

77. Krull I.S.e.a. In: High Perform.Liq.Chromatogr. Principles and Methods in Biotechnology, Katz E.D. Ed. Wiley, Chichester, U.K. 1996. P. 163-232.
78. Lanuzza F.e.a.J High Perform.Liq.Chromatogr. 1996. V. 19(8). P. 444-448.
79. Mondello L.e.a.J.Microcolumn Sep. 1996, V. 8(4). P. 275-310.
80. Van der Hoff R.G.e.a. J High Perform.Liq.Chromatogr. 1997. V. 20(4). P. 222-226.
81. Senorans F.J.J.Chromatogr.Sci. 1996. V. 33(8). P. 446-450.
82. Iwahashi H., Ishii T.J.Chromatogr.A. 1997. V. 773(1+2). P. 23-31.
83. Slobodnik J.e.a.J.Chromatogr.A. 1996. V. 730(1+2). P. 353-371.
84. letter W.S.LC-GC. 1997. V. 15(6). P. 508-510, 512.
85. Chen J.G., Weber S.G.Anal.Chem. 1995. V. 67,7(19). P. 3596-3604.
86. Honda.J.Chromatogr.A. 1996. V. 720(1+2). P. 183-199.
87. Kraak J.C.Pure Appl.Chem. 1997. V. 69(1). P. 157-162.
88. Baram G.I.J.Chromatogr.A. 1996. V. 728(1+2). P. 387-399.
89. Ocvirk G.e.a.Anal.Methods Instrum. 1996. V. 2(2). P. 74-82.
90. LaCourse W.R., Dasenblock C.Anal.Chem. 1998. V. 70. P. 37R-52R.
91. Stevenson R.Internat.Lab. 1998. V. 28. № 3. P. 8A.
92. Fundamental Review Anal.Chem. V. 70. № 12. P. 1R.

*Р.В.ГОЛОВНЯ, Т.А.МИШАРИНА**

Институт биохимической физики им. Н.М.Эммануэля РАН

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Количественные термодинамические характеристики сорбции служат основой понимания процессов, происходящих в хроматографии. «Метод газовой хроматографии является, возможно, самым легким из всех существующих методов изучения термодинамики взаимодействия летучего растворенного вещества с нелетучим растворителем, и его потенциальная ценность как метода получения соответствующих количественных данных чрезвычайно велика» – отмечал основоположник газо-жидкостной хроматографии А.Дж.П.Мартин [1]. На преимущество использования величин дифференциальных мольных свободных энергий сорбции ΔG для характеристики свойств сорбата указывал Б.Каргер [2]. В результате систематического изучения термодинамических характеристик сорбции алифатических соединений разного строения установлен ряд структурно-сорбционных закономерностей, позволяющих прогнозировать хроматографическое поведение

* ©Головня Р.В., Мишарина Т.А., 1999

соединений [3-6]. Особый интерес представляет исследование закономерностей сорбции гетероциклических соединений именно потому, что метод ГЖХ по сравнению с другими методами является наиболее чувствительным к малейшему изменению структуры этих соединений, и сорбционные характеристики веществ часто служат определяющими в выборе альтернативных структур.

Гетероциклические соединения с различными заместителями играют важнейшую роль в запахе многих пищевых продуктов [7]. Возможность позиционной и структурной изомерии в замещенных гетероциклах затрудняет их идентификацию, т.к. часто масс-спектры изомеров одинаковы, или малоинформативны. Например, независимо от длины алкила, масс-спектры 2-алкил-1,3-диоксоланов практически одинаковы и имеют молекулярные ионы крайне малой интенсивности (0-2%). Самыми интенсивными являются ионы, образующиеся при отщеплении алкильного заместителя [8, 9]. Масс-спектральная идентификация изомерных замещенных тиофенов и фуранов также затруднена, т.к. масс-спектры α - и β -изомеров практически одинаковы [10-13]. Современная капиллярная хроматография позволяет разделить изомеры гетероциклических соединений и получить для них стабильные и воспроизводимые характеристики, отражающие структуру каждого вещества, однако получение экспериментальных величин индексов удерживания всех изомеров требует проведения сложных синтезов большого числа соединений – стандартов. С этой точки зрения особую важность приобретает изучение сорбционно-структурных закономерностей гетероциклических соединений, отличающихся природой гетероатомов цикла и положением заместителей.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния строения гетероциклических соединений на термодинамические характеристики их сорбции на неполярных неподвижных фазах в условиях капиллярной газожидкостной хроматографии, установление закономерностей сорбции для предсказания параметров удерживания, расширения базы данных при компьютерной идентификации компонентов сложных смесей.

