

УДК 541.571.3:54.061:543.544.32

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ *E*- И *Z*-ИЗОМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**И.Г. Зенкевич**

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
E-mail: izenkevich@mail15.com

Статья поступила 20 декабря 2012 г.

С доработки — 9 марта 2013 г.

Использование ранее предложенного параметра U , пропорционального колебательной составляющей внутримолекулярных энергий, который можно рассматривать как разновидность молекулярных топологических характеристик, позволяет оценивать газохроматографические индексы удерживания изомерных непредельных соединений. В их число входят как изомеры, отличающиеся положением двойных связей $C=C$ в углеродном скелете молекул, так и изомеры с различными конфигурациями самих этих связей (E и Z).

Ключевые слова: непредельные соединения, E - и Z -изомеры, газохроматографические индексы удерживания, молекулярные топологические параметры, пентадецены, октадиены, метилоктадеценоаты, идентификация.

Одной из сложных проблем хромато-масс-спектрометрической идентификации следов органических соединений (когда их препаративное выделение невозможно) является установление структуры углеродного скелета молекул изомеров. В общем случае такие задачи решают с привлечением хроматографических параметров, прежде всего индексов удерживания (RI), обладающих наибольшей межлабораторной воспроизводимостью. Преимуществом этих параметров (при отсутствии справочных данных) является возможность их оценки по значениям важнейших физико-химических свойств органических соединений [1] или с использованием молекулярных топологических параметров.

В непредельных соединениях возможно несколько видов изомерии, в результате чего их идентификация (установление структуры) еще более усложняется. В общем случае для таких соединений требуется решение следующего типа задач:

— отличить непредельные соединения (в том числе с кратными связями $C=C$) и изомерные циклические структуры. В простейших случаях (для углеводородов) это возможно с использованием масс-спектрометрии с химической ионизацией [2] или коэффициентов распределения в гетерофазной системе растворителей перфтордекалин—ацетонитрил [3];

— установить положение двойных связей $C=C$ в алкенильных фрагментах молекул. Такая задача весьма актуальна для высших непредельных карбоновых кислот в составе липидов (триглицеридов). Ее решение также предполагает использование хроматографических параметров, либо получение производных, обладающих более специфическими масс-спектрами [4];

— определить конфигурацию π -диастереомеров E или Z с использованием только масс-спектрометрических и/или хроматографических данных без привлечения, как отмечено выше, спектроскопии ЯМР.

К общим особенностям перечисленных задач относятся:

— за редкими исключениями стандартные масс-спектры электронного удара оказываются либо трудно интерпретируемыми (структурные изомеры), либо практически идентичными (*E*- и *Z*-изомеры) [5, 6];

— в различных образцах такие изомеры часто обнаруживаются одновременно, если только они не образуются в результате стереоспецифических реакций;

— если в образце присутствуют *все возможные* как структурные, так и *E/Z*-изомеры некоторой группы, то для их однозначной идентификации достаточно предсказания последовательности их хроматографического элюирования [7] (по критерию "раньше—позже"). Если же обнаружена только *часть возможных изомеров*, то решение задачи усложняется, так как требует привлечения абсолютных параметров удерживания.

Настоящая статья посвящена идентификации изомеров непредельных соединений, а именно установлению положения двойных связей $C=C$ в углеродном скелете молекул и их конфигурации *E* или *Z* в результате интерпретации их молекулярных топологических параметров. Рассмотрены только простейшие непредельные соединения, содержащие 1,2-дизамещенные двойные связи $C=C$, но число таких связей может быть больше одной (диены). При наличии в структуре молекулы N кратных связей $C=C$ число *E/Z*-изомеров в случае несимметричных структур возрастает до 2^N , а симметричных — до 3 ($N=2$), 6 ($N=3$), 10 ($N=4$), 20 ($N=5$) и т. д.

Следует отметить, что по объективным причинам (влияние особенностей структуры, ошибочное отнесение изомеров, недоступность препаратов индивидуальных веществ, и т.д.) хроматографические параметры удерживания изомеров не всегда соответствуют величинам, ожидаемым по значениям их физико-химических свойств, что увеличивает неопределенность получаемых результатов. Этот факт косвенно повышает надежность результатов, получаемых с использованием молекулярных топологических параметров, поскольку для них неоднозначность вычислений полностью исключена.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Значения газохроматографических индексов удерживания 15 изомерных *n*-пентадеценов на неполярной фазе (сквалан) заимствованы из работ [8—10], 23 изомерных *n*-октадиенов на этой же фазе — из работы [11]. Источником индексов удерживания всех остальных соединений, включая метиловые эфиры алкан- и алкенкарбоновых кислот на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах, служила база [12] и массив данных автора. Для расчета параметра U использовали простейшую программу (QBasic).

