

Ю. ЛИЛЛЕ, Х. КУНДЕЛЬ, Н. КАЙДАШ, И. КЫРГЕМА

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ

Газохроматографический объем удерживания вещества может быть точно предсказан, если известен коэффициент его активности на неподвижной фазе с известной молекулярной массой, а также давление паров при температуре разделения [1-3]. Однако в большинстве случаев эти величины неизвестны. Поэтому для расчета величин удерживания необходимо применять приблизительные методы, основанные на принципе аддитивности и линейности свободных энергий [4-9].

Простые аддитивные схемы расчета в случае производных бензола дают неудовлетворительные результаты. Достаточная точность для широкого круга этих соединений достигается введением поправки на основе температур кипения [10]. Однако для эфиров фенолов последние в основном отсутствуют.

В данной статье приводятся экспериментально определенные характеристики удерживания 81 эфира фенолов (в основном алкилрезорцинов).

Экспериментальная часть

Характеристики удерживания определялись на хроматографе «Вырухром», (модель 1А) с применением колонки длиной 2—3 м, содержащей 15% апиезона *L* на хроматоне N—AW—DMS (0,18—0,25 мм). Количество нанесенной неподвижной фазы определялось методом прокаливания [11], а состояние ее — по величинам индекса бензола и удельного удерживаемого объема *n*-декана. Соблюдались общепринятые меры предосторожности [12]. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Газом-носителем служил гелий, скорость которого измерялась пенным измерителем с точностью до 0,2 мл/мин и составляла около 40 мл/мин (применялся регулятор скорости потока). В испаритель подавалась смесь исследуемого соединения с двумя *n*-парафинами в количестве 0,5—2,0 мкл. Для каждого соединения определяли удерживаемые объемы и индексы Ковача при 4—6 температурах в интервале 50° . Время выхода засекалось секундомером с точностью 0,1 сек. Значения s_I для уравнения $I = a + bT$ находились в основном в пределах 0,2—2 единиц.

При обработке экспериментальных данных были использованы следующие зависимости [13]:

$$V_g = Ae^{\Delta H/RT}, \quad (1)$$

$$I_T^i = 100I + \frac{\lg V_i - \lg V_l}{\lg V_{l+m} - \lg V_l} \cdot 100m, \quad (2)$$

$$10 \frac{\delta I}{\delta T} = \frac{10(I_{T_2} - I_{T_1})}{T_2 - T_1}, \quad (3)$$

$$\lg V_g = a + bnc, \quad (4)$$

где V_g — удельный объем удерживания, мл/г ; V — приведенный объем удерживания, мл ; $R = 1,987 \cdot 10^{-3}$ ккал/моль , К ; $\Delta H'$ — величина, пропорциональная теплоте растворения анализируемого вещества в неподвижной фазе, ккал/моль ; A — постоянная, мл/г ; T — температура колонки, К ; I_T — индекс Ковача при температуре колонки, $^\circ\text{C}$; i , l и m относятся соответственно к исследуемому соединению и к n -парафинам, содержащим l и $l+m$ атомов углерода в молекуле; a и b — постоянные; n_c — количество атомов углерода в боковой цепи.

Далее рассчитывались значения коэффициента распределения (k), дифференциальной свободной энергии переноса (ΔG , ккал/моль) и дифференциальной энтропии растворения (ΔS , $\text{ккал/моль} \cdot \text{К}$) по следующим формулам [11]:

$$k = V_g^T \cdot \rho_L, \quad (5)$$

$$\Delta G = -2,303RT \lg 273,2k/T, \quad (6)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \quad (7)$$

где ρ_L — плотность неподвижной фазы при температуре T (для апиэзона L $\rho_4^{20} = 0,888$ г/мл),

$$\Delta H = -R \left[\frac{\Delta H'}{R} + \left(\frac{T^2}{V_L} \right) \frac{dV_L}{dT} \right], \quad (8)$$

где V_L — объем неподвижной фазы, мл ; $dV_L/dT = 1 \cdot 10^{-3}$ мл/град .

При расчете значений k пренебрегали адсорбционными эффектами [14], которые в данном случае должны иметь незначительную величину.

Все расчеты выполнялись на ЭВМ «Наири-С» на уровне вероятности 95%. Отметим, что отклонения опытных данных от соответствующих величин, рассчитанных по уравнению (1), находились в основном в пределах 0,1—0,4 ккал/моль .