Экспериментальная часть

Параметры удерживания серо- и кислородсодержащих соединений определены на хроматографе фирмы «Хьюлетт-Паккард» модель 5710А на кварцевых капиллярных колонках с неподвижными фазами SE-30 (50 м × 0,32 мм, $d_f = 0,25$ мкм) и SPB-1 (60 м × 0,32 мм, $d_f = 0,25$ мкм) в изотермических условиях при температурах 100, 110, 120 и 130°C для пятичленных гетероциклов и 120, 130, 140 и 150°C для замещенных фуранов и тиофенов. Анализ N-алкилимидазолов, пиперидинов, морфолинов и тиоморфолинов

проводили на хроматографе модели 104 фирмы «Пай-Юникам» на стеклянных капиллярных колонках с неподвижной фазой OV-101/KF (50 м × 0,3 мм, $d_f = 0,2$ мкм) в изотермических условиях при четырех температурах в интервале 90-160°C. Анализировали по 0,5 мкл растворов веществ в органическом растворителе при делении потока газа-носителя гелия 1:50. Мертвое время определяли экспериментально в условиях анализа веществ по удерживанию метана. Расчет дифференциальной мольной свободной энергии сорбции ΔG с точностью до константы при заданной температуре анализа T проводили по уравнению [14]:

$$\Delta G = -RT \ln k' \beta, \quad (1)$$

$$\text{где} \quad k' = (t_x - t_0) / t_0 - \quad (2)$$

фактор удерживания (среднее из 5-7 измерений), t_x – время удерживания вещества, t_0 – время удерживания несорбируемого газа (метана), мертвое время.

$$\beta = V_r / V_{ж}, \quad (3)$$

β - фазовое соотношение, рассчитывается из геометрических параметров хроматографической колонки, используя модель двух вставленных друг в друга цилиндров:

$$\beta = (d_c - 2d_f)^2 / 4 (d_c d_f - d_f^2), \quad (4)$$

где d_c – внутренний диаметр капиллярной колонки, d_f – толщина слоя неподвижной фазы на стенках капиллярной колонки.

В этом случае

$$V_r = 1/4 \pi L (d_c - 2d_f)^2, \quad (5)$$

$$V_{ж} = V - V_r,$$

где: $V = 1/4 \pi L d_c^2$ – объем пустого капилляра при длине колонки L .

Формулу (1) для расчета дифференциальной мольной свободной энергии сорбции [15] вещества в капиллярной колонке непосредственно использовали для определения величин ΔG при разных температурах анализа:

$$\Delta G^T = -RT \ln k' (d_c - 2d_f)^2 / 4 (d_c d_f - d_f^2), \quad (6)$$

Расчет энтропийной и энтальпийной составляющих энергии сорбции на каждой неподвижной фазе для сорбатов проводили путем решения серии

уравнений (7), для которых величины ΔG определены экспериментально при четырех температурах анализа по уравнению (6) и усредняя полученные величины ΔH и ΔS , имеем:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta H - T_1 \Delta S, & \Delta G_3 &= \Delta H - T_3 \Delta S, \\ \Delta G_2 &= \Delta H - T_2 \Delta S, & \Delta G_4 &= \Delta H - T_4 \Delta S, \end{aligned} \quad (7)$$

Результаты и их обсуждение

Величина ΔG^T является количественной характеристикой структурно-сорбционных свойств анализируемого вещества, энергии его взаимодействия с данной неподвижной фазой при заданной температуре анализа. Энтальпийная и энтропийная составляющие величины ΔG позволяют судить о теплоте сорбции молекулы и числе степеней свободы в условиях ГХ. В исследованном интервале температур выполнялась линейная зависимость $\lg k'$ от $1/T$ и величины ΔH и ΔS были практически постоянны для вещества *i*, анализируемого на той же колонке при нескольких значениях температуры. Этот метод мы применили для сравнительной оценки влияния природы гетероатомов в цикле и конформации молекулы на термодинамические характеристики сорбции алкилзамещенных соединений, у которых алкил непосредственно связан с атомом углерода или гетероатомом цикла. Изучены алкилциклогексаны, 5- и 6-членные гетероциклические соединения: диоксоланы, оксотиоланы, дитиоланы [8, 9], фураны и тиофены [10-13], пиперидины, морфолины, тиоморфолины [16, 17] и имидазолы [18].

