

УДК 543.544.45

**ЭФФЕКТ АЛЬТЕРИРОВАНИЯ В ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ**

© 1992 г. *Вигдергауз М.С., Петрова Е.И.*

Рассмотрен эффект альтернирования величин хроматографического удерживания как в гомологических рядах сорбатов и неподвижных фаз (четно-нечетный эффект), так и в других сериях, образующихся при последовательном при соединении одинаковых функциональных групп к повторяющимся фрагментам алифатической молекулы или циклу, а также при перемещении функциональных групп или алкильных радикалов вдоль цепи или цикла. Особое внимание уделяется проявлению этого эффекта при использовании жидкокристаллических неподвижных фаз. Показано, что различие содержания одних и тех же веществ в природных объектах может быть в определенной степени обусловлено альтернированием сорбционных характеристик.

Библиография – 70 ссылок.

Оглавление

I. Альтернирование физико-химических характеристик гомологов	2172
II. Альтернирование величин газохроматографического удерживания в гомологических рядах сорбатов (четно-нечетный эффект).....	2173
III. Четно-нечетный эффект в удерживании сорбатов гомологическими рядами неподвижных фаз	2178
IV. Четно-нечетный эффект в жидкостной хроматографии	2179
V. Другие виды альтернирования величин удерживания	2180

I. АЛЬТЕРИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОЛОГОВ

При изучении закономерностей изменения физико-химических свойств веществ – членов гомологических рядов привлекает внимание роль структурного фактора, обусловленного особенностями конфигурации молекул с четным и нечетным числом атомов углерода [1]. Влияние это проявляется таким образом, что зависимость между физико-химическими характеристиками и числом атомов углерода z выражается зигзагообразной кривой, т.е. наблюдается чередование (альтернирование) изучаемых величин в зависимости от четности z .

Впервые влияние четности z было выявлено при исследовании закономерностей изменения температур плавления в гомологическом ряду *n*-парафинов [2, 3]. Связь температуры плавления с числом z оказалась различной для четных и нечетных гомологов. Аналогичный эффект был затем обнаружен и для ряда жирных кислот [4]. Авторы исследования [5] приводят данные о наличии эффекта альтернирования в изменении температур плавления и растворимости дикарбоновых кислот. Значения температур плавления и растворимость членов ряда с нечетным z больше, чем у четных гомологов.

Для жидких кристаллов эффект альтернирования проявляется не только в отношении температур плавления, но и температур других фазовых переходов: смектик–нематик, нематик–изотропная жидкость [6–11]. Кроме того, в работе [11] указывается на то, что в нематической фазе для ориентированных магнитным полем

образцов N-(4-алкоксибензилиден)-4'-толуидинов обнаружен четно-нечетный эффект в температурной зависимости параметров ориентационного порядка.

Анализ литературных данных [4, 12–15], а также результатов собственных экспериментов позволил авторам работ [16, 17] изучить закономерности влияния четности z на величины дипольных моментов, рефракции, теплоты кристаллизации, показателей преломления, высоты кристаллической ячейки жирных кислот, их метиловых эфиров, диметиловых эфиров дикарбоновых кислот. Позже в работе [18] на основе литературных данных [12, 19–22] было показано, что довольно четко выраженное альтернирование таких характеристик, как температура плавления, плотность, показатель преломления, дипольный момент и даже температура кипения наблюдается для гомологических рядов алкиламинов, алкилбензолов, кетонов, эфиров карбоновых кислот.

Одним из возможных факторов, обуславливающих альтернирование физических свойств веществ (таких, как температура или теплота плавления), является, по-видимому, характер и прочность упаковки молекул в кристалле [23]. Прочность упаковки молекул в кристалле в свою очередь зависит от их геометрии. Например, рентгенограммы показывают, что зигзагообразные цепочки молекул предельных неразветвленных углеводородов в кристалле выстраиваются параллельно друг другу, при этом «выпуклые» части одной цепочки входят во «впадины» другой. Физические свойства этих веществ зависят от четности числа атомов углерода, поскольку от симметрии отдельных молекул зависит способ наложения одного слоя молекул в кристалле на другой. Молекулы с нечетным z имеют плоскость симметрии, которая проходит через центральный атом углерода, а концевые метильные группы направлены в одну сторону относительно оси молекулы. Цепочка с четным числом атомов углерода теряет плоскость симметрии, но зато приобретает так называемый центр инверсии, который расположен между двумя средними атомами углерода. Концевые метильные группы у таких молекул направлены в разные стороны относительно оси. Этим разным расположением метильных групп и определяется разная упаковка слоев молекул.

При образовании кристалла углеводороды с четным z располагаются таким образом, что уже следующий их слой полностью повторяет (с небольшим смещением вбок) предыдущий, в кристаллах же, образованных углеводородами с нечетным z , одинаковые по расположению молекул слои находятся через один.

Удлинение цепи сводит на нет преимущество одного типа упаковки перед другим и четно-нечетный эффект для углеводородов постепенно уменьшается, а при достаточно большом числе атомов углерода и вовсе исчезает.

Примерно те же рассуждения применимы и для объяснения четно-нечетного эффекта у карбоновых и дикарбоновых кислот.

II. АЛЬТЕРНИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИН ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ СОРБАТОВ (ЧЕТНО-НЕЧЕТНЫЙ ЭФФЕКТ)

Возможность проявления эффекта альтернирования в изменении температур фазовых переходов в жидких кристаллах связана, очевидно, со структурной упорядоченностью их в твердом и жидком состояниях. Поскольку хроматографические характеристики также связаны с фазовыми переходами, естественно предположить, что эффект альтернирования может проявиться и в закономерностях их изменения. Вероятность этого возрастает в случае, если структура жидкой фазы является довольно жесткой. Ковач в своей первой работе [24] определял индекс удерживания путем логарифмической интерполяции на основе логарифмов удерживаемых объемов *n*-парафинов четного ряда, но поскольку эффект альтернирования не был обнаружен, это впоследствии было признано излишним, и интерполяция стала проводиться на основе характеристик удерживания соседних *n*-парафинов.