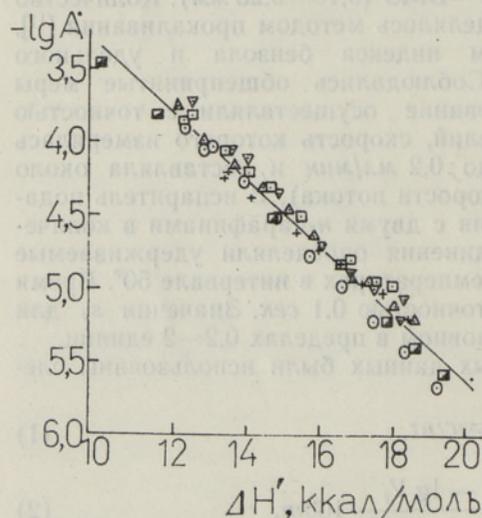


Рис. 1. Значения A и $\Delta H'$ для Ме-эфиров алкилрезорцинов и n -парафинов на апиэзоне L . \odot , \boxplus , Δ — 2-, 4- и 5-алкилрезорцины; ∇ , $+$ — 2-метил-4- и 5-метил-2-алкилрезорцины; \boxtimes — n -парафины.

Результаты и их обсуждение

Основные данные для нахождения величин удерживания Ме-эфиров алкилрезорцинов на апиэзоне L при любой температуре приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1. В табл. 3 приведены величины удерживания и для эфиров некоторых других фенолов. Последние данные менее точны, поскольку они были найдены методом вторичных стандартов по определенным нами ранее значениям относительных объемов удерживания [15].

Таблица 1

Величины индексов удерживания Ме-эфиров *n*-алкилрезорцинов на апиэзоне L

$n-C_nH_{2n+1}$	V_g^{200}	I_{200}	$10 \frac{\delta I}{\delta T}$	$n-C_nH_{2n+1}$	V_g^{200}	I_{200}	$10 \frac{\delta I}{\delta T}$
—	47,83	1180	3,3	2-C ₁	62,86	1256	2,6
5-C ₁	71,41	1274	3,2	2-C ₂ *	78,91	1296	2,6
5-C ₂	90,07	1347	3,0	2-C ₃	102,1	1350	2,7
5-C ₃	150,2	1427	3,2	2-C ₄	146,5	1434	2,4
5-C ₄ *	229,7	1527	3,2	2-C ₅ *	218,6	1520	2,5
5-C ₅ *	344,2	1627	3,2	2-C ₆	307,7	1610	2,5
5-C ₆ *	515,6	1728	3,2	2-C ₇ *	482,5	1710	2,3
5-C ₇	788,5	1830	3,3	2-C ₈ *	716,8	1810	2,3
5-C ₈ *	1158	1927	3,2	2-C ₉	1095	1909	2,0
5-C ₉ *	1735	2024	3,2	2-C ₁₀ *	1582	2009	2,2
5-C ₁₀	2552	2120	3,2	2-C ₁₋₄ -C ₁	85,61	1303	4,0
4-C ₁	64,40	1258	2,9	2-C ₁₋₄ -C ₂	114,7	1374	3,4
4-C ₂	89,43	1321	2,9	2-C ₁₋₄ -C ₃	161,5	1454	2,9
4-C ₃ *	136,1	1401	2,8	2-C ₁₋₄ -C ₄	226,2	1535	2,9
4-C ₄	187,1	1490	2,8	2-C ₁₋₄ -C ₅	336,7	1619	3,0
4-C ₅	298,0	1582	3,0	2-C ₁₋₄ -C ₆	514,0	1718	2,7
4-C ₆	447,4	1681	2,7	2-C ₁₋₄ -C ₇	808,3	1812	2,7
4-C ₇	644,8	1782	2,7	2-C ₁₋₄ -C ₈	1133	1912	2,7
4-C ₈ *	963,8	1882	2,7	2-C ₁₋₄ -C ₉	1673	2012	2,7
4-C ₉ *	1426	1982	2,7	2-C ₁₋₄ -C ₁₀	2461	2113	2,8
4-C ₁₀	2172	2083	2,7	2-C ₁₋₅ -C ₁	87,70	1339	2,2
2-C ₂ -5-C ₁	102,8	1360	2,5	2-C ₆ -5-C ₁	1437	1982	1,8
2-C ₃ -5-C ₁ *	140,3	1441	2,3	2-C ₁₀ -5-C ₁ *	2106	2083	2,1
2-C ₄ -5-C ₁ *	204,9	1523	2,3	4-C ₁ -6-C ₁	82,19	1319	2,1
2-C ₅ -5-C ₁ *	299,4	1604	2,3	4-C ₁ -5-C ₁	107,6	1378	2,5
2-C ₆ -5-C ₁	437,5	1686	2,0	5-CH=CH ₂	119,2	1392	3,5
2-C ₈ -5-C ₁ *	934,4	1884	2,1	2,4,5-(C ₁) ₃	145,3	1410	4,0

* Рассчитаны по данным табл. 2.