На рис. 1 в качестве примера представлены результаты исследования 3-х гомологических рядов: алкилциклогексанов, N-алкилморфолинов и тиоморфолинов [16,17]. Графически отражена зависимость дифференциальной мольной свободной энергии сорбции ΔG от длины алкильного заместителя *m* при 110°C для алкилциклогексанов (1), у которых алкил непосредственно связан с углеродным атомом цикла, N-алкилморфолинов (2) и N-алкилтиоморфолинов (3). Все эти соединения имеют конформацию кресла, однако в циклогексане все связи одинаковы (1,54 Å), у морфолина две связи C-O и две C-N укорочены и составляют 1,43 и 1,47 Å, соответственно. Тиоморфолиновое кресло имеет две длинные связи C-S, равные 1,82 Å, и две C-N связи по 1,47 Å. Как видно из рисунка, только первый гомолог в ряду алкилциклогексанов – метилциклогексан – незначительно отклоняется от линейной зависимости, причем его энергия сорбции меньше, чем следует

из линейной зависимости увеличения ΔG с ростом массы гомолога. У двух рядов гетероциклов от линейной зависимости отклоняются метил- и этилгомологи, непосредственно связанные с атомом азота и, в отличие от метилциклогексана, они имеют большую энергию сорбции, чем предсказано из линейной зависимости других гомологов. Интересно, что наличие наряду с атомом азота в цикле объемного второго гетероатома серы увеличивает отклонение от линейности в сторону больших энергий сорбции. Таким образом, наличие гетероатомов в шестичленных циклах и замена С-алкил связи на N-алкил приводит к увеличению энергии дисперсионного взаимодействия гетероциклических соединений с неподвижной фазой по сравнению с алкилциклогексанами. Вероятно, не только распределение электронной плотности в цикле с гетероатомами, но и конформационные различия в строении колец оказывают влияние на энергию взаимодействия циклоалканов и гетероциклов с неподвижной фазой.

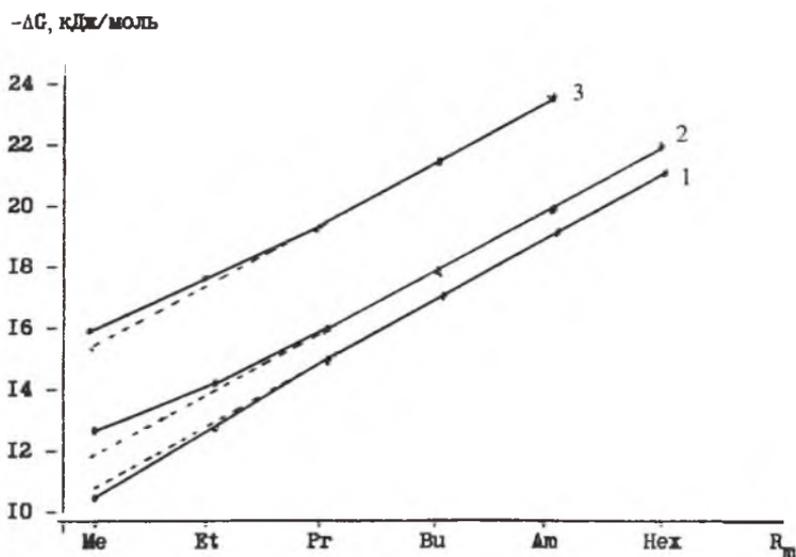


Рис. 1. Изменение величин ΔG гомологов алкилциклогексанов (1), N-алканов (2) и N-алкилтиоморфолинов (3) при 110°C