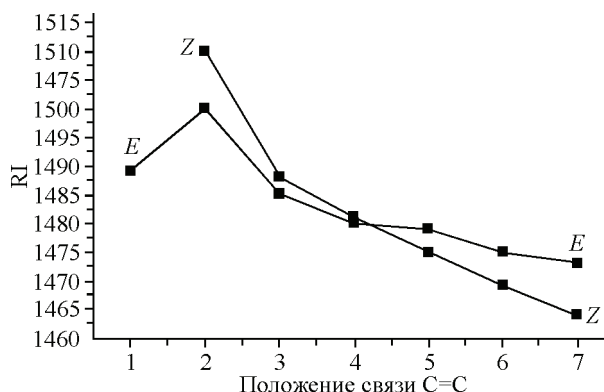
Статистическую обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Origin (версии 4.1 и 8.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важнейшей особенностью информационного обеспечения как в органической химии (свойства соединений), так и в хроматографии (индексы удерживания, RI) является невозможность создания исчерпывающе полных баз справочной информации. Применительно к проблеме хроматографической идентификации это означает, что в их различных группах справочные значения RI известны только для отдельных изомеров (обычно чаще всего обнаруживаемых). Отсюда следует возможный подход к решению задачи: использовать известные значения RI с целью оценки этих параметров для еще не охарактеризованных изомеров.

Сложность задачи идентификации изомеров, отличающихся положением двойных связей $C=C$ в углеродном скелете молекул и/или их конфигурацией *E* или *Z*, проявляется в том, что в относительно немногочисленных работах, посвященных газохроматографическому разделению изомерных алкенов или диенов [8—11], различия в последовательностях их элюирования обсуждаются только на феноменологическом уровне. Учитывая значимость такого класса объектов, как метиловые эфиры высших алкан-, алкен- и алкадиеновых кислот, для них известно несколько способов предсказания индексов удерживания (см., например, [13, 14]). Однако аддитивная модель, предложенная в работе [13], применима только к разветвленным метилалка-

Рис. 1. Графическая иллюстрация вариаций индексов удерживания *E*- и *Z*-изомерных пентадециенов с различными положениями двойных связей C=C в углеродном скелете



ноатам, а хемометрический подход в работе [14], несмотря на использование 40 молекулярных дескрипторов, неприменим для эфиров *Z*-алкеновых и сопряженных диеновых кислот. Последнее обусловлено, в частности, тем, что современные способы кодирования химических структур молекулярными графами [15] в большинстве своем не учитывают *E/Z*-изомерию.

До настоящего времени выбор молекулярных топологических параметров для характеристики свойств органических соединений часто проводят без обоснований. Предполагается, что основным критерием эффективности такого подхода является число и разнообразие выбираемых дескрипторов, однако это положение представляется, по меньшей мере, дискуссионным. Более предпочтительным является использование минимального числа молекулярных параметров (в пределе только одного), позволяющих описать ключевую аномалию свойств изомеров рассматриваемой группы. В случае нормальных алкенов подобной аномалией оказываются вариации как хроматографических индексов удерживания, так и нормальных температур кипения ($T_{\text{кип}}$) *E*- и *Z*-изомеров с различными положениями двойных связей C=C в углеродном скелете молекул. Типичный вид такой аномалии на примере изомерных пентадециенов [8–10] представлен на рис. 1.

Аппроксимация зависимости $RI(U)$ для изомерных пентадециенов. В качестве "реперной" точки можно выбрать постулированное значение $RI = 1500$ для *n*-пентадекана. Значение RI 1-пентадецена меньше, чем у *n*-пентадекана (1489 ± 2), для *E*-2-изомера оно увеличивается до 1500 ± 2 , а далее, по мере перемещения *E*-связи C=C из положения 3 к положению 7, наблюдается монотонное уменьшение RI от 1485 до 1473. Вариации RI *Z*-изомеров аналогичны: *Z*-2-пентадецен характеризуется максимальной величиной RI (1510 ± 2), а при "сдвиге" *Z*-связи C=C в положение 7 значения RI уменьшаются до 1464. Такая особенность индексов удерживания 2-алкенов далее обозначена № 1. Кроме того, RI *Z*-изомеров, превышающие RI *E*-изомеров, начиная с 4-пентадецена становятся равными RI *Z*-изомеров, после чего порядок элюирования изомеров меняется на обратный (особенность № 2).