В ходе дальнейшего развития хроматографии, когда в практику исследований ввели колонки высокой эффективности (это значительно повысило чувствительность определения характеристик удерживания), установлено, что зависимость между величи-

нами удерживания и числом атомов углерода в молекулах сорбатов для гомологического ряда, которая раньше постулировалась как линейная, часто имеет отклонения от линейности [25–29]. Эти отклонения могут быть вызваны либо аномалиями в свойствах сорбатов, либо соответствующими сорбционными свойствами неподвижных фаз. Детальное изучение этого вопроса позволило заключить, что отклонения от линейности в первую очередь связаны с особенностями молекулярной структуры первых членов гомологических рядов, они обусловлены также непостоянством инкремента повторяющегося фрагмента молекулы. Особенно явно эти отклонения проявляются при использовании полярных сорбатов и(или) полярных неподвижных фаз.

Кроме того, авторами работы [29] показано, что для различных неподвижных фаз разность (отношение) величин удерживания в рядах *n*-алкилбензолов и *n*-алкилциклогексанов является минимальной для пар *n*-пропилзамещенный/этилзамещенный (аналогичная закономерность найдена для таких физико-химических свойств, как диэлектрическая проницаемость и поверхностное натяжение). Сояком с соавт. [30] установлено, что пара *n*-пропилбензол/этилбензол имеет минимальную величину инкремента индекса удерживания также на колонке со скваланом. Позже этот эффект был назван «пропильным» [31].

Впервые значение четности *z* как фактора, влияющего на удерживание гомологов, выявлено в работе [32] на примере исследования системы *n*-парафины–полиэтиленгликоль. Эксперимент, проведенный на капиллярной колонке высокой эффективности, показал, что зависимость между удерживанием и числом *z* представляет собой ломаную линию, т.е. происходит альтернирование величин хроматографического удерживания при переходе от четного к нечетному члену гомологического ряда. Таким образом, строго говоря, эта зависимость должна изображаться в виде двух кривых, одна из которых отвечает четным, а другая – нечетным значениям *z*. Одновременно два «аномальных» эффекта – «пропильный» и четно-нечетный – можно обнаружить при рассмотрении данных по удерживанию алкилбензолов на сквалане, трибутиловом эфире ацетиллимонной кислоты и 1,2,3-*трист*-(β-цианэтокси)пропане [33–36].

В работе [37] показано, что зависимость между хроматографическим удерживанием и числом атомов углерода в молекуле *z* с учетом альтернирования может описываться уравнением:

$$\lg t'_{R_z} = a_t + b_t z + c_t z^2 + d_t z^3 + D_t \varphi_z. \quad (1)$$

где t'_{R_z} – приведенное время удерживания члена гомологического ряда с числом атомов углерода в молекуле *z*; a_t , b_t , c_t , D_t – константы; $\varphi = +1$ для четных и $\varphi = -1$ для нечетных *z*.

В связи с тем, что эффект альтернирования является довольно тонким, его можно обнаружить, если рассматривать не времена удерживания, а отношение приведенных времен удерживания

$$\sigma_\Gamma = t'_{R_z} / t'_{R_{z-1}}$$

или разность индексов удерживания ΔI соседних гомологов. При изучении закономерностей изменения характеристик удерживания с изменением *z* для веществ, относящихся к разным гомологическим рядам, следует рассматривать отношение приведенных времен удерживания или разность индексов удерживания веществ, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле, но относящихся к разным гомологическим рядам. Величина σ_Γ связана с разностью свободных мольных энергий испарения из неподвижной фазы $\delta(\Delta G^\circ)_z$ двух гомологов с числом атомов углерода в молекулах *z* и *z* – 1 уравнением

$$\delta(\Delta G^\circ)_z = RT \ln \sigma_\Gamma, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура колонки.

Таким образом, вклад четности числа атомов углерода в удерживание можно выразить в энергетических единицах.

На графике расстояние между линиями, относящимися к сериям гомологов с четным и нечетным z , характеризуется критерием альтернирования A_z [16, 17, 37]:

$$A_z = \lg \sigma_{\Gamma_{z+1}} - \lg \sigma_{\Gamma_z} = \lg t'_{R_{z+1}} + \lg t'_{R_{z-1}} - 2 \lg t'_{R_z}, \quad (3)$$

где σ_{Γ_z} и $\sigma_{\Gamma_{z+1}}$ относятся к гомологам с числом атомов углерода z , $z-1$ и $z+1$, z соответственно. Знак A_z зависит от четности z и изменяется при переходе к каждому следующему гомологу.

Влияние четности z на удерживание n -алканов, 1-бромалканов и 2-алканонов неподвижной фазой умеренной полярности – триэтиленгликольдибутиратом – удалось выявить при использовании высокоеффективной капиллярной колонки [37]. Исследование проводилось при температурах 40 и 80°C. Показано, что эффект альтернирования увеличивается в ряду: n -алканы < 1-бромалканы < 2-алканоны. Это наглядно демонстрирует графическая зависимость $\sigma(\Delta G^\circ)_z = f(z)$. Четко выраженный зигзагообразный характер этой зависимости для 2-алканонов исчезает при переходе к 1-бромалканам и затем к n -алканам. Зависимость $\sigma(\Delta G^\circ)_z = f(z)$ для n -алканов изображается почти прямой линией. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о том, что температурный эффект в данном случае мало заметен, влияние температуры проявляется лишь в смещении точек на графике, а форма кривой зависимости характеристик хроматографического удерживания от z не меняется. Интересно также, что 1-бромалканам с четным z соответствует меньшее значение $\sigma(\Delta G^\circ)_z$, чем с нечетным, т.е. наблюдается обратная закономерность в изменении этих величин по сравнению с n -алканами. Такой эффект может быть объяснен ролью атома брома в положении 1, который делает углеводородную цепь длиннее, т.е. число «цепеобразующих» атомов в 1-бромалканах с числом атомов углерода z следует считать равным $z + 1$.

На рис. 1 графически представлено влияние четности числа атомов углерода в молекуле на некоторые свойства n -алканов [37]. Общее искривление зависимости величин удерживания от z , как видно из рис. 1, обусловлено закономерностью изменения величин давления насыщенного пара сорбатов (кривая 1). Влияние четности z на удерживание n -алканов (кривые 2, 3) проявляется больше в случае использования в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликоля 400, чем при использовании триэтиленгликольдибутирата, это – следствие более жесткой молекулярной структуры первой из неподвижных фаз. Сходный характер кривых 3 и 4 доказывает близкую связь между величинами удерживания и молекулярной структурой рассматриваемых соединений.