Таблица 2

Значения постоянных регрессионного уравнения (4) для значений $\lg V_g$ Ме-эфиров алкилрезорцинов на апиэзоне L

Положение R	n_c	$T, ^\circ C$	a	b	Δ
5—	0—10	100	3,0871	0,2652	0,0642
		200	1,6586	0,1756	0,0430
		100	3,0297	0,2547	0,1836
4—	0—10	200	1,6241	0,1700	0,035
		100	2,7658	0,2814	0,0410
		200	1,4799	0,1719	0,0418
2—	3—9	100	3,0899	0,2658	0,3216
		200	1,7007	0,1692	0,0418
		100	3,1782	0,2396	0,1596
5-C ₁ -2—	2—9	200	1,0526	0,1647	0,108
		100	-0,1886	0,2859	0,1954
		200	-0,5472	0,1884	0,0768
<i>n</i> -Парафины	10—22	200			

Значения коэффициентов распределения Ме-эфиров алкилрезорцинов приведены в табл. 4.

Наши результаты совпадают с данными [16, 17] с точностью до 1—3 единиц в индексах и до 0,1 в значении $10 \delta I / \delta T$. Расхождения в значениях индексов удерживания по сравнению с [10] достигают порой больше 10 еди-

Таблица 3

Величины индексов удерживания Ме-эфиров производных
оксисбензола на апиэзоне L

Заместитель *	V_{150}^g	I_{150}	$10 \frac{\delta I}{\delta T}$	Заместитель	V_{150}^g	I_{150}	$10 \frac{\delta I}{\delta T}$
—	49,12	935	3,2	2,4,6—(C ₁) ₃	208,5	1178	3,7
2—C ₁	80,43	1021	3,2	2,3,4—(C ₁) ₃	299,2	1233	4,1
3—C ₁	88,05	1036	3,2	2,3,5—(C ₁) ₃	304,6	1238	3,2
4—C ₁	88,05	1036	3,2	3,4,5—(C ₁) ₃	405,9	1281	5,4
2—C ₂	120,7	1086	3,2	3,4—(CH ₂) ₃	470,7	1304	7,1
3—C ₂	151,6	1124	2,7	2—н—C ₄	222,4	1187	4,3
4—C ₂	151,6	1124	2,7	4—втор.—C ₄	339,5	1254	5,2
2,6—(C ₁) ₂	110,0	1078	3,3	2-изо-C ₃ -5—C ₁	274,4	1219	3,0
2,4—(C ₁) ₂	143,7	1114	2,7	2—C ₁ -5-изо-C ₃	313,9	1244	3,5
2,5—(C ₁) ₂	147,7	1120	2,8	2,3—(CH) ₄	1254,8	1496	8,0
3,5—(C ₁) ₂	162,7	1136	3,2	2—OCH ₃	145,2	1127	2,6
3,4—(C ₁) ₂	189,6	1164	3,3	4—OCH ₃	176,7	1159	3,1
3—C ₁ -5—C ₂	247,1	1204	5,0	ОБФ**	1156,3	1481	5,7

* C_n — обозначает C_nH_{2n+1}; ** 2,3-диметил-7-гидроксисбензофуран.

Таблица 4

Коэффициенты распределения Ме-эфиров
алкилрезорцинов при 200 °С на апиэзоне L

n _c	Положение R					n _c	Положение R				
	5—	4—	2—	*	**		5—	4—	2—	*	**
1	87,52	78,97	77,09	105,0	107,5	6	632,3	548,6	377,3	630,3	536
2	123,5	109,7	9677	140,7	126,1	7	966,9	790,7	591,7	991,2	784
3	176,8	166,9	125,2	198,0	172,0	8	1420	1182	879,0	1389	1146
4	281,7	229,4	179,7	277,4	251,3	9	2128	1749	1343	2052	1762
5	422,1	365,4	268,1	412,9	367,2	10	3130	2664	1940	3018	2583

* 2—C₁-4—

** 5—C₁-2—

ниц. О величинах удельных объемов удерживания можно судить только на примере *n*-парафинов. В работе [18] приводится $V_g^{160} = 60,7$ для *n*-декана, который отличается от нашего экспериментального значения на 3%.