**Термодинамические характеристики сорбции гомологов
алкилзамещенных циклических соединений (OV-101) [17]**

Алкил в цикле	$\Delta G(\text{Алк}), 110^\circ\text{C}$ кДж/моль	$\Delta H(\text{Алк})$ кДж/моль	$\Delta S(\text{Алк}),$ Дж/(моль К)	% TΔS от ΔH
н-Алкилциклогексаны				
Метил-	11,33	28,33	44,30	59,7
Этил-	13,45	32,63	49,85	58,6
Пропил-	15,30	36,48	55,10	57,8
Бутил-	17,19	40,50	60,60	57,3
Пентил-	19,10	44,39	65,75	56,8
Гексил-	21,01	48,52	71,50	56,8
Н-н-Алкилпиперидины				
Метил-	12,09	29,50	45,50	58,9
Этил-	13,70	32,76	49,80	58,4
Пропил-	15,27	35,95	54,05	57,6
Бутил-	17,12	39,68	58,95	56,9
Пентил-	18,99	43,55	64,20	56,5
Гексил-	20,87	47,26	69,00	55,9
Н-н-Алкилморфолины				
Метил-	12,40	30,46	47,05	59,0
Этил-	14,16	34,41	52,80	58,7
Пропил-	15,81	37,78	57,30	57,9
Бутил-	17,68	41,65	62,60	57,4
Пентил-	19,58	45,72	68,15	57,0
Гексил-	21,48	48,80	71,25	55,9
Н-н-Алкилтиоморфолины				
Метил-	15,84	34,44	48,45	53,7
Этил-	17,48	37,35	51,70	53,0
Пропил-	19,05	40,59	56,05	53,0
Бутил-	20,89	44,45	61,30	52,8
Пентил-	22,75	48,14	66,05	52,5

*) Точность определения ΔG составляет 0,04 кДж/моль

Мы сопоставили величины энтальпийной ΔH и энтропийной составляющей $T\Delta S$ у гомологов алкилциклогексана и N-алкилгетероциклов. В качестве примера в табл. 1 приведены рассчитанные величины для 4 рядов. В последней колонке рассчитан % вклада энтропийной составляющей от величины теплоты сорбции. Как видно из данных табл. 1, энтропийный

вклад может составить около 60%. За счет этого вклада резко уменьшается свободная энергия сорбции ΔG .

Таблица 2

Влияние природы гетероатомов на термодинамические характеристики сорбции N-метилзамещенных гетероциклов [17]

Сравниваемые соединения	δH , кДж/моль	$-\delta S$, Дж/(моль К)
N-Метилпиперидин – метилциклогексан	1,17	1,20
N-Метилморфолин – метилциклогексан	2,13	2,75
N-Метилтиоморфолин – метилциклогексан	6,11	4,15
N-Метилморфолин -N-метилпиперидин	0,96	1,55
N-Метилтиоморфолин – N-метилпиперидин	4,94	2,95
N-Метилтиоморфолин – N-метилморфолин	3,98	1,40

Влияние природы гетероатомов на термодинамические характеристики сорбции можно оценить при сопоставлении метилзамещенных гетероциклических соединений. Как видно из табл. 2, при введении в циклогексано-вый цикл атома азота и замене С-Ме связи на N-Ме в пиперидине энтальпия увеличивается на 1,4 кДж/моль и энтропия на 1,20 э.е. Если ввести в кольцо 2-й гетероатом О, то энтальпия увеличивается на 2,13 кДж/моль. Влияние природы второго гетероатома четко проявляется, хотя молекулярная масса морфолинового кольца увеличилась всего на 2 единицы по сравнению с пиперидином. Особенно значительно возрастает энтальпия у метилтиоморфолина, в 3 раза по сравнению с метилморфолином, и в 2 раза увеличивается энтропия. Можно рассчитать энергетические вклады одного гетероатома (О или S), сравнивая метилзамещенные производные пиперидина и морфолина. Как видно из табл. 2, максимальный вклад в δH вносит введение атома серы, минимальный – атома кислорода, величины вкладов различаются в 5 раз, хотя молекулярная масса S отличается от О только в 2 раза. Таким образом, именно природа гетероатома и, возможно, различия в конформации цикла увеличивают энергию дисперсионного взаимодействия с неподвижной фазой. Это дает возможность предсказать индексы удерживания веществ-аналогов, отличающихся только природой гетероатома в цикле.

Мы исследовали ГХ поведение гомологических рядов 2-алкилзамещенных пятичленных гетероциклических соединений, содержащих по два гетероатома в цикле на примере гомологических рядов 2-алкил-1,3-диоксоланов, оксатиоланов и дитиоланов [8,9]. На рис. 2 представлены графики изменения величин ΔG для 3-х гомологических рядов, причем алкильный заместитель

связан с кольцом через атом углерода. Все члены ряда, включая метилзамещенные гомологи, подчиняются линейной зависимости, максимальные величины ΔG наблюдаются у 2-алкил-1,3-дителиолонов, минимальные у 2-алкил-1,3-диоксоланов. Интересно, что энтропийные вклады ΔS составляют у метилзамещенных оксотиолонов – 60 % от величины ΔH , а у дителиолонов только 24 % .