В работе [38] исследовано влияние четности z на инкремент функциональной группы в молекулах соединений различных гомологических рядов. В качестве сорбатов были выбраны n -алканы, бромалканы, альдегиды, кетоны. Исследование проводилось на капиллярной колонке с триэтиленгликольдибутиратом в качестве неподвижной фазы. Характеристикой удерживания служил частный коэффициент Генри (коэффициент емкости) $\Gamma' = t'_R/t_0$, где t_0 – время удерживания несорбирующегося вещества. Зависимость величины $\lg \Gamma'$ от z имеет вид ломаной линии и может быть описана уравнением, аналогичным уравнению (1).

Расчет инкрементов удерживания по данным работы [39] показывает, что для гомологических рядов метиловых и хлорметиловых эфиров хлоркарбоновых кислот n -C₅–C₁₂ на капиллярных колонках с неподвижными фазами SE-30 и карбовакс 20M также наблюдается альтернирование величин ΔI .

Эффект альтернирования в хроматографическом удерживании n -алканов (C₆–C₁₁) проявляется также на насадочных колонках с трифтторпропилметилсиликоном СКТФТ-

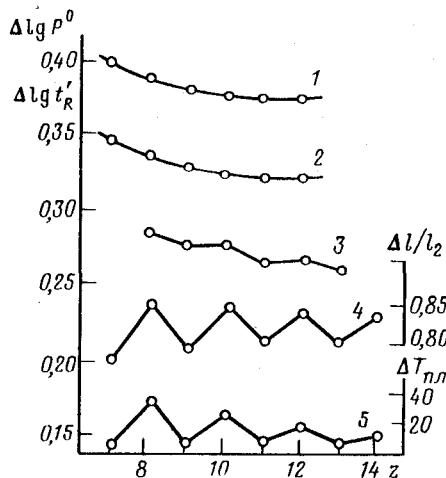


Рис. 1. Зависимости некоторых свойств *n*-алканов от числа атомов углерода в молекуле [37]

1 – гомологической разности логарифма давления насыщенного пара $\Delta \lg P^\circ$ при 80°C ; 2, 3 – гомологической разности логарифмов приведенных времен удерживания при 80°C на колонках с триэтиленгликольдибутиратом (2) и полиэтиленгликолем 400 (3); 4 – величин $\Delta l/l_2$, где Δl – разность расстояний между крайними атомами углерода в молекуле для соседних гомологов, l_2 – длина С–С-связи; 5 – гомологической разности температур плавления $\Delta T_{\text{пл}}$

100 и пентафениловым эфиром [40]. Зависимость $\sigma_\Gamma = f(t)$ имеет зигзагообразный характер. При этом, в частности, для неподвижной фазы СКТФТ-100 величина σ_Γ находится в интервале 1,40–1,58 (погрешность определения 0,01–0,04), величина $\Delta\sigma_\Gamma = \sigma_{\Gamma_{z+1}} - \sigma_{\Gamma_z}$, характеризующая диапазон альтернирования, для последующих пар гомологов имеет значения: -0,11; 0,18; -0,14; 0,14

Эффект альтернирования для полярных сорбатов и полярных неподвижных фаз становится особенно заметным. При этом альтернирование может быть явно выражено даже для насадочных колонок умеренной эффективности. В частности, в работах [16, 17, 41] это явление было детально изучено на примере жирных кислот и их эфиров. Изучение закономерностей удерживания метиловых эфиров жирных кислот проводилось при разных температурах на четырех неподвижных фазах разной полярности: апиезоне L, тритоне X-305, карбоваксе 20M, диэтиленгликольсукиннате (ДЭГС). Выявлена тенденция к альтернированию величин, равных отношению индексов удерживания исследуемых сорбатов на колонках с ДЭГС и апиезоном L. Альтернирование этих величин наблюдается в диапазоне $z = 3 \div 12$, с дальнейшим увеличением алкильного радикала указанная тенденция исчезает.

В работе [42] изучалось удерживание диметиловых эфиров алифатических дикарбоновых кислот на колонке с высокотемпературной жидкокристаллической неподвижной фазой (бис-*n*-этоксибензилиденамино)дифенилом. Показано, что для ряда $C_4 \text{--} C_8$ наблюдается четко выраженное альтернирование величин удерживания, далее с увеличением числа CH_2 -групп в молекуле оно затухает.

Для выяснения вопроса об альтернировании величин t'_R рассчитан критерий альтернирования A_z . Расчет A_z проведен для температуры 190°C на двух неподвижных фазах: полярной (ДЭГС) и неполярной (апиезон L). Установлено, что альтернирование величины t'_R наблюдается только на полярной жидкой фазе в диапазоне $z =$

= 3÷6 для диметиловых эфиров дикарбоновых кислот ($t_0 = 190^\circ\text{C}$, неподвижная фаза – ДЭГС) и в диапазоне $z = 4÷10$ для свободных жирных кислот ($t_0 = 190^\circ\text{C}$, неподвижная фаза – диэтиленгликольадипинат + H_3PO_4) также наблюдается эффект альтернирования характеристик удерживания.

При изучении хроматографического поведения свободных жирных кислот показано, что понижение температуры колонки до 160°C приводит к исчезновению эффекта альтернирования, в случае повышения температуры до 200°C эффект сохраняется.

Альтернирование свойств в ряду нормальных алифатических кислот объясняется различием конфигураций молекул у четных и нечетных гомологов. У монокарбоновых кислот против карбоксильной группы на другом конце молекулы находится метильная группа (в случае нечетности z) или метиленовая группа (в случае четности z). У дикарбоновых кислот в зависимости от четности или нечетности против карбоксильной группы помещается вторая карбоксильная или метиленовая группа. Поэтому если альтернирование определяется конфигурацией молекулы, то у дикарбоновых кислот и их производных оно должно проявиться более четко. Это подтверждается результатами исследований [16, 17]. Так, если диапазон альтернирования величин удерживания характеризовать разностью

$$\Delta A_z = |A_{z+1}| - |A_z|,$$

то для свободных жирных кислот этот диапазон будет иметь порядок 0,01–0,07, для метиловых эфиров жирных кислот – 0,06–0,08, для диметиловых эфиров дикарбоновых кислот – 0,16. Определенную роль в явлении альтернирования, как считают авторы работ [16, 17], может играть также полиморфизм жирных кислот (существуют формы А, В и С, их молекулы отличаются величиной угла, под которым размещены атомы углерода).