До настоящего времени нет объяснений указанных особенностей свойств простейших алкенов с использованием молекулярных топологических параметров. Перебор всех известных молекулярных дескрипторов с целью выбора подходящих из них представляется чрезмерно трудоемкой задачей. Однако можно полагать, что причиной подобного максимума параметров удерживания и $T_{\text{кип}}$ 2-алкенов могут быть особенности их внутренних (колебательных и вращательных) энергий [16–20]. Такие различия можно моделировать методами молекулярной динамики, что и было использовано для идентификации изомерных продуктов органических реакций [16–20]. Более простой способ оценки колебательных составляющих U основан на соотношении, сходном с используемым в ИК спектроскопии для оценки характеристических частот валентных колебаний [21–23]:

$$U = \sum_i \frac{1}{k_i} \sqrt{\frac{M}{m_i(M - m_i)}}, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса; m_i и $(M - m_i)$ — массы фрагментов молекул, находящихся при i -й связи; k — коэффициент, учитывающий неодинаковые силовые константы связей в молекуле. Суммирование проводят по всем связям в молекуле, исключая связи C—H (их вклады одинаковы для изомеров); выражение под знаком корня представляет собой величину, обратную приведенной массе фрагментов при i -й связи.

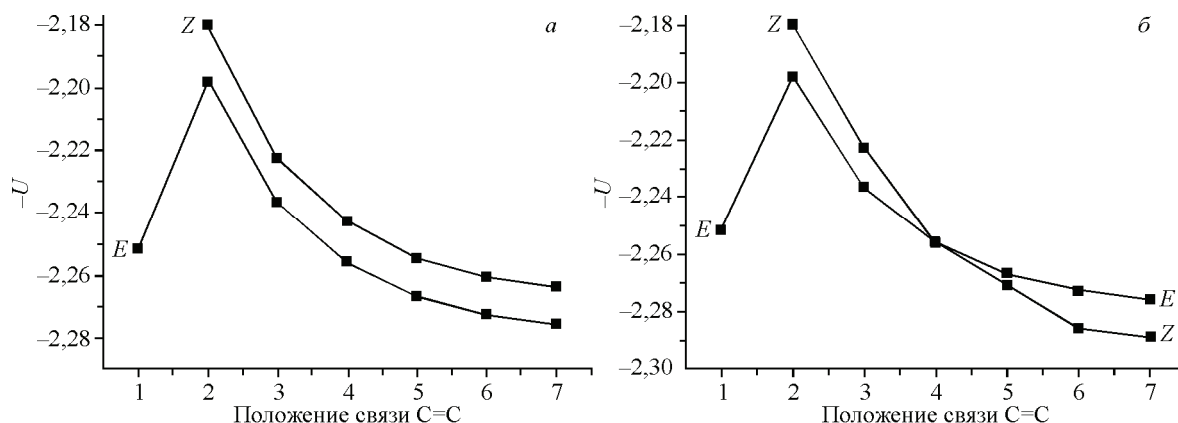


Рис. 2. Графическая иллюстрация вариаций значений параметра U E - и Z -изомерных пентадеценов в зависимости от положения двойных связей $C=C$ в углеродном скелете: при фиксированных значениях коэффициента k в формуле (1), $k = 1,5$ E и $k = 1,6$ Z (а), и при переменных значениях k для Z K -алкенов: $k = 1,6$ ($K = 2,3$), $k = 1,5$ ($K = 4$) и $k = 1,4$ ($K \geq 5$) (б)

Бóльшие значения U соответствуют бóльшим внутримолекулярным колебательным энергиям и, соответственно, меньшим значениям параметров удерживания и $T_{\text{кип}}$.

Изначально параметру U был придан смысл величины, вариации которой пропорциональны вариациям внутренних энергий изомеров. Однако впоследствии было показано, что выражение (1) можно классифицировать как новый молекулярный топологический параметр [24, 25], дополняющий перечень ранее известных [15].