Из рис. 1 вытекает приблизительно линейная связь между ΔH и ΔS , которая после расчета этих величин описывается формулой

$$\Delta H = 0,9459 \Delta S - 4,6834; r = 0,983; \Delta = 0,85 \text{ (границы достоверности)} * \quad (9)$$

Из соблюдения изокинетического соотношения вытекают постоянство сохранения порядка выхода изомеров при изменении температуры и правомерность применения аддитивных схем расчета величин удерживания на основе принципа линейности свободных энергий [3, 7, 19].

Однако изокинетическое соотношение соблюдается не во всех случаях. Об этом свидетельствует зависимость порядка выхода некоторых ди- и

* Здесь и ниже ΔS выражается в э. е.

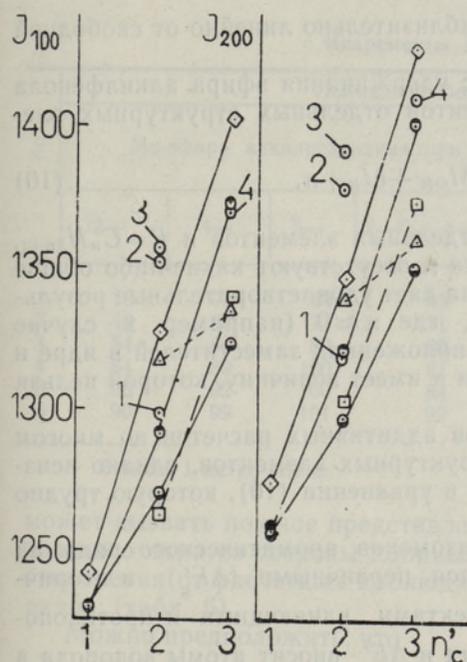


Рис. 2. Зависимость индексов удерживания нижших изомеров Ме-эфиров алкилрезорцинов от общего числа атомов углерода в боковых цепях (n_c) на апиезоне L при 100 и 200 °С. \diamond , \bullet , \ominus — 5-, 4- и 2-алкилрезорцины; \square и \triangle — 2-метил-4- и 5-метил-2-алкилрезорцины; \circ — остальные. 1, 2, 3 и 4 — соответственно 4,6-, 4,5-диметил-, 5-аллил- и 2,4,5-триметилрезорцин.

от n_c (табл. 5). Однако эта линейность нарушена для первых членов гомологического ряда эфиров 5-метил-2-алкилрезорцинов, и это приводит к пересечению кривых на рис. 2.

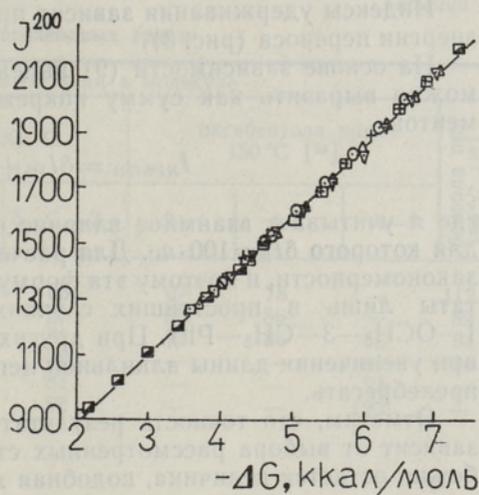


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания Ме-эфиров алкилрезорцинов на апиезоне L от свободной энергии переноса (200 °С).

тризамещенных изомеров от температуры (рис. 2). Возможно, что такое явление связано с температурной зависимостью равновесия между различными конформерами этих изомеров, присутствие которых вытекает из измерений дипольных моментов [20]. Зависимость $I=f(n_c)$ при $n_c=1\div 3$ в общем не линейна (особенно для 2- и 4-изомеров).