Авторами исследования [5] показано, что эффект альтернирования проявляется в характере зависимостей относительного удерживания *n*-алкилзамещенных карбоновых кислот (*n*-C₅–*n*-C₁₆) от их температур плавления на колонке с неподвижной фазой силикон +15% стеариновой кислоты, относительно удерживания метиловых эфиров (*n*-C₈–*n*-C₁₈) от температуры плавления соответствующих жирных кислот на колонке с неподвижной фазой силиконовой смазкой и абсолютного удельного удерживаемого объема *n*-алканолов (C₁–C₈) от их температур плавления на колонке с неподвижной фазой SE-30.

В работе [18] дана статистическая оценка эффекта альтернирования. С этой целью была установлена погрешность определения величины, которая использовалась в качестве характеристики хроматографического удерживания. Такой величиной служил инкремент удерживания ΔI , представляющий собой разность индексов удерживания I соседних членов серии сорбатов, отличающихся числом повторяющихся фрагментов. На ряде примеров показано, что закономерности изменения величин удерживания в изученных сериях сорбатов сохраняются и при учете погрешностей определения этих величин. Так, при размахе альтернирования $\Delta(\Delta I)$ для циклоалканов на сквалане в пределах от 3 до 13 ед. I погрешность определения I колеблется в интервале 0–1,5 ед. I . Следовательно, обнаруженный в ряде случаев эффект альтернирования не является следствием погрешности определения индексов удерживания, а обусловлен особенностями структуры сорбатов и характером их взаимодействия с неподвижной фазой.

В ряде работ показано, что эффект альтернирования проявляется также в закономерностях хроматографического поведения жидких кристаллов при использовании их как в качестве сорбатов, так и неподвижных фаз. Например, эффект альтернирования был обнаружен при хроматографическом изучении термодинамики растворения одноатомных алифатических спиртов в холестериловом эфире миристиновой кислоты [43]. Вероятной причиной этого эффекта, как считают авторы [43], является то, что при внедрении молекул немезогенных добавок в структуру мезофазы обеспечивается различная эффективность сопряжения между молекулами и отдельными участками мезофазы. Сопряжение сводится преимущественно к торцевому взаимо-

действию между молекулами жидкого кристалла и немезогенной добавки. При этом увеличение длины углеводородного радикала спирта будет способствовать снижению степени смектогенности молекул миристата холестерина.

В работах [9, 44] изучалась селективность *n,n'*-метоксиэтоксиазоксибензола (МЭАБ) как неподвижной фазы в отношении изомерных *n*-алканов (C_{10} – C_{17}), причем рассматривались геометрические изомеры и изомеры положения. Зависимость коэффициента селективности σ_H , который представляет собой отношение приведенных времен удерживания *транс*-/цис-изомеров с положением двойной связи 2–8 или отношение приведенных времен удерживания соседних цис-/цис- и *транс*-/*транс*-изомеров, от числа z имеет зигзагообразный характер. Это является подтверждением влияния четности z на отношение параметров удерживания сорбатов, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле и относящихся к различным гомологическим рядам.

III. ЧЕТНО-НЕЧЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В УДЕРЖИВАНИИ СОРБАТОВ ГОМОЛОГИЧЕСКИМИ РЯДАМИ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ

Эффект альтернирования в хроматографии также можно обнаружить, если исследовать удерживание одних и тех же сорбатов на ряде неподвижных фаз, являющихся членами одного гомологического ряда. В частности, этот эффект был отмечен при исследовании разделения близкокипящих изомеров на колонках с жидкими кристаллами нематического типа, а именно азоксиэфирами. При этом влияние четности z можно рассматривать с разных точек зрения, во-первых, можно считать суммарное количество атомов углерода в молекуле жидкого кристалла, во-вторых, число атомов углерода в обеих боковых частях, кроме того, можно рассматривать влияние на хроматографическое удерживание четности в одной боковой цепи. Так, в работах [45–47] неподвижными фазами при разделении *m*- и *n*-ксилолов служили симметричные азоксиэфиры. Показано, что диметоксиизопропил (азоксианизол) имеет небольшую селективность, диэтоксиизопропил (азоксиленетол) более значительную, последующие гомологи примерно такую же или ниже (рис. 2). Если же в качестве неподвижной фазы использовать асимметричный эфир *n*, *n'*-метоксиэтоксиазоксибензол, то *m*-*n*-селективность, как это впервые было показано в работе [48], значительно увеличивается, она становится больше, чем у азоксиленетола и его эвтектической смеси с азоксианизолом.

В работах [9, 49] изучалось изменение *m*-*n*-селективности в ряду симметричных и асимметричных азоксиэфирам. Показано, что величина коэффициента селективности σ_H , который в данном случае является отношением приведенных времен удерживания *m*- и *n*-ксилолов, подвергается альтернированию не только с изменением числа атомов углерода в боковых цепях азоксиоединений, но и в зависимости от симметрии молекул жидкких кристаллов в целом. При этом асимметричные азоксиэфиры обладают в целом большей *m*-*n*-селективностью, чем симметричные. Наибольшую *m*-*n*-селективность в ряду асимметричных гомологов имеет МЭАБ.

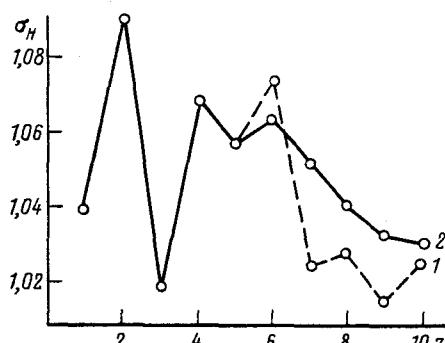


Рис. 2. Зависимость коэффициента селективности от числа атомов углерода в боковой алкосигруппе симметричных азоксиэфирам для смектической (1) и нематической (2) мезофаз

В работах [50, 51] выявлен четно-нечетный эффект в удерживании стандартных сорбатов (этанола, метилэтилкетона, бензола и нитрометана) на жидкокристаллических неподвижных фазах, являющихся членами гомологического ряда нитроазоксибензолов. Альтернированию подвергаются значения линейных индексов удерживания исследованных сорбатов и хроматографические факторы полярности. При этом для нечетных заместителей характерны более высокие значения параметров удерживания, чем для четных.

В работе [32] показано, что при использовании в качестве неподвижных фаз асимметричных азоксиэфиров альтернированию подвергаются также значения универсальных факторов полярности – величин, пропорциональных приведенным временам удерживания сорбатов и характеризующих хроматографическую полярность неподвижной фазы с учетом ее сорбционной емкости, продолжительности хроматографического анализа.