Для учета неодинаковых силовых констант связей было предложено варьировать значения коэффициента k в зависимости от состояния гибридизации атомов, образующих i -ю связь: $k = 1$ [$C(sp^3) - C(sp^3)$], $k = 1,5$ [$C(sp^3) - C(sp^2)$], $k = 2$ [$C(sp^2) - C(sp^2)$] и т.д. [22]. Эти значения коэффициентов k были непосредственно использованы для оценок RI E -алкенов. Для оценки отличающихся от них значений RI Z -алкенов без принципиального изменения вида соотношения (1) можно предложить его следующую полуэмпирическую модификацию. Известно, что Z -изомеры линейных алкенов с двойными связями $C=C$ в положениях 2 и 3 характеризуются бóльшими значениями RI , чем E -изомеры. Эту их особенность можно учесть, увеличив значение коэффициента k для связей [$C(sp^3) - C(sp^2)$] в молекулах Z -алкенов от 1,5 до 1,6. При "перемещении" K -связи $C=C$ в более удаленные положения ($K > 4$) значения RI Z -изомеров становятся меньшими, чем E , что может быть учтено изменением значений коэффициента k до 1,4 (см. далее).

Совокупность столь несложных посылок дает возможность адекватно аппроксимировать отмеченные выше аномалии RI n -алкенов, что иллюстрирует рис. 2, а на примере тех же изомерных пентадеценов, что и рис. 1.

Для аналогии с рис. 1 значения U на рис. 2 представлены с обратным знаком. Величины ($-U$) имеют максимум для E - и Z -2-пентадеценов, а тенденция их изменения для 3-, 4-, ... 7-пентадеценов полностью аналогична тенденции, представленной на рис. 1.

В пределах групп изомеров зависимость значений U и RI может быть аппроксимирована простейшим уравнением линейной регрессии:

$$RI(U) \approx aU + b. \quad (2)$$

Табл. 1 представляет результаты аппроксимации зависимости $RI(U)$ 13 изомерных E - и Z -пентадеценов (данные работ [8—10]) с использованием уравнения (2) при значениях коэффициента $k = 1,5$ для E -алкенов и $k = 1,6$ для Z -алкенов. Параметры уравнения линейной регрессии приведены в заголовке таблицы. Несмотря на относительно невысокое значение коэффициента корреляции ($r = -0,905$), среднее значение отклонения $|RI_{\text{справ}} - RI_{\text{аппрокс}}|$ ($\pm 4,0$) имеет порядок величины генеральной дисперсии $S_0 \approx 5,6$, что вполне приемлемо для практических целей. Следовательно, использование корреляции с параметрами U (формула 1) относится к наиболее

Т а б л и ц а 1

Результаты аппроксимации индексов удерживания 13 изомерных пентадеценов с использованием соотношения $RI(U) = aU + b$ ($a = -391 \pm 55$, $b = 2361 \pm 124$, $r = -0,905$, $S_0 = 5,6$)

Изомер	RI	Структурный код ($m_1 - m_7 \dots m_{15}$)	U	$RI(U)$	ΔRI
1	1489 ± 2	14(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1)14(1)14(1) ... (1)15	2,252	1480	-9
2E	1500 ± 2	15(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1)14(1) ... (1)15	2,198	1502	+2
3E	1485	15(1)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1) ... (1)15	2,237	1486	+1
4E	1480	15(1)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1) ... (1)15	2,256	1479	-1
5E	1479	15(1)14(1)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1) ... (1)15	2,267	1475	-4
6E	1475	15(1)14(1)14(1)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5) ... (1)15	2,273	1472	-3
7E	1473	15(1)14(1)14(1)14(1)14(1)14(1.4)13(2) ... (1)15	2,276	1471	-2
2Z	1510 ± 2	15(1.6)13(2)13(1.6)14(1)14(1)14(1)14(1) ... (1)15	2,180	1509	-1
3Z	1488	15(1)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)14(1)14(1) ... (1)15	2,223	1492	+4
4Z	1481	15(1)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)14(1) ... (1)15	2,243	1484	+3
5Z	1475	15(1)14(1)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1) ... (1)15	2,255	1479*	+4
6Z	1469	15(1)14(1)14(1)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6) ... (1)15	2,261	1477*	+6
7Z	1464	15(1)14(1)14(1)14(1)14(1)14(1.6)13(2) ... (1)15	2,264	1476*	+12
Среднее отклонение, ΔRI , ед. инд.					$\pm 4,0$

* Вычисление U и RI для алкенов со связями $C=C$ в максимально удаленных от терминального положениях (при иных значениях коэффициента k в уравнении (1), комментарии см. в тексте) дает следующие результаты: 5Z ($k = 1,5$): $U = 2,266$, $RI_{\text{выч}} = 1475$, $\Delta RI = 0$; 6Z ($k = 1,4$): $U = 2,286$, $RI_{\text{выч}} = 1467$, $\Delta RI = -2$; 7Z ($k = 1,5$): $U = 2,289$, $RI_{\text{выч}} = 1466$, $\Delta RI = +2$.