Как и следовало ожидать, значения ΔH и ΔS линейно зависят

Таблица 5

Константы регрессионных уравнений $\Delta H = a + bn_c$ и $\Delta S = a + bn_c$ для Ме-эфиров алкилрезорцинов* и n -парафинов на апиезоне L при 200 °С

Положение R	ΔH			ΔS		
	a	b	Δ	a	b	Δ
5—	11,1613	0,7299	0,3081	16,6733	0,7412	0,6314
4—	11,0547	0,6786	0,4923	16,6400	0,6527	1,0156
2—	10,7120	0,7960	0,6524	16,4667	0,9497	1,0029
2— C_1 —4—	11,1553	0,7321	0,8624	16,3533	0,7903	1,8363
5— C_1 —2—	12,1440	0,5825	0,3362	18,5437	0,5024	0,4492
C_9 — C_{22} **	2,9911	0,7427	0,6331	0,2562	0,7254	1,2582

* В пределах $n_c=1\div 10$; ** n -парафины.

Индексы удерживания зависят приблизительно линейно от свободной энергии переноса (рис. 3).

На основе зависимости (9) индекс удерживания эфира алкилфенола можно выразить как сумму инкрементов отдельных структурных элементов

$$I_{RPhOR'} = \delta I_{Ph} + \delta I_{OR'} + \delta I_R + \pi, \quad (10)$$

где π учитывает взаимное влияние отдельных элементов и $R = C_n H_{2n+1}$, для которого $\delta I_R = 100 \cdot n_c$. Для расчета π отсутствуют какие-либо общие закономерности, и поэтому эта формула дает удовлетворительные результаты лишь в простейших случаях, где $\pi \approx 0$ (например в случае 1—OCH₃—3—CH₃—Ph). При других положениях заместителей в ядре и при увеличении длины алкильной цепи π имеет величину, которой нельзя пренебрегать.

Отметим, что точность результатов аддитивных расчетов во многом зависит от выбора рассмотренных структурных элементов, однако неизбежно остается величина, подобная π в уравнении (10), которую трудно заранее определить.

По данным [21], порядок выхода изомеров ароматического ряда на неполярном растворителе определяется первичными ($\Delta E'_s$) и вторичными ($\Delta E''_s$) пространственными эффектами, влияющими в противоположных направлениях. Основной вклад в $\Delta E'_s$ вносят атомы водорода в орто-положениях друг к другу, а $\Delta E''_s$ обусловлено нарушением копланарности функциональной группы, содержащей неподеленную пару электронов.

При рассмотрении значений π (рис. 4) с этой точки зрения выясняется, что большие отрицательные значения его обусловлены фактором $\Delta E''_s$. Об уменьшении сопряжения свидетельствуют также сдвиг полосы 270—280 нм в области коротких волн в спектре Me-эфира 2-алкилрезорцина и торможение свободного вращения метоксильных групп в нем [20].

Под влиянием цепи в 2-положении кольца также увеличивается экранирование 1,3-атомов кольца в ЯМР-спектрах углерода-13 [24].

В результате этого уменьшается поляризуемость и повышается летучесть, что приводит к уменьшению индексов удерживания.

Положительные вклады в значения π во всех случаях не коррелируют с числом пар атомов водорода в орто-положениях друг к другу (например 2,3,4-триметиланизол выходит раньше, чем 2,3,5-изомер).

Абсолютные значения π с удлинением боковой цепи увеличиваются до определенного постоянного значения, поскольку отклонения отдельных метиленовых групп суммируются. Это

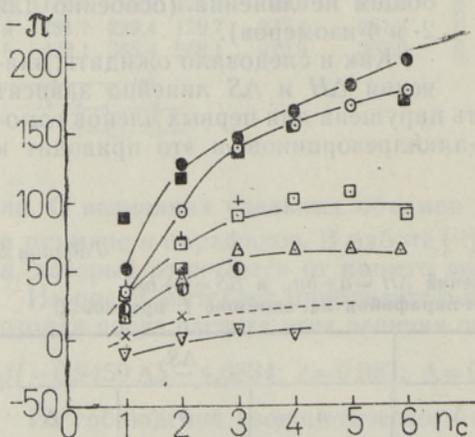


Рис. 4. $\pi = f(n_c)$ для различных гомологических рядов на апиэзоне L при 200 °С. ∇ — RPh [10, 16], \times — 3- и 4-RPhOCH₃, \bullet — 4-RPhOH [10, 22, 23]; Δ , \square , \circ — 5-, 4- и 2-RPh-1,3(OCH₃)₂, \blacksquare — 2-RPhOCH₃, $+$ — 2-RPhOH [22], \odot — 2-R-5-CH₃Ph-1,3-(OCH₃)₂, \blacksquare — 4-R-2-CH₃Ph-1,3-(OCH₃)₂.