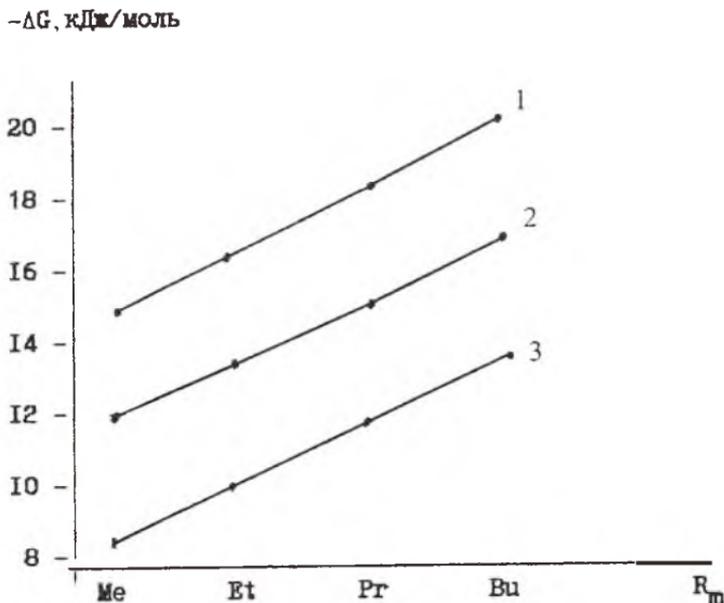


Рис. 2. Изменение дифференциальной мольной свободной энергии сорбции у *n*-алкилзамещенных пятичленных серо- и кислородсодержащих гетероциклов при 130°C: 1,3-дителиолоны (1), 1,3-оксителиолоны (2) и 1,3-диоксоланы (3)

Влияние природы гетероатомов у пятичленных гетероциклов на термодинамические характеристики сорбции прослеживается при сопоставлении алкилзамещенных соединений. В табл. 3 приведены данные по расчету величин $\delta\Delta G$, $\delta\Delta H$ и $\delta\Delta S$, приходящиеся на алкильный заместитель [13]. Из представленных данных следует, что вклад CH_3 -группы в энергию сорбции метилзамещенных диоксолана, оксителиолона и дителиолона аномально мал и составляет -0,75-0,35 кДж/моль, тогда как в углеводородах этот вклад равен -1,8 кДж/моль. Причина, по-видимому, в особенностях энтальпийной и эн-

тропийной составляющих величины $\Delta G(\text{CH}_3)$, приходящейся на CH_3 -группу. В диоксолане $\delta\Delta H(\text{CH}_3)$ в 6 раз больше, чем у метилдитиолана, а разница в энтропии $\delta\Delta S(\text{CH}_3)$ в 46 раз больше, чем у метилдитиолана. По-видимому, введение метильной группы в диоксолан приводит к существенному изменению конформационной подвижности молекулы. Минимальный вклад в энергию дисперсионного взаимодействия с неподвижной фазой вносит CH_3 -группа, находящаяся в α -положении к двум гетероатомам серы. Это составляет в единицах индекса $\delta I(\text{CH}_3) = 18$, тогда как у метилдиоксолана величина $\delta I(\text{CH}_3) = 38$ е.и., а для циклопентана, который не содержит гетероатомов, $\delta I(\text{CH}_3) = 63$ е.и. Таким образом, четко прослеживается взаимное влияние природы гетероатома на энергию дисперсионного взаимодействия алкильного заместителя, находящегося α -положении к гетероатому в пятичленных гетероциклах.

Таблица 3

Вклады алкильных заместителей в общую, энтальпийную и энтропийную составляющие энергии сорбции 1,3-диоксоланов, 1,3-оксатиоланов и 1,3-дитиоланов (SE-30) [13]