точным методам оценок RI не только структурных, но и Z - и E -изомеров непредельных соединений.

Корреляция $RI(U)$ при фиксированных значениях k не объясняет изменение порядка хроматографического элюирования E - и Z -изомеров, наблюдающееся в случае K -алкенов ($K > 4$). Однако, во-первых, этот факт не следует считать существенным ограничением рассматриваемого подхода, так как наблюдаемые различия RI не превышают нескольких единиц. Во-вторых, для алкенов со связями $C=C$ в максимально удаленных от терминального положениях ($K \geq 4$) можно ввести дополнительные правила: $k = 1,5$ ($K = 4$) или даже $k = 1,4$ ($K \geq 5$). В результате точность оценок RI таких алкенов удастся повысить (см. рис. 2, б и примечание к табл. 1).

Аппроксимация зависимости $RI(U)$ для изомерных октадиенов. Более сложным случаем изомерии являются линейные диены, молекулы которых могут содержать связи $C=C$ не только в различных конфигурациях, но и π -сопряженные системы $C=C-C=C$, наличие которых приводит к существенным изменениям физико-химических свойств диенов. Так, по данным работы [11], значения RI несопряженных октадиенов варьируют в диапазоне 764—804 ед. индекса, а сопряженных — 810—846. Процедура вычисления U для изолированных диенов не отличается от вычислений для алкенов; влияние геометрии связей $C=C$ на RI E - и Z -алкенов учитывают вариациями коэффициента k (1,5 или 1,6). Однако существенно большее влияние систем сопряжения должно быть отражено дополнительной модификацией правил вычисления коэффициентов k в формуле (1).

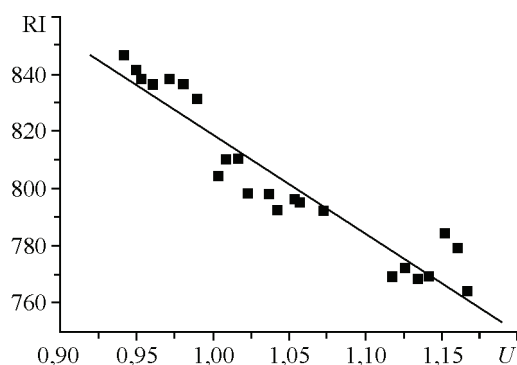
В соответствии с состоянием гибридизации атомов углерода, образующих E,E -сопряженную систему связей $-C=C-C=C-$, коэффициенты k в формуле (1) должны быть равными 1,5, 2, 2, 2 и 1,5 соответственно (центральная связь $C-C$, как и связи $C=C$, характеризуется значением $k = 2$). Однако проверка корреляции $RI(U)$ для такого набора значений k свидетельствует о невозможности описания всей совокупности несопряженных и сопряженных диенов единым

Результаты аппроксимации индексов удерживания 23 изомерных октадиенов с использованием соотношения $RI = aU + b$ ($a = -344 \pm 26$, $b = 1163 \pm 27$, $r = -0,946$, $S_0 = 9,0$)