Таблица 6

Инкременты метиленовых групп

n_c	Положение боковой цепи в молекуле								бензола при 150 °C [10]
	Ме-эфира алкилрезорцина при 200 °C					оксибензола при 150 °C [22]			
	2—	4—	5—	2—C ₁ —4—	5—C ₁ —2—	2—	4—	4—*	
1	76	78	94	43	65	67	78	—	112
2	40	63	73	71	21	61	86	—	89
3	54	80	80	80	81	75	85	58	94
4	84	89	100	81	82	—	—	81	104
5	86	92	100	84	81	—	—	94	—
6	90	99	101	99	82	—	—	100	—

* В цепи 1-метил-алкил.

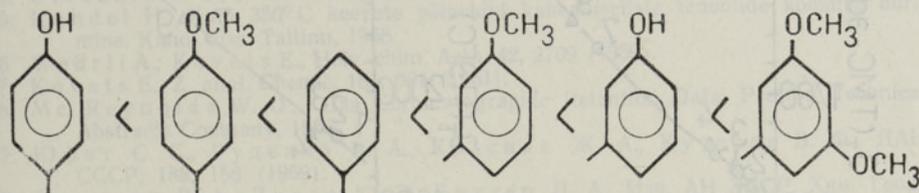
может вызвать ложное представление о повышении экранируемости бензольного ядра со стороны длинных цепей [25]. Понятно, что наибольшие отклонения от расчетных наблюдаются у первых членов гомологических рядов (табл. 6).

Можно предположить, что

$$|\pi|_{n_c} = f(\Delta E_s, \kappa_{PhX}),$$

где κ_{PhX} — электроотрицательность замещенного фенила.

Если принять в качестве меры электроотрицательности индукционную постоянную σ^* -Тафта, то замещенные фенилы составят ряд [26]:



Из рис. 4 видно, что точки для гомологических рядов 4-R-PhOCH₃ и 4-R-PhOH стоят слишком высоко, нарушая указанную закономерность.

Индексы удерживания ряда ТМС-эфиров фенолов на двух фазах приведены в табл. 7. На апиэзоне для ТМС-эфиров алкилрезорцинов характерны отрицательные значения $\delta I/\delta T$, а на полиэтиленгликольсукцинате (ПЭГС) для эфиров большинства фенолов — высокие положительные значения этой величины.

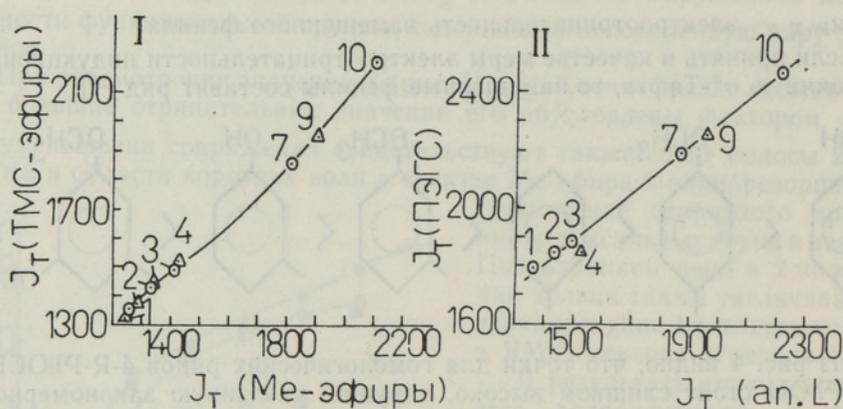
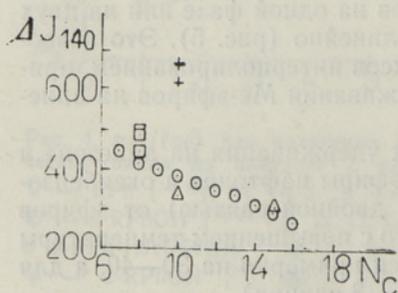
Индексы удерживания Ме- и ТМС-эфиров на одной фазе или на двух различных фазах связаны приблизительно линейно (рис. 5). Это позволяет оценить отсутствующие значения индексов интерполированием, применяя в качестве стандартной систему удерживания Ме-эфиров на апиэзоне.