IV. ЧЕТНО-НЕЧЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Влияние четности z на сорбционные свойства нефти связано с соответствующими закономерностями их состава. Так, в ряде работ [53–56] показано, что соотношение нечетных и четных n -алканов в современных осадках и нефтях различно. В осадках преобладают молекулы с нечетным числом атомов углерода, в нефтях – количество молекул с нечетным z очень незначительно или не обнаруживается совсем. Для характеристики этого соотношения был предложен [57] показатель нечетности, который представляет собой отношение количества молекул n -алканов с нечетным z (нечетные молекулы (НЧ)) к количеству молекул n -алканов с четным z (четные молекулы (Ч)). Соответствующие значения НЧ/Ч в современных осадках 2–5,6, в нефтях 0,9–1,2.

Показатель нечетности используется многими авторами как характеристика нефти, которая позволяет провести оценку источников ее происхождения. Еще одной характеристикой нефти при идентификации служит отношение содержания в ней двух парафинов изопренOIDного строения: пристана (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и фитана (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) [58, 59]. Однако преобладание четных и нечетных парафинов (нормального или разветвленного строения) в разных нефтях долгое время связывалось в литературе лишь с органическим происхождением нефти и совершенно не учитывалось, что при миграции нефти через горные породы, которые являются адсорбентами, может происходить изменение ее состава. На это обстоятельство впервые указано в работе [60]. Для подтверждения данного факта можно использовать результаты исследований [61, 62], в которых эффект альтернирования сорбционных свойств n -алканов был изучен в режиме жидкостной хроматографии. Показано, что если через колонку с силикагелем, увлажненным гексаном, пропустить смесь n -алканов, то вначале из колонки будет выходить фракция, обогащенная углеводородами четного ряда, а затем нечетного.

На рис. 3 показано изменение отношений концентрации соседних n -алканов (с числом атомов углерода в молекулах z и $z-1$) при сравнении начальной и конечной фракций элюата с исходной смесью. Суммарный коэффициент обогащения начальной фракции элюата n -алканами четного ряда составил для выбранных условий 1,24.

Исследования, проведенные с различными адсорбентами, смоченными разными органическими веществами, привели к получению начальных фракций, обогащенных то четными, то нечетными гомологами.

В работе [62] изучение изменений в составе нефти проводилось методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Показано, что в процессе фильтрации нефти через породу происходит изменение отношений четные/нечетные n -алканы и пристан/фитан по сравнению с отношением их в первоначально взятой нефти.

Наконец, в работе [63] детально изучен эффект изменения состава смеси углеводородов изопренOIDного строения при фильтрации через увлажненные пористые среды. Работа проводилась в режиме фронтальной жидкостной хроматографии, наиболее

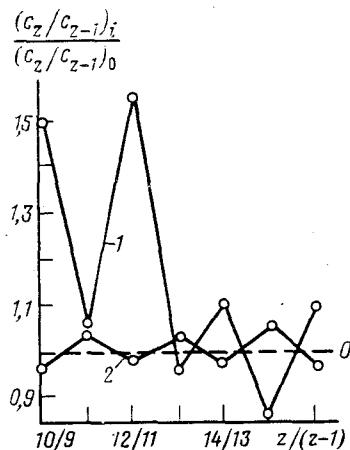


Рис. 3. Изменение отношений концентраций соседних *n*-алканов (с числом атомов углерода в молекулах *z* и *z* - 1) при сравнении начальной (1) и конечной (2) фракций элюата с исходной смесью (0) [60]

приближенном к естественным условиям миграции флюидов. В качестве пористой среды использовался активированный силикагель, смоченный *n*-гексаном. Исследования показали, что и здесь наблюдается четно-нечетный эффект. Содержание пристана в начальных фракциях возрастает по сравнению с содержанием фитана. В последующих пробах этот сорбционный эффект постепенно снижается и состав фильтрата приближается к исходному. Эффект изменения состава смеси изопреноидных углеводородов в этих условиях вызывается как растворимостью изучаемых углеводородов в нормальном гексане, смачивающем адсорбент, так и адсорбционной поверхностью адсорбента, в качестве которого использовался полярный активированный силикагель.

V. ДРУГИЕ ВИДЫ АЛЬТЕРИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИН УДЕРЖИВАНИЯ

Детальное рассмотрение накопленных в литературе данных показало, что четно-нечетный эффект является лишь частным случаем альтернирования в хроматографии. В связи с этим представляет интерес рассмотрение проблемы альтернирования в целом, а в частности, установление места, которое занимает в явлениях альтернирования четно-нечетный эффект.

Изучение закономерностей удерживания в разнообразных рядах сорбатов и неподвижных жидкостей позволяет рассмотреть 7 случаев альтернирования величин удерживания.

1. При удлинении молекулы путем увеличения числа повторяющихся фрагментов (при наличии функциональной группы по одну или обе стороны от нее). Четно-нечетный эффект, обусловленный числом метиленовых групп в алкильных цепях, является здесь частным случаем.

2. При последовательном присоединении одинаковых функциональных групп (или алкильных радикалов) к повторяющимся фрагментам алифатической молекулы или алифатической части молекулы.

3. При аналогичном эффекте в случае циклической молекулы (нафтеновых или ароматических колец), а также в случае перезамещенных циклов или гетероциклов.

4. При перемещении функциональной группы (включая углеводородные радикалы), соединенной с алкильной цепью молекулы, вдоль цепи.

5. При аналогичном эффекте для заместителей циклической молекулы.

6. При перемещении функциональной группы или более сложного фрагмента (либо кратной связи), находящихся в цепи, вдоль этой цепи (последовательность метамеров).

7. При аналогичном эффекте в гетероциклах, включающих два гетероатома.

Таким образом, можно выделить 3 типа альтернирования.

