (45) и (245), $\Delta I_{100^\circ C}^{SQ(\beta-\alpha)}$ (разность индексов удерживания на сквалане) составляет 9 ед. ин. [6]. I^{SQ} легко пересчитать на величины I^{OV-101} [14], при этом величина I^{OV-101} молекул алканов и алкенов приблизительно на 7 ед. ин. выше, чем величина I^{SQ} , следовательно, разности $\Delta I_{(\beta-\alpha)}^{SQ}$ и $\Delta I_{(\beta-\alpha)}^{OV-101}$ мало отличаются друг от друга и можно считать, что под влиянием функциональных групп (атома Cl и двойной связи) величина $\Delta I_{(\beta-\alpha)}^{OV-101}$ исследуемых соединений увеличивается приблизительно на 14—16 ед. ин.

Для определения **структурного инкремента $\Delta I_{(CH_3)^2}$** в случае введения одного метильного заместителя в молекулу соединения (0) необходимо было установить для него величину $I_{(0)}^{OV-101}$. Из [1-6] можно было найти величины I^{SQ} некоторых модельных 2-алкенов и изоалканов и пересчитать их на величины $I_{80^\circ C}^{OV-101}$. По данным наших расчетов, величина структурного инкремента $I_{(CH_3)^2}^{OV-101}$ должна составлять 94 ед. ин. (разность между величинами I^{OV-101} 2(E)-гептена и 2-метил-2-гептена). Учитывая длину молекулы соединения (2) и наличие изолирующей двойной связи, можем пренебречь влиянием заместителей в положении 6 на $I_{(CH_3)^2}^{OV-101}$ и вычислить $I_{(0)}^{OV-101}$ из выражения (1).

Итак, имеем

$$I_{(2)}^{OV-101} - I_{(0)}^{OV-101} = I_{(CH_3)^2}^{OV-101}$$

или, после преобразования и подстановки цифр, —

$$I_{(0)}^{OV-101} = I_{(2)}^{OV-101} - I_{(CH_3)^2}^{OV-101} = 1039,6 - 94 \approx 946 \text{ ед. ин.}$$

Используя рассчитанную величину, а также величину I^{OV-101} остальных исследуемых соединений (табл. 1), на основе выражения (1) можно найти инкременты $\Delta I_{(CH_3)^f}^{OV-101}$ (табл. 2). В случае диастереоизомеров для расчета $I_{(CH_3)^f}^{OV-101}$ использованы средние величины $I_{(45)}^{OV-101}$ и $I_{(245)}^{OV-101}$ соответственно (например, $I_{(45)}^{OV-101} = (I_{(45\alpha)}^{OV-101} + I_{(45\beta)}^{OV-101})/2$).

Как видно из табл. 2, сильно варьируются вклады метильных групп в положении 4, а также те вклады, при расчете которых использовались величины I^{OV-101} 4-метилзамещенных соединений. Это обусловлено, с одной стороны, влиянием двойной связи в β -положении ($\Delta I_{(CH_3)^4}^{OV-101} = 59$ ед. ин. от разности I 4-метил-2(*E*)-гептена и 2(*E*)-гептена [4]), с другой — влиянием метильных заместителей в положении 6. Разность I^{OV-101}

Таблица 2

Инкременты метильной группы в индексы удерживания $I_{80^\circ C}^{OV-101}$ и $I_{80^\circ C}^{ТСЕР}$ в зависимости от ее положения в молекуле метилзамещенного 6-хлор-6-метил-(*E*)-гептена

$I_{ij} - I_j$			$I_{(CH_3)^f}^{OV-101}$	$I_{(CH_3)^f}^{ТСЕР}$
ij	j	i		
(2) — (0) _{расч}		2	94	
(24) — (4)			61,6	39,7
(245) — (45)			62,6	41,6
(235) — (35)			86,5	72,0
(2355') — (355')			90,8	81,3
(23) — (2)		3	90,1	75,1
(235) — (25)			91,0	76,6
(2355') — (255')			108,6	102,8
(4) — (0) _{расч}		4	41	
(24) — (2)			8,5	—29,8
(245) — (25)			42,5	14,5
(25) — (2)		5	87	71,8
(45) — (4)			119,6	114,2
(245) — (24)			120,5	116,1
(235) — (23)			87,9	73,3
(255') — (25)		5'	81,7	72,3
(355') — (35)			97,0	89,0
(455' <i>b</i>) — (45)			58,8	62,8
(2355') — (235)			99,3	98,3
(27) — (2)		7	109,7	95,4
(24) — (0) _{расч}		24	51,0*	
(25) — (0) _{расч}		25	90,3*	
(245) — (4)			91,1*	77,9*
(2355') — (35)			92,8*	85,2*
(35) — (0) _{расч}		35	92,6*	
(235) — (2)			89,0*	74,2*
(2355') — (25)			95,2*	87,5*
(45) — (0)		45	60,2*	
(455') — (4)		55'	89,4*	88,5*
(255') — (2)			84,4*	72,1*
(2355') — (23)			93,8*	85,8*