Как видно из рис. 6, разница в индексах удерживания на апиэзоне и ПЭГС (ΔI) позволяет четко отличить ТМС-эфиры нафтолов и оксибензофуранов (фенолов с сопряженной с ядром двойной связью) от эфиров фенолов с бензольными ядрами. Отметим, что с повышением температуры на 10 °C значения ΔI для первых повышаются примерно на 30—40, а для вторых — на 10—20 единиц (при $n_c \geq 4$ на 5—8 единиц).

Значения I_T ТМС-эфиров фенолов

Радикал в молекуле оксибензола	Апиэзон L		ПЭГС	
	I_{140}	$10 \delta I/\delta T$	I_{140}	$10 \delta I/\delta T$
2-C ₂	1161	2,2	1606	17,3
4-C ₂	1205	2,0	1691	22,7
2,6-(C ₁) ₂	1225	3,4	1717	20,4
2,3-(CH) ₄	1543	0,7	2207	40,4
3,4-(CH) ₄	1543	0,7	2203	44,4
2,3-(C ₁) ₂ -6-ОБФ *	1558	4,3	2174	38,1
3-ОН-5-C ₁	1358	-1,8	1796	8,8
3-ОН-5-C ₂	1428	-3,7	1847	16,0
3-ОН-5-C ₃	1489	-2,2	1884	14,6
3-ОН-5-C ₇	1855	-3,1	2188	2,5
3-ОН-5-C ₁₀	2204	-7,4	2470	—
3-ОН-4-C ₆	1720	-0,5	—	—
3-ОН-2-C ₁	1326	2,6	—	—
3-ОН-2-C ₂	1381	0,7	—	—
3-ОН-2-C ₃	1441	-0,4	—	—
3-ОН-2-C ₄	1517	-0,7	1855	4,1
3-ОН-2-C ₉	1946	-0,8	2258	6,6

* Оксibenзофуран.

Рис. 5. Взаимосвязь индексов удерживания Ме- и ТМС-эфиров алкилрезорцинов на апиэзоне L (I) и ТМС-эфиров на апиэзоне L и ПЭГС (II). \odot — 5-изомеры, Δ — 2-изомеры. Цифрами указаны значения n .Рис. 6. Зависимость значения ΔI от структуры ТМС-эфира фенолов (140 °C) \odot , Δ — 5- и 2-алкилрезорцины. \square — алкилпроизводные оксибензола, + — оксинафталины, оксibenзофураны.

Выводы

1. Газохроматографическое удерживание Ме-эфиров фенолов (в основном алкилрезорцинов) описано уравнениями регрессии в зависимости от температуры и числа атомов углерода в молекуле. В основном соблюдается изокинетическое соотношение и индексы удерживания складываются аддитивно из инкрементов структурных элементов молекулы (при условии учета взаимодействия метиленовых групп с замещенным фенильным ядром).

2. Разность в значениях изотермических индексов удерживания на апиезоне и полиэтиленгликольсукцинате позволяет опознать эфиры фенолов, различающихся по числу сопряженных π -электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергаус М. С., Успехи химии, **36**, 1810 (1967).
2. Arakelyan V. G., Sakodunskii K. I. Chromatogr. Rev., **15**, 93 (1971).
3. Сахаров В. М., Ж. анал. химии, **27**, 1002 (1972).
4. Kovats K., Helv. Chim. Acta, **41**, 1915 (1958).
5. Березкин В. Г., Кругликова В. С., Изв. АН СССР. Сер. хим., **8**, 1505 (1964).
6. Березкин В. Г., Нефтехимия, **1**, 169 (1961), **2**, 845 (1962).
7. Кейко В. В., Прокопьев Б. В., Кузменко Л. П., Калинина Н. А., Гусаров А. В., Трофимов Б. А., Изв. АН СССР. Серия хим., **1969**, 755.
8. Янотовский М. И., Теоретические основы хим. технол., **4**, 455 (1970).
9. Сахаров В. М., Нефтехимия, **5**, 762 (1965).
10. Uno T, Uzo, Okuda Hideki, Chem. Abstr., **73**, 38945g, 38944t (1970); РЖХ, 1970, **21** Ж 35, **21** Ж 36.
11. Руководство по газовой хроматографии. М., 1969.
12. Король А. Н., Успехи химии, **41**, 321 (1972).
13. Харрис В., Хэгбуд Г., Газовая хроматография с программированием температуры. М., 1968.
14. Berезkin V. G., J. Chromatogr., **65**, 227 (1972).
15. Kundel H., Kuni 350° C keevate põlevkivi kahealuseliste fenoolide koostise uurimine. Kand. diss. Tallinn, 1968.
16. Wehrli A., Kovats E., Helv. chim. Acta, **42**, 2709 (1959).
17. Kovats E., Z. anal. Chemie, **181**, 351 (1961).
18. Mc. Reynolds W. O., Gas Chromatographic Retention Data, Preston Technical Abstracts Company, 1966.
19. Юфит С. С., Руденко Б. А., Красная Ж. А., Кучеров В. Ф., ДАН СССР, **188**, 156 (1969).
20. Гранжан В. А., Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **22**, 103 (1973).
21. Сахаров В. М., Ж. физ. химии, **XIII**, 210 (1968).
22. Bark L. S., Clarke K. F., J. Chromatogr., **48**, 418 (1970).
23. Mitchell P. T., Vernon F., J. Chromatogr., **65**, 487 (1972).
24. Пехк Т., Лилле Ю., Липпмаа Э., Биттер Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, 283 (1970).
25. Иванов А. Н., Гидрирование—дегидрирование углеводов в условиях реакционно-газохроматографического анализа, Канд. дисс., Таллин, 1971.
26. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, с. 150.