I. При последовательном добавлении к молекуле одинаковых фрагментов (пункт 1).

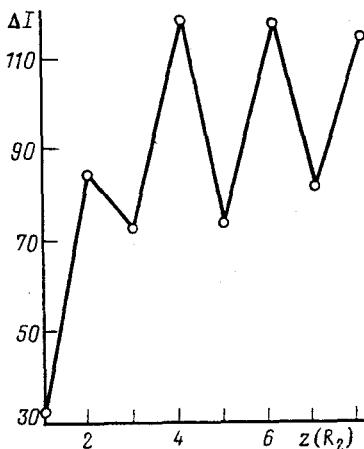


Рис. 4

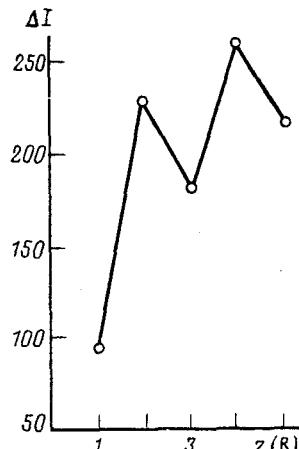


Рис. 6

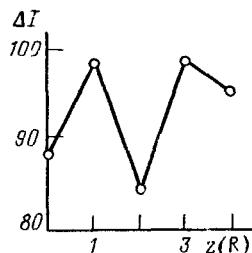


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость ΔI от числа атомов углерода в заместителе для *n*-алкилацетатов $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_z\text{H}_{2z+1}$ ($z = 1 \div 9$) на колонке с OV-351 [64]

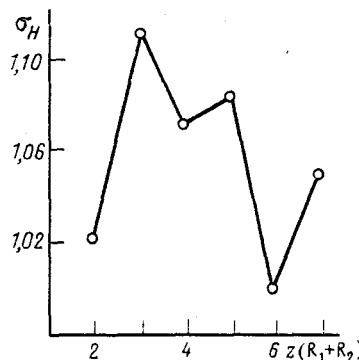


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость $\Delta I = f(z)$ для *n*-алкилипроизводных циклогексена-1  ($z = 1 \div 5$) на колонке с апиезоном L [65]; температура опыта 100°C

Рис. 6. Зависимость $\Delta I = f(z)$ для ди-*n*-алкилнитрозаминов $(n\text{-C}_z\text{H}_{2z+1})_2\text{N}-\text{NO}$ ($z = 1 \div 6$) на колонке с SE-30 [66]; температура опыта 125°C

Рис. 7. Зависимость коэффициента *m*-*n*-селективности σ_H диалкоксиазоксибензолов  от суммарного числа атомов углерода в обеих боковых цепях азоксиэфиров симметричного и несимметричного строения [10]

II. При последовательном присоединении к фрагментам алифатической цепи или цикла одинаковых функциональных групп (или алкильных радикалов) (пункты 2, 3).

III. При «скольжении» этих фрагментов вдоль алкильных цепей и ароматических (или нафтеновых) колец (пункты 4–7).

Исходными данными для изучения зависимостей, характеризующих различные типы альтернирования, послужили величины индексов удерживания, приведенные в различных источниках [64–69], а также известные [45] и полученные нами [10, 70] величины коэффициентов *m*-*n*-селективности.

В качестве характеристик удерживания использовались разности индексов удержи-

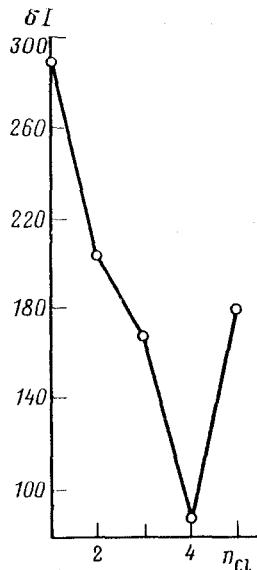


Рис. 8

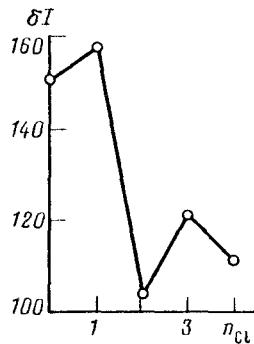


Рис. 9

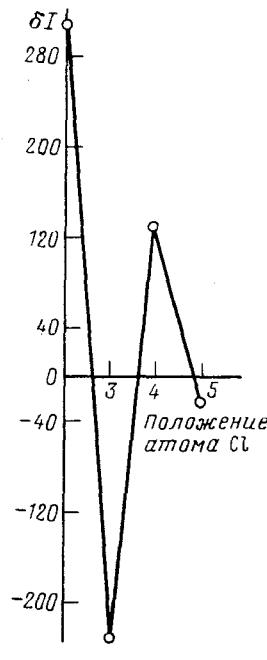


Рис. 10

Рис. 8. Зависимость δI от числа атомов хлора для ряда хлорпроизводных бензола: хлорбензола, 1,2-дихлорбензола, 1,2,3-трихлорбензола, 1,2,3,4-тетрахлорбензола, пентахлорбензола, гексахлорбензола на колонке с карбоваксом 20М [67]

Рис. 9. Зависимость δI от числа атомов хлора для ряда метиловых эфиров хлорпропионовых кислот: $\text{C}_2\text{H}_5\text{--COO--CH}_3$, $\text{CH}_3\text{--CHCl--COO--CH}_3$, $\text{CH}_2\text{Cl--CHCl--COO--CH}_3$, $\text{CH}_2\text{Cl--CCl}_2\text{--COO--CH}_3$, $\text{CHCl}_2\text{--CCl}_2\text{--COO--CH}_3$, $\text{CCl}_3\text{--CCl}_2\text{--COO--CH}_3$ на колонке с OV-101 [68]; температура опыта 80°C

Рис. 10. Зависимость δI от положения атома хлора для ряда хлорированных салициловых альдегидов на колонке с OV-351 [69]; температура опыта 140°C

вания соседних соединений выбранного ряда сорбатов

$$\sigma I = I_{N+1} - I_N,$$

где N – порядковый номер соединений, и для случая альтернирования в ряду жидкокристаллических неподвижных фаз коэффициент селективности σ_H , представляющий собой отношение приведенных времен удерживания *m-n*-кисилолов.

Полученные нами графические зависимости могут иллюстрировать следующую классификацию рядов сорбатов и неподвижных жидкостей, в которых происходит альтернирование величин удерживания.

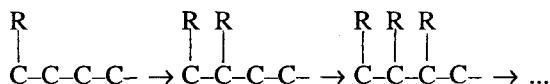
1. Ряд, образующийся при удлинении алифатической цепи молекулы путем увеличения числа повторяющихся фрагментов (структурных единиц), члены серии – гомологи, полимергомологи $R_1\text{--}\phi\text{--}R_2$, где R_1 , R_2 – алкильные радикалы; ϕ – функциональная группа;

а) удлинение по одну сторону от функциональной группы (или считая от конечной метильной группы); $R_1 = \text{const}$, $R_2 \neq \text{const}$ (рис. 4–6);

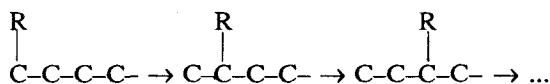
б) удлинение по обе стороны от функциональной группы: $R_1 \neq \text{const}$, $R_2 \neq \text{const}$, при этом боковые цепи могут удлиняться в одинаковой и разной степенях (рис. 2, 7).