2-Алkil в цикле	$-\Delta G(\text{Alk}), 130^\circ\text{C}$ кДж/моль	$-\Delta H(\text{Alk})$ кДж/моль	$-\Delta S(\text{Alk})$ Дж/(моль·град)	% ΔS от ΔH
4-Метил-2-алкил-1,3-диоксоланы				
-Метил	0,73	2,58	4,6	71,7
-Этил	2,79	8,14	13,3	65,8
-Пропил	4,69	12,89	20,4	63,8
-Бутил	6,50	16,66	25,2	61,0
2-Алkil-1,3-оксатиоланы				
-Метил	0,65	1,58	2,3	58,8
-Этил	2,51	5,50	7,5	55,2
-Пропил	4,28	9,44	12,8	54,7
-Бутил	6,10	13,23	17,7	53,9
2-Алkil-1,3-дитиоланы				
-Метил	0,37	0,50	0,3	24,0
-Этил	2,14	4,48	5,8	52,2
-Пропил	3,83	8,79	12,3	56,4
-Бутил	5,59	12,04	16,0	53,4
4-Метил-2-алкил-1,3-дитиоланы				
-Метил	0,35	0,39	0,1	10,3
-Этил	1,64	4,38	6,8	62,6
-Пропил	3,74	8,62	12,1	56,6
-Бутил	5,59	12,69	17,6	55,9

$-\Delta G$, кДж/моль

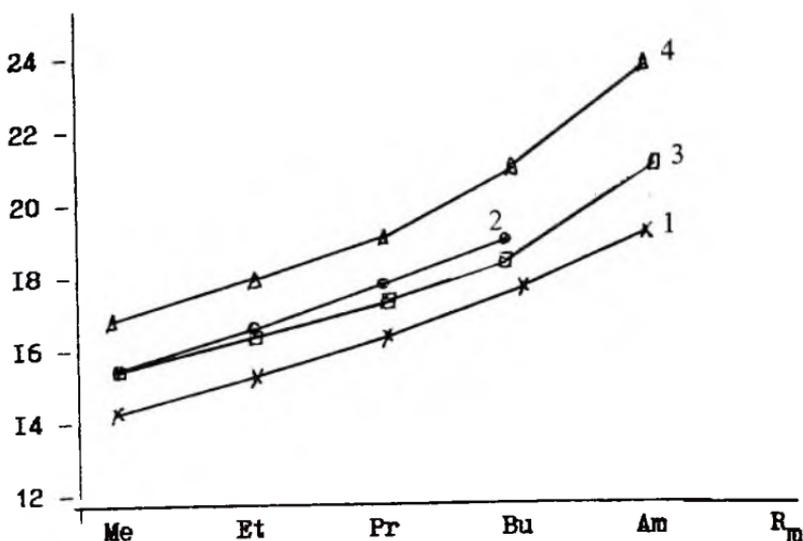


Рис. 3. Значения ΔG сорбции N-алкилимидазолов в отсутствие Me-группы в цикле (1) и при замещении в положения 2 (2), 4 (3) и 5 (4)

Мы исследовали также ароматические пятичленные гетероциклические соединения. Расчет величин ΔG для позиционных изомеров метилзамещенных имидазолов показал отсутствие равнозначности вкладов, приходящихся на метильную группу в положениях 2 и 5 имидазольного цикла, причем это никак не связано со стерическими препятствиями. На рис. 2 представлены зависимости энергии сорбции N-алкилимидазолов и метил-N-алкилимидазолов с метильной группой в разном положении кольца от длины N-алкила [18]. Как видно из рис. 3, все алкилзамещенные имидазолы с метильной группой в положении 5 имеют энергию сорбции больше, чем замещенные в положениях 2 и 4. Таким образом, мы наблюдаем неравнозначность вклада у двух метильных групп, введенных в α - и α'' -положения по отношению к атому N в ароматическом цикле. Неравнозначность вкладов свидетельствует о несимметричном распределении электронной плотности в цикле.

Исследования ГХ поведения замещенных фуранов и тиофенов [10-12] показали, что энергетический вклад не только метильной группы, но и других функциональных групп в позиционных изомерах не одинаков. Это не-

обходимо учитывать при априорных расчетах параметров удерживания. В табл. 4 представлены энергетические вклады ΔG метильной, сульфидной, альдегидной (формильной) и ацетильной групп, находящихся в разных положениях фуранового и тиофенового колец.