Изомер*	RI	Структурный код	U	$RI(U)$	ΔRI
1,7	764	14(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1)14(1.5)13(2)14	1,167	762	-2
1,5E	768	14(2)13(1.5)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)15	1,135	773	+5
1,4E	769	14(2)13(1.5)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1)15	1,142	770	+1
1,5Z	769	14(2)13(1.5)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)15	1,118	778	+9
1,4Z	772	14(2)13(1.5)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)14(1)15	1,126	776	+4
1,6E	779	14(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5)15	1,161	764	-15
1,6Z	784	14(2)13(1.5)14(1)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)15	1,152	767	-17
2E6E	792	15(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1.5)13(2)13(1.5)15	1,043	804	+14
2E5E	792	15(1.5)13(2)13(1.5)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)15	1,073	794	+2
2E5Z	795	15(1.5)13(2)13(1.5)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)15	1,057	799	+4
2Z5E	796	15(1.6)13(2)13(1.6)14(1.5)13(2)13(1.5)14(1)15	1,054	800	+4
2Z5Z	798	15(1.6)13(2)13(1.6)14(1.6)13(2)13(1.6)14(1)15	1,037	806	+8
2E6Z	798	15(1.5)13(2)13(1.5)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)15	1,023	811	+13
2Z6Z	804	15(1.6)13(2)13(1.6)14(1)14(1.6)13(2)13(1.6)15	1,004	818	+14
1,3E*	810	14(3)13(4)13(4)13(1.5)14(1)14(1)14(1)15	1,017	813	+3
1,3Z*	810	14(3)13(4)13(4)13(1.6)14(1)14(1)14(1)15	1,009	816	+6
3E,5E*	831	15(1)14(1.5)13(4)13(4)13(4)13(1.5)14(1)15	0,990	822	-9
3E,5Z*	836	15(1)14(1.5)13(4)13(4)13(4)13(1.6)14(1)15	0,981	826	-10
2E,4E*	836	15(1.5)13(4)13(4)13(4)13(1.5)14(1)14(1)15	0,961	832	-4
2E,4Z*	838	15(1.5)13(4)13(4)13(4)13(1.6)14(1)14(1)15	0,953	835	-3
3Z,5Z*	838	15(1)14(1.6)13(4)13(4)13(4)13(1.6)14(1)15	0,972	829	-9
2Z,4E*	841	15(1.6)13(4)13(4)13(4)13(1.5)14(1)14(1)15	0,950	836	-5
2Z,4Z*	846	15(1.6)13(4)13(4)13(4)13(1.6)14(1)14(1)15	0,942	839	-7
Среднее отклонение, ΔRI , ед. инд.					$\pm 7,3$

* Обозначены сопряженные диены.

корреляционным уравнением. Для решения этой задачи необходима дальнейшая модификация правил вычисления коэффициентов k . В качестве первого приближения выбрано следующее условие: значения k' для сопряженных связей $C(sp^2)-C(sp^2)$ приняты равными $k' = k + m$, где m — число атомов углерода в β -положениях относительно данной связи. Тогда для терминального фрагмента структуры $CH_2=CH=CH=CH-$ значения k' будут равны 3, 4, 4 и 1,5E (или 1,6Z), а для фрагмента $-CH=CH=CH=CH-$ — 1,5(1,6), 4, 4, 4 и 1,5(1,6) соответственно.



Указанный набор посылок позволяет с достаточно высокой точностью аппроксимировать зависимость $RI(U)$ для диенов, что проиллюстрировано данными табл. 2 на примере 23 изомерных октадиенов [11]. Графическая иллюстрация линейной регрессии (2) для 23 изомерных октадиенов представлена на рис. 3. Как и в случае алкенов, средняя точность

Рис. 3. Графическая иллюстрация линейной регрессии $RI(U)$ (уравнение 2) для 23 Z- и E-изомеров октадиенов (см. табл. 2)

аппроксимации ($\pm 7,3$ ед. индекса) имеет порядок $S_0 = 9,0$. Наибольшими отклонениями от линии регрессии, превышающими 10 ед. индекса, характеризуются *E*- и *Z*-изомеры 1,6- и 2,6-октадиенов. Причина такой аномалии пока еще не ясна, но, при необходимости, ее можно скомпенсировать введением дополнительных условий на значения k .

Применение зависимости $RI(U)$ для идентификации изомерных метилоктадеценоатов. Восстановление массивов справочной информации по ограниченным исходным данным. Конечной целью применения рассматриваемого алгоритма оценки RI является восстановление массивов справочной информации для идентификации всей совокупности возможных изомеров тех или иных групп, когда исходные справочные данные известны только для ограниченного числа изомеров. Типичным примером подобных задач является идентификация метиловых эфиров алкан-, алкен- и алкадиенкарбоновых кислот C_{12} — C_{24} , чаще всего входящих в состав природных триглицеридов. Далее рассмотрены только метиловые эфиры изомерных октадеценовых кислот $C_{17}H_{33}CO_2CH_3$ (31 изомер).