2. Ряд, образующийся при последовательном присоединении одинаковых функциональных групп (или алкильных радикалов) к повторяющимся фрагментам али-

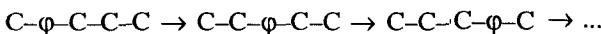
фатической молекулы (или алифатической части молекулы) либо к циклу (образование полизамещенной цепи или полимерзамещенного цикла) (рис. 8, 9)



3. Ряд, образующийся при перемещении («скольжении») функциональных групп или алкильных радикалов вдоль цепи или цикла (рис. 10)



Сюда же относится ряд, образованный «скольжением» при внедрении, т.е. последовательность метамеров



4. Очевидно, что альтернирование наблюдается также в изологических рядах, т.е. при переходе от насыщенных алифатических углеводородов к олефиновым и ацетиленовым, а также от алициклических к ароматическим.

Проведенные исследования показали, что вероятность появления эффекта альтернирования в закономерностях хроматографического удерживания тем выше, чем более полярными являются исследуемые сорбаты и неподвижные жидкости. Так, при изучении удерживания на неполярных или малополярных неподвижных фазах (сквалан, апиезон L, SE-30 и др.) он проявляется для таких сорбатов, как алкилзамещенные циклоалканы, альдегиды, кетоны, некоторые эфиры, и не проявляется для алканов, алkenов, алкинов, алкилзамещенных ароматических углеводородов. При этом размах альтернирования, который определяется как разность между соседними значениями Δt в выбранной серии сорбатов, варьируется в интервалах 1–20 ед. I (сорбаты – замещенные циклоалканы, альдегиды, кетоны, эфиры карбоновых кислот, неподвижные фазы – апиезон L, SE-30, DC-550, OV-1); 1–50 ед. I (сорбаты – замещенные циклоалканы, кетоны, эфиры карбоновых кислот, спирты, алкилзамещенные фосфоланы, замещенные амины, неподвижные жидкости – сквалан, апиезон L, SE-30, DC-550); 1–100 ед. I (сорбаты – замещенные адамантаны, замещенные амины, неподвижная фаза – SE-30). При переходе к полярным неподвижным фазам эффект альтернирования усиливается и может наблюдаться также в случае неполярных и слабополярных сорбатов. Например, для таких сорбатов, как алкилбензол, алкиламины, эфиры карбоновых и бензойных кислот, алкилзамещенные циклоалканы на колонках с ПЭГ-4000, OV-351, XF-1150, дигидротетрахлорфталатом, 1,2,3-*трист*-(β -цианэтокси)пропаном размах альтернирования достигает 40 ед. I, для алкилзамещенных циклоалканов, циклоолефинов и нафтилинов, эфиров карбоновых кислот, алкиламинов на колонках с ПЭГ-1000, ПЭГ-4000, ПЭГА, OV-351, трикрезилфосфатом – 80 ед. I, для алкилбензолов, кетонов, эфиров карбоновых кислот на колонках с OV-351, XF-1150, трикрезилфосфатом, реоплексом 400–200 ед. I.

величин удерживания от числа атомов углерода в молекуле и других физико-химических характеристик для идентификации, при выявлении наиболее селективных неподвижных фаз. Для более глубокого обоснования причин возникновения эффекта альтернирования необходимо изучение его связи со строением молекул сорбатов и неподвижных жидкостей и процессами межмолекулярных взаимодействий в хроматографической колонке.

* * *

Таким образом, эффект альтернирования хроматографических характеристик наблюдается как в гомологических рядах сорбатов и неподвижных фаз (четно-нечетный эффект), так и в других сериях (например, при «скольжении» функциональной группы

вдоль алифатической цепи). Размах альтерирования в случае достаточно жесткой молекулярной структуры может достигать 10–13 единиц индекса удерживания. Эффект обнаружен в распределительной и адсорбционной хроматографии. Не исключено, что дальнейшие исследования могут подтвердить проявление этого эффекта и в других видах хроматографии (сверхкритической флюидной, тонкослойной и т.д.). Вполне возможно, что будут обнаружены иные виды альтерирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vigdergauz M.S., Petrova Ye.I.* // *J. Chromatogr.* 1990. V. 509. P. 15.
2. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. М.: Госхимиздат, 1953. Т. 1. С. 164.
3. *Ван-Нес К., Ван-Вестен Х.* Состав масляных фракций нефти и их анализ. М.: Изд-во иностр. лит. 1954. С. 116.
4. *Тетюнников Б.И.* Химия жиров. М.: Пищевая пром-сть. 1966. С. 14.
5. *Crippen R.C.* Identification of organic compounds with the aid of gas chromatography. N.Y.: Mc Graw-Hill Book Co. 1973. 331 р.
6. *Сушкин И.В., Чистяков И.Г.* // Структура и свойства жидких кристаллов и высокомолекулярных веществ. Иваново: Учен. записки ИГПИ. 1967. Т. 62. Вып. 1. С. 22.
7. Жидкие кристаллы / Под ред. С.И. Жданова. М.: Химия. 1979. С. 18.
8. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидкых кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. С. 68.
9. *Soják L., Kraus G., Farkas P., Ostrovsky I.* // *J. Chromatogr.* 1984. V. 294. P. 155.
10. *Вигалок Р.В., Майдаченко Г.Г., Сейчасова Г.А. и др.* // Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова. 1975. Вып. 4. Ч. 1. С. 115.
11. *Копелян Е.А.* Жидкие кристаллы и их практическое использование: Тез. докл. 6 Всесоюз. конф. Чернигов, 1988. Т. 3. С. 349.
12. *Осипов С.А., Минин В.И.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971.
13. *Kaufmann V.P.* Analyse der Fette und Fettprodukte. В.: Springer Verlag. 1958. S. 148.
14. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия. 1963.
15. *Маркман А.Л.* Химия липидов. Ташкент: ФАН, 1970. Вып. 2. С. 23.
16. *Лиепинь Я.Р., Вигдергауз М.С.* // Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова, 1978. Вып. 5. С. 83.
17. *Камрадзис А.Г., Лиепинь Я.Р., Янковская И.С., Стадинь Я.П.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 69.
18. *Вигдергауз М.С., Петрова Е.И., Соснина С.В., Флорова Т.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 6. С. 28.
19. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского М.; Л.: Химия. 1964. Т. 1. 1070 с.
20. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия. 1966. Т. 2. 1167 с.
21. Свойства органических соединений / Под ред. А.А. Потекина. Л.: Химия, 1984. 518 с.
22. *Варгатник Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры. 1963. 708 с.
23. *Леенсон И.А.* Чет или нечет? Занимательные очерки по химии. М.: Химия. 1987. С. 102.
24. *Kovats E.* // *Helv. Chim. Acta.* 1958. V. 41. P. 1915.
25. *Король А.Н.* Неподвижная фаза в газожидкостной хроматографии. Киев: Наук. думка. 1969. С. 60.
26. *Аракелян В.Г.* // Газовая хроматография. М.: НИИТЭХим. 1969. Вып. 10. С. 38.
27. *Сахаров В.М., Восков В.С.* // Там же. С. 76.
28. *Rohrschneider L.* // *Chromatographia.* 1969. V. 12. P. 437.
29. *Анваер Б.И., Вигдергауз М.С., Семкин В.И.* // Новые адсорбенты для хроматографии. М.: НИИТЭХим. 1972. Вып. 18. С. 38.
30. *Soják L., Majer P., Krupcik J., Janak J.* // *J. Chromatogr.* 1972. V. 65. P. 143.
31. *Soják L., Zahradník P., Leska J., Janak J.* // *Ibid.* 1979. V. 174. P. 97.
32. *Вигдергауз М.С., Семкин В.И.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 948.
33. *Soják L., Rijks J.A.* // *J. Chromatogr.* 1976. V. 119. P. 505.
34. *Soják L., Janak J., Rijks J.A.* // *Ibid.* 1977. V. 135. P. 71.
35. *Soják L., Vigdergauz M.S.* // *Ibid.* 1978. V. 148. P. 159.