НИИС Институт сланцев

Поступила в редакцию
23/X 1973

O. LILLE, H. KUNDEL, N. KAIDAS, I. KÖRGE MA

FENOOLEETRITE GAASIKROMATOGRAAFILISED KARAKTERISTIKUD

Määрати 81 fenooli metüüleerite eriväljumismahud, indeksid ja nende temperatuurisõltuvus apiesoonil L ning 17 trimetüülsilüüleetri indeksid apiesoonil ja polüetüleenglükoolsuktsinaadil. Arvutati metüüleerite apiesoonis lahustumise termodünaamilised funktsioonid. Isokineetilise seose kehtivuse alusel esitati indeksid molekuli struktuurelementide inkrementide aditiivse summana ja selgitati ΔI seos fenooli struktuuriga.

U. LILLE, H. KUNDEL, N. K Aidash, I. KÖRGEMA

GAS-CHROMATOGRAPHIC PHENOL ETHERS RETENTION DATA

Specific retention volumes, indices and their temperature dependence for 81 phenol methyl ethers on Apiezon L were determined, as well as 17 trimethyl silyl ether retention indices on Apiezon and polyethylene glycol succinate. Thermodynamic functions for the solution of methyl ethers in Apiezon L were calculated. On the basis of the validity of isokinetic ratio, the total index as the additive sum of structural increments was calculated. The correlation between phenol structure and ΔI was established.

1. Бурдасов М. В. // Журнал химии, 1910 (1907)
 2. Atkinson V. G. // Journal of Chromatography, Rev. 15, 93 (1971)
 3. Gaskov B. M. // Zhurnal Khimii, 1902 (1972)
 4. Kovalev K. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 5. Bekasov B. L. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 6. Bekasov B. L. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 7. Karkov B. B. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 8. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 9. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 10. Uno T. // Journal of Chromatography, 73, 3845 (1970)
 11. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 12. Karkov B. B. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 13. Karkov B. B. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 14. Gaskov B. M. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 15. Kundel H. // Journal of Chromatography, 18, 277 (1972)
 16. Wenzel A. // Journal of Chromatography, 18, 277 (1972)
 17. Kovalev K. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 18. McRynolds W. O. // Gas Chromatography Retention Data, Prentice-Hall, 1958
 19. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 20. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 21. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 22. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 23. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 24. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 25. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)
 26. Yegorov A. A. // Vestnik Khim. Nauk, 1959 (1959)

История в развитии
 1972

U. LILLE, H. KUNDEL, N. K Aidash, I. KÖRGEMA

1. ФЕНОЛЬНЫЕ МЕТИЛЭТЕРЫ И ИХ РЕТИЕНЦИОННЫЕ ДАННЫЕ НА АПИЕЗОН L

2. Специфические объемы удерживания, индексы и их зависимость от температуры для 81 фенольных метилэфиров на Апиэзон L были определены, а также для 17 триметилсилиловых эфиров на Апиэзон L и полиэтиленгликолевом сукцинате. Термодинамические функции для раствора метилэфиров в Апиэзон L были рассчитаны. На основании валидности изокINETИЧЕСКОГО соотношения, суммарный индекс как аддитивная сумма структурных инкрементов был рассчитан. Установлена корреляция между структурой фенола и ΔI.