* Величина инкремента дана в пересчете на одну метильную группу.

2,2,4-триметилгептана и 2,2-диметилгептана составляет 62 ед. ин. [2], и можно предположить, что с заменой одной метильной группы на С1 величина $\Delta I_{(\text{CH}_3)^4}^{\text{OV}-101}$ уменьшится до приведенной в табл. 2.

С одновременным введением двух метильных заместителей в соединение (0) в положения 2 и 4 (соединение (24)) $I_{(24)}^{\text{OV}-101}$ только на 102 ед. ин. больше, чем $I_{(0)}^{\text{OV}-101}$ (51 ед. ин. на одну метильную группу), в то время как сумма инкрементов $I_{(\text{CH}_3)^2}^{\text{OV}-101}$ и $I_{(\text{CH}_3)^4}^{\text{OV}-101}$ составляет 135 ед. ин. ($I_{(\text{CH}_3)^{2+4}}^{\text{OV}-101} = 141$ ед. ин. от разности I 2,4-диметил-2-гептена и 2(*E*)-гептена [4]). Следовательно, при введении метильной группы в положение 4 соединения (2) (или в положение 2 соединения (4)) возникают новые интеракции, которые не ожидалось по аддитивности инкрементов.

Высокое значение $I_{(\text{CH}_3)^7}^{\text{OV}-101}$ (109,7 ед. ин.) объясняется ростом цепи и увеличением в связи с этим сорбционных свойств молекулы в жидкой фазе.

Весьма неожиданным был тот факт, что повышенные значения $I_{(\text{CH}_3)^7}^{\text{OV}-101}$ наблюдались в случаях их расчета относительно $I_{(2355')}^{\text{OV}-101}$, хотя, судя по уменьшению полярности ($\Delta I_{\text{ТСЕР}-\text{OV}-101}$), следовало бы ожидать обратной картины. Вероятно, это связано с малой подвижностью этой разветвленной молекулы.

Вышеприведенные рассуждения справедливы и для инкрементов $\Delta I_{(\text{CH}_3)^7}^{\text{ТСЕР}}$, только их значения меньше, чем $\Delta I_{(\text{CH}_3)^7}^{\text{OV}-101}$. А тот факт, что введение 4-метильной группы в соединение (2) даже уменьшает $I_{(24)}^{\text{ТСЕР}}$ по сравнению с $I_{(2)}^{\text{ТСЕР}}$ ($I_{(\text{CH}_3)^4}^{\text{ТСЕР}} = -29,8$ ед. ин.), еще раз указывает на то, что заместитель в положении 4 совершенно изменяет свойства молекулы.

Выводы

1. Установлены коэффициенты регрессионных уравнений

$$I = a + b/T$$

и

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

характеризующие температурную зависимость индексов удерживания метилзамещенных 6-хлор-6-метил-2(*E*)-гептенов на колонках с OV-101 (уравнение (2)) и с ТСЕР (уравнение (3)).

2. При температуре 80°C определены структурные инкременты $\Delta I_{\text{ТСЕР}-\text{OV}-101}$, $I_{\text{OV}-101}$, $\Delta I_{(\beta-\alpha)}$ и $\Delta I_{(\text{CH}_3)^4}$. Последний характеризует вклад в индекс удерживания введенной метильной группы и рассчитывается как разность величин I двух соединений с различным числом метильных заместителей.