Справочные значения RI в настоящее время известны только для 12 из них, включая метил-олеат (9*Z*-изомер) и метилэлаидат (9*E*). При этом только 6 охарактеризованы статистически обработанными значениями RI , тогда как остальные 6 — единичными, определенными в единственных публикациях (надежность таких данных меньше). Используя хемометрическую терминологию, приведенный ниже массив данных можно назвать "обучающей выборкой" (training set) (см., например, [14]):

Изомер	$RI_{\text{справ}}$	Изомер	$RI_{\text{справ}}$	Изомер	$RI_{\text{справ}}$
4 <i>E</i>	2097	6 <i>Z</i>	2082 ± 3	11 <i>E</i>	2091
4 <i>Z</i>	2086	7 <i>Z</i>	2078	11 <i>Z</i>	2090 ± 3
5 <i>Z</i>	2081	9 <i>E</i>	2088 ± 4	13 <i>E</i>	2098 ± 3
6 <i>E</i>	2084 ± 3	9 <i>Z</i>	2084 ± 6	13 <i>Z</i>	2084

Все значения RI охарактеризованных эфиров попадают в достаточно узкий диапазон 2081—2098 (17 ед. индекса). Однако на основании приведенных данных можно сделать вывод, что все *Z*-изомеры с двойными связями в положениях 4—13 имеют меньшие значения RI , чем *E*-изомеры, что согласуется с особенностью № 2, выявленной на примере изомерных октадиенов.

Для расширения диапазона вариаций значений RI приведенный массив данных необходимо дополнить значениями RI , оцененными иными способами. Для отдельных изомеров достаточно надежные оценки RI можно получить, используя простейшие аддитивные схемы [26]. Так, инкремент двойной связи $C=C$ в терминальном положении можно оценить в результате статистической обработки разностей RI 1-алкенов и соответствующих *n*-алканов, что дает величину $\Delta RI = -12 \pm 1$. Аналогичным образом можно охарактеризовать эфиры *E* и *Z* ω 2-алкеновых кислот, для которых значения инкрементов составляют $+1 \pm 2$ и $+11 \pm 2$ соответственно. Для метиловых эфиров 2*E*-алкеновых кислот этот инкремент равен 47 ± 2 ; получение подобных оценок для 2*Z*-изомеров затруднительно из-за ограниченного объема справочных данных.

Учитывая справочное значение RI метилоктадеcanoата (2111 ± 6), для перечисленных метилоктадеценоатов получаем следующие аддитивные оценки:

Изомер	ΔRI	$RI_{\text{вычисл}}$	Изомер	ΔRI	$RI_{\text{вычисл}}$
17	-12 ± 1	2099 ± 6	16 <i>Z</i>	$+11 \pm 2$	2122 ± 6
16 <i>E</i>	$+1 \pm 2$	2112 ± 6	2 <i>E</i>	47 ± 2	2158 ± 6

Совокупность RI для 15 метилоктадеценоатов и значений U для 29 изомеров из 31 приведена в табл. 3. По известным данным (для 15 изомеров) рассчитаны параметры уравнения (2),

Результаты аппроксимации индексов удерживания метиловых эфиров изомерных октадеценовых кислот (для 29 изомеров из 31) с использованием соотношения $RI = aU + b$. Параметры линейной регрессии вычислены по значениям RI и U для 15 изомеров (выделены жирным шрифтом): $a = -298 \pm 28$, $b = 2747 \pm 61$, $r = -0,948$, $S_0 = 4,0$

Изомер	$RI_{\text{справ}}$	U	$RI(U)$	ΔRI	Изомер	$RI_{\text{справ}}$	U	$RI(U)$	ΔRI
2E	2158 ± 6	—*	—	—	10E	—	2,209	2089	—
3E	—	2,201	2091	—	10Z	—	2,221	2085	—
3Z	—	2,213	2088	—	11E	2091	2,205	2090	-1
4E	2097	2,206	2090	-7	11Z	2090 ± 3	2,217	2086	-4
4Z	2086	2,218	2086	0	12E	—	2,200	2091	—
5E	—	2,210	2088	—	12Z	—	2,212	2088	—
5Z	2081	2,221	2085	+4	13E	2098 ± 3	2,191	2094	-4
6E	2084 ± 3	2,211	2088	+4	13Z	2084	2,204	2090	+6
6Z	2082 ± 3	2,223	2085		14E	—	2,178	2098	—
7E	—	2,213	2088	—	14Z	—	2,178	2098	—
7Z	2078	2,224	2084	+6	15E	—	2,158	2104	—
8E	—	2,213	2088	—	15Z	—	2,143	2108	—
8Z	—	2,224	2084	—	16E	2112 ± 6	2,117	2116	+4
9E	2088 ± 4	2,212	2088	0	16Z	2122 ± 6	2,099	2121	-1
9Z	2084 ± 6	2,223	2085	+1	17	2099 ± 6	2,169	2101	+2

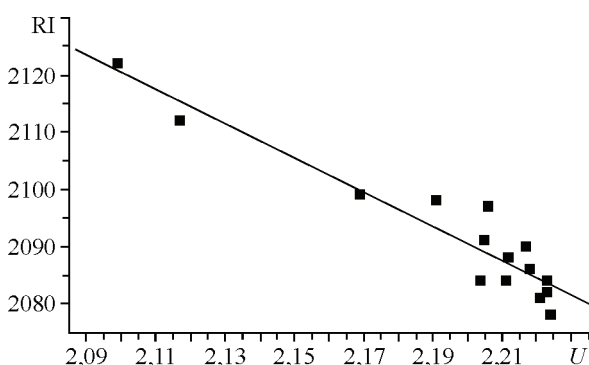
Среднее отклонение, ΔRI , ед. инд.