Таблица 4

Вклады различных заместителей в величины индексов удерживания и дифференциальной мольной свободной энергии сорбции замещенных фуранов, тиофенов, бензолов на неполярной неподвижной фазе OV-101 [10-13]

Соединения	Заместитель, его положение	δI , е.и.	$-\delta(\Delta G)$, кДж/моль
Фураны			
2-Метил	α -CH ₃	93	1,77
3-Метил	β -CH ₃	112	2,13
2,5-Диметил	α -CH ₃ (α' CH ₃)	102	1,94
2-Метил-5-формил	α -CH ₃ (α' CHO)	130	2,44
3-Метил-2-формил	β -CH ₃ (α -CHO)	128	2,41
2-Метил-5-ацетил	α -CH ₃ (α -COCH ₃)	123	2,31
2-Формил	α -CHO	306	5,75
2-Метил-5-формил	α -CHO(α' -CH ₃)	341	6,41
2-Ацетил	α -COCH ₃	387	7,27
2-Метил-5-ацетил	α -COCH ₃ (α' -CH ₃)	415	7,80
2-Формил-5-ацетил	α -CHO(α' -COCH ₃)	232	4,45
2-Формил-5-ацетил	α -COCH ₃ (α' -CHO)	313	5,86
2-CH ₂ SH	α -CH ₂ SH	398	7,48
2-CH ₂ SCH ₃	α -CH ₂ SCH ₃	484	9,09
Тиофены			
2-Метил	α -CH ₃	102	1,95
3-Метил	β -CH ₃	107	2,02
2,5-Диметил	α -CH ₃ (α' CH ₃)	93	1,78
2-Метил-5-формил	α -CH ₃ (α' CHO)	114	2,14
3-Метил-2-формил	β -CH ₃ (α -CHO)	117	2,20
2-Формил	α -CHO	305	5,73
3-Формил	β -CHO	292	5,48

2-Метил-5-формил	α -CHO(α' -CH ₃)	318	5,96
3-Метил-2-формил	α -CHO(β -CH ₃)	315	5,91
2-Ацетил	α -COCH ₃	392	7,34
3-Ацетил	β -COCH ₃	384	7,20
2-SH	α -SH	262	4,91
2-SCH ₃	α -SCH ₃	356	6,68
3-SH	β -SH	282	5,30
3-SCH ₃	β -SCH ₃	387	7,27
Толуол	CH ₃	105	2,00
Бензальдегид	CHO	285	5,37
Ацетофенон	COCH ₃	386	7,25
Ацетилпиразин	COCH ₃	283	5,32

Как видно из табл. 4, β -метилтиофен и β -метилфуран удерживаются дольше, чем α -изомеры, причем вклад CH₃ группы в индекс удерживания 3-метилтиофена равен таковому в метилбензоле. Кислород оказывает большее влияние на сорбционный вклад CH₃ группы, чем сера, т.к. разница в индексах удерживания α - и β -метилфуранов больше, чем между такими же изомерами тиофена.

В противоположность фуранам и тиофенам с метильными, меркапто- и сульфидными заместителями, α -формил- и α -ацетилтиофены удерживаются больше, чем β -замещенные изомеры. Это отличает формил- и ацетилзамещенные тиофены от других гетероциклов, например ацетилпиразина, в котором вклад ацетильной группы почти на 100 е.и. меньше.

Таким образом, мы имеем два типа α -эффектов для карбонилсодержащих заместителей, зависящих от природы гетероатома: неаддитивное уменьшение вкладов α -групп в азотсодержащих циклах, назовем его «отрицательным» α -эффектом, и увеличение вклада той же α -группы в серосодержащих и кислородсодержащих тиофенах и фуранах – «положительный» α -эффект. При перемещении формильного и ацетильного заместителей в β -положение тиофена и фурана величины $\delta\Delta G$ заместителей становятся равными таковым в бензальдегиде и ацетофеноне (см. табл. 4). Это позволяет рассматривать заместители в более удаленном β -положении тиофена и фурана как изолированные, не испытывающие влияния природы гетероатома. Взаимное влияние гетероатомов и α -заместителей приводит к перераспределению электронной плотности между ними и увеличению дисперсионного взаимодействия заместителя с неполярной неподвижной фазой. Об этом свидетельствует сопоставление ИК спектров α - и β -формилтиофенов и

α - и β -ацетилтиофенов, которые были получены нами в газовой фазе методом ГХ-ИК Фурье спектроскопии [12, 13]. Отмечены сдвиги характеристичных полос поглощения тиофенового кольца и карбонильных групп для α -замещенных изомеров.