3. Рассмотрена связь между структурой соединений и величиной инкремента $\Delta I_{(\text{CH}_3)^4}^{\text{OV}-101}$ при 80°C. Найдено, что вклад метильной группы зависит от ее положения в молекуле и от влияния других заместителей. Наиболее резко это проявляется для заместителя в положении 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dubois, J. E., Chretien, J. Topological analysis of gas-liquid chromatographic behavior of alkenes // *Anal. Chem.*, 1977, **49**, N 6, 747—756.
2. Mitra, G. D., Mohan, G., Sinha, A. Gas chromatographic analysis of complex hydrocarbon mixtures // *J. Chromatogr.*, 1974, **91**, 633—648.
3. Rijks, J. A., Cramers, C. A. High precision capillary gas chromatography of hydrocarbons // *Chromatographia*, 1974, **7**, N 3, 99—106.
4. Schröder, H. The retention indices of hydrocarbons up to C₁₄ for the stationary phase squalane // *J. High Res.*, 1980, **3**, N 1, 38—44.
5. Hively, R. A., Hinton, R. E. Variation of the retention index with temperature on squalane substrates // *J. Gas Chromatogr.*, 1968, **6**, N 4, 203—217.
6. Matukuma, A. Retention indices of alkanes through C₁₀ and alkenes through C₈ and relation between boiling points and retention data // *Gas Chromatography 1968*. London, 1969, 55—75.
7. Haken, J. K., Vernon, F. Gas chromatography of halogenated derivatives of cyclohexane, benzene and anisole // *J. Chromatogr.*, 1986, **361**, 57—61.
8. Мукс Э. Сопоставление реакций электрофильного присоединения. Конкурирующие направления, определяемые строением алкена // *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1987, **36**, № 2, 103—113.
9. Мукс Э. А., Эрм А. Ю., Лыйвеке И. А., Тенг С. Э., Крумм Л. Л., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXV. Стерический эффект алкильных заместителей // *Ж. орг. хим.*, 1988, **24**, № 9, 1838—1842.
10. Пехк Т., Ранг Х., Чернышев В., Эрм А., Лээтс К. Применение спектроскопии ЯМР ¹³C для структурного анализа продуктов реакции теломеризации // *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, **27**, № 3, 184—188.
11. Ettre, L. S. Generalized equations to evaluate the gas hold-up time of chromatographic systems // *Chromatographia*, 1980, **13**, N 2, 73—84.
12. 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.
13. Ettre, L. S. The retention index systems, 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.
14. Boneva, S., Dimov, N. Gas chromatographic retention indices for alkenes on OV-101 and squalane capillary columns // *Chromatographia*, 1986, **21**, N 3, 149—151.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/XII 1988

A. ERM, Elvi MUKS, Ilme LÕIVEKE, Mare HEINVÄLI

6-KLOOR-6-METÜÜL-2(E)-HEPTEENI METÜÜLDERIVAATIDE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA

On esitatud 6-kloor-6-metüül-2(E)-hepteeni 18 metüül derivaadi retentsiooniindeksid ning temperatuuri- ja struktuuriinkrementid, mis on määratud 50-meetrises klaaskapillaarkolonnis mittepolaarsel silikoonil OV-101 ja 25-meetrises klaaskapillaarkolonnis polaarsel 1,2,3-tris(2-tsüaanetoksü)propanil.

Lähemalt on uuritud retentsiooniindeksi muutusi metüülrühmade sissetoomisel 6-kloor-6-metüül-2(E)-hepteeni molekuli, iseloomustades seda inkrementidega $I_{80^{\circ}\text{C}}^{\text{OV}-101} = I_{80^{\circ}\text{C}}^{\text{OV}-101} - I_{80^{\circ}\text{C}}^{\text{OV}-101}$ väärtusega, kusjuures *i* ja *j* näitavad metüülrühmade asendit molekulis.

A. ERM, Elvi MUKS, Ilme LÕIVEKE, Mare HEINVÄLI

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF METHYL SUBSTITUTED 6-CHLOR-6-METHYL-2(E)-HEPTENES

Retention indices *I*, their temperature and structural increments for 18 methyl substituted 6-chlor-6-methyl-2(E)-heptenes on nonpolar silicon OV-101 liquid phase in a 50 m glass capillary column and highly polar 1,2,3-tris(2-cyanoethyl)propane (TCEP) liquid phase in a 25 m glass capillary column are presented. It has been found that the methyl group increment depends on its position in the molecule.