36. Сояк Л., Янак Я. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 574.

37. Vigdergauz M.S., Seomin V.I. // J. Chromatogr. 1978. V. 158. P. 57.

38. Семкин В.И., Лезина С.К. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1537.

39. Haken J.K., Madden B.G., Korhonen I.O.O. // J. Chromatogr. 1984. V. 298. P. 150.

40. Петрова Е.И., Герасимова Е.Ю., Соснина С.В., Вигдергауз М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 6. С. 81.

41. Липинъ Я.Р., Вигдергауз М.С. Тез. II Всесоюз. конф. по методам получения и анализа биохимических препаратов. Черкассы: НИИТЭХим. 1977. С. 148.

42. Щеглова В.А., Вигдергауз М.С., Романова В.И. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 333.

43. Кузнецова Н.Б., Владимирова О.А., Овечкин И.А. и др. Тез. докл. семинара по хроматографии жидких кристаллов и жидким кристаллам в хроматографии. Куйбышев, 1983. С. 28.

44. Sojak L., Kraus G., Farkas P., Ostrowsky J. // J. Chromatogr. 1982. V. 249. P. 29.

45. Kelker H., Schivizhoffen E. Adv. in Chromatogr. / Ed. J.C. Giddings, R.A. Keller, 1968. V. 6. P. 247.

46. Вигалок Р.В., Цыбулевский А.М., Вигдергауз М.С. Нефтепереработка и нефтехимия. Спец. выпуск, посвященный XI Междунар. газовому конгрессу. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1970. С. 12.

47. Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. С. 141.

48. А.с. 455276 (СССР) // БИ, 1974. № 48.

49. Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С., Дмитриева Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 15.

50. Новиков В.Ф., Вигдергауз М.С. // Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии: Куйбышев, 1987. С. 77.

51. Рязанова Л.В., Новиков В.Ф., Майдаченко Г.Г., Вигдергауз М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 2. С. 47.

52. Беляев Н.Ф., Егорова К.В. // Там же. 1989. Т. 32. № 2. С. 74.

53. Брей Э.Е., Эванс Э.Д. // Органическая геохимия. М.: Недра, 1967. Вып. 1. С. 174.

54. Мэр Б.И. // Там же. С. 144.

55. Хант Дж. // Там же. 1971. Вып. 3. С. 217.

56. Шляхов А.Ф. Газовая хроматография в органической геохимии. М.: Недра. 1984. С. 31.

57. Bray E.E., Evans E.D. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1961. V. 22. P. 2.

58. Сафонова Г.И., Булекова Л.М. Новые методы исследования состава нефтей. М., 1972. С. 193.

59. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. С. 63.

60. Вигдергауз М.С., Козюро В.И., Лезина С.К., Семкин В.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2188.

61. Семкин В.И., Лезина С.К., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова. 1982. Вып. 6. С. 147.

62. Сафонова Т.П., Шведова С.Г. Миграция углеводородов и условия формирования коллекторов нефти. М.: Наука. 1982. С. 5.

63. Семкин В.И., Лезина С.К., Вигдергауз М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 2. С. 215.

64. Haken J.K., Korhonen I.O.O. // J. Chromatogr. 1986. V. 356. P. 79.

65. Eisen O., Orav A., Rang S. // Chromatographia. 1972. V. 5. P. 229.

66. Heyne K., Roper H. // J. Chromatogr. 1973. V. 82. P. 87.

67. Haken J.K., Korhonen I.O.O. // Ibid. 1983. V. 265. P. 323.

68. Haken J.K., Korhonen I.O.O. // Ibid. 1984. V. 284. P. 474.

69. Korhonen I.O.O. // Ibid. V. 298. P. 101.

70. Беляев Н.Ф., Вигдергауз М.С., Егорова К.В. // Химия жидких кристаллов. Применение в хроматографии. Куйбышев, 1987. С. 76.

THE ALTERNATION EFFECT IN REGULARITIES
OF CHROMATOGRAPHIC RETENTION

Vigdergauz M.S., Petrova Ye.I.

Effect of alternation of chromatographic retention values have been considered in homologues of solutes and stationary phases (odd/even effect) as well as in another series formed by consequence addition of similar functional groups to the repeated fragments of aliphatic molecules or to the cycle. Special attention have been paid to the realization of the above effect using some liquid cristal stationary phases.

The bibliography includes 70 references.