Введение второй метильной группы в α' -положение фурана или тиофена приводит к неаддитивному увеличению индексов удерживания – на 102 е.и. и 96 е.и., соответственно на неполярных неподвижных фазах. Если метилфуран или метилтиофен имеет в качестве второго заместителя не метильную, а формильную или ацетильную группу, то энергия сорбции возрастает также неаддитивно, причем в фуранах этот эффект значительнее. Так, $\delta I(\text{CH}_3)$ в 2-метил-5-формилтиофене на 12 е.и. больше, чем в 2-метилтиофене. В 2-метил-5-формилфуране вклад CH_3 группы на 35 е.и. больше, чем в 2-метилфуране. Аналогично поведение заместителей в 2-метил-5-ацетилфуране и 2-метил-5-ацетилтиофене. Этот необычный эффект противоречит общепринятому представлению об уменьшении удерживания замещенных соединений за счет «экранирования» гетероатомов заместителями в α - и α' -положениях.

Таким образом, во всех ароматических и гетероциклических соединениях заместители оказывают влияние на сорбционные характеристики молекулы в целом. При расчете индексов удерживания замещенных гетероциклических соединений необходимо учитывать не только структуру заместителя, но и его положение в цикле, природу гетероатомов в цикле, наличие и положение других заместителей. Исследование термодинамических характеристик сорбции гетероциклических соединений на неполярных неподвижных фазах позволяет получить информацию об особенностях сорбционно-структурного взаимодействия веществ с неподвижной фазой и об их энергии вандерваальсовых взаимодействий. Полученные величины вкладов различных заместителей, приведенные в табл. 1-4, позволяют проводить априорный расчет индексов удерживания с точностью +2 е.и. для замещенных гетероциклических соединений, используя неравнозначность вкладов одинаковых групп, и использовать расчетные величины в банке данных для ЭВМ идентификации. Эффективность и достоверность идентификации ряда гетероциклических веществ методом газо-жидкостной хроматографии на основе сорбционно-структурных характеристик подтверждена серией исследований компонентов запаха пищевых продуктов [13]. Выполненные нами исследования свидетельствуют об особой чувствительности газо-жидкостной хроматографии к структуре молекулы и к ее геометрии.

Библиографический список

1. Martin A.J.P. *Analyst*. 1956. V. 81. P. 52.
2. Karger B.L. *Anal.Chem.* 1967. V. 39. № 8. P. 24A-49A.

3. Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J. J. Chromatogr. 1990. V. 518. P. 329.
4. Poole C.F., Poole S.K. Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 377.
5. Головня Р.В., Григорьева Д.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1987. № 3. С. 596.
6. Головня Р.В., Мишарина Т.А. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 7. С. 1390.
7. Maarse H., Visscher C.A. Volatile compounds in foods. Qualitative and Quantitative Data. 1989. Institute CIVO-TNO. Zeist.
8. Мишарина Т.А., Головня Р.В., Яковлева В.Н. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 2. С. 304.
9. Мишарина Т.А., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 4. С. 395.
10. Мишарина Т.А., Аэров А.Ф., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 535.
11. Golovnyia R.V., Misharina T.A., Beletskiy I.V. Chromatographia. 1992. V. 34. № 9/10. P. 497.
12. Мишарина Т.А., Белецкий И.В., Головня Р.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 1. С. 70.
13. Мишарина Т.А. Закономерности сорбции серо- и кислородсодержащих соединений в хроматографии и их применение для идентификации летучих органических веществ: Докт. дис. М., 1995.
14. Ettore L.S. Chromatographia. 1993. V. 33. № 1. P. 73.
15. Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № . С. 1218.
16. Теренина М.Б., Журавлева И.Л., Головня Р.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 11. С. 2228.
17. Головня Р.В., Журавлева И.Л., Кузьменко Т.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 2030.
18. Журавлева И.Л., Крикунова Н.И., Головня Р.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 309.

*Р.В.ГОЛОВНЯ, Т.Е.КУЗЬМЕНКО, Н.И.КРИКУНОВА**
Институт биохимической физики им. Н.М.Эммануэля РАН

ГХ-ИНДИКАТОР САМОАССОЦИАЦИИ В ЧИСТОЙ ЖИДКОСТИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ранее мы предложили хроматографический индикатор $\delta T_{\text{в.р}}$ для оценки способности вещества к самоассоциации в чистой жидкости [1] и показали на примере таких незамещенных гетероциклических соединений, как пиррол, пиразол, имидазол, 1,2,4-триазол, изоксазол, оксазол, пиразин, пиримидин, пиридазин, что индикатор коррелирует с прочностью ассоциата.

* © Головня Р.В., Кузьменко Т.Е., Крикунова Н.И., 1999