$\pm 2,9$

* Для 2E- и 2Z-изомеров значения U не вычисляли, так как для этого необходима оценка величин коэффициента k для связей в сопряженном фрагменте структуры $—C=C—C=O$.

приведенные в заголовке табл. 3. Среднее отклонение $|RI_{\text{справ}} - RI_{\text{аппрокс}}|$ составляет всего $\pm 2,9$. После этого по значениям U можно вычислить RI остальных 14 изомеров.

Графическая иллюстрация линейной регрессии (2) для 15 изомерных метилоктадеценоатов представлена на рис. 4. Обращает на себя внимание неравномерное распределение точек на графике. Если рассматривать все 29 изомеров, то значения RI 21 из них соответствуют диапазону 2084—2091, т.е. сгруппированы на "участке" всего в 7 ед. индекса. К таким изомерам относятся метил-E- и Z-октадеценоаты с двойными связями в положениях 3—12. Столь высокая "плотность" аналитов на ограниченном участке хроматограммы означает невозможность их полного разделения. Остальные же 8 изомеров со связями $C=C$ в положениях 13—17 попадают в диапазон значений RI от 2094 до 2122, вследствие чего их идентифицировать проще. Следова-



тельно, несмотря на высокую точность аппроксимации, возможности газохроматографической идентификации как метилоктадеценоатов, так и изомеров других групп родственных соединений объективно ограничены их незначительными отличиями у большого числа представителей таких групп.

Рис. 4. Графическая иллюстрация линейной регрессии $RI(U)$ (уравнение 2) для 15 изомерных метиловых эфиров Z- и E-октадеценовых кислот (см. табл. 3)

Для улучшения разделения структурных изомеров эфиров алкеновых кислот рекомендуют использовать более полярные неподвижные фазы (например, DB-624). Однако возможности разделения *E*- и *Z*-изомеров в зависимости от полярности фаз неоднозначны.

Если резюмировать возможности способа оценки газохроматографических индексов удерживания на основании их корреляции с параметрами *U*, которые можно рассматривать и как величины, пропорциональные внутримолекулярным колебательным энергиям, так и как молекулярные топологические характеристики, то следует отметить, что он применим к таким задачам, решение которых иными способами до настоящего времени оставалось невозможным. К ним относятся оценка газохроматографических индексов удерживания изомеров непредельных соединений, различающихся положениями двойных связей C=C в углеродном скелете молекул, а также *E*- и *Z*-изомеров таких соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зенкевич И.Г.* Новые методы расчета газохроматографических индексов удерживания // В сб. 100 лет хроматографии. – М.: Наука, 2003. – С. 311 – 336.
2. *Ionization Methods in Organic Mass Spectrometry.* – Cambridge, Royal Soc. Chem., 1997.
3. *Зенкевич И.Г., Кушакова А.С.* // Журн. общей химии. – 2011. – **81**, № 2. – С. 237 – 244.
4. *Zenkevich I.G.* Derivatization of Analytes in Chromatography: General Aspects. In Encyclopedia of Chromatography / Ed. J. Cazes. 3rd edn. – N. Y.: Taylor & Francis, 2010. – **1**. – P. 562 – 566.
5. *Hamming M.C., Foster N.G.* Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. – N.Y.: Academic Press, 1979.
6. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бинном, 2003.
7. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. – 2003. – **77**, № 1. – С. 92 – 98.
8. *Sojak L., Hrivnak J., Ostrovsky I., Janak J.* // J. Chromatogr. – 1974. – **91**. – P. 613 – 622.
9. *Sojak L., Krupcik J., Janak J.* // J. Chromatogr. – 1980. – **191**. – P. 199 – 206.
10. *Sojak L., Krupcik J., Janak J.* // J. Chromatogr. – 1980. – **195**. – P. 43 – 64.
11. *Sojak L., Kralovicova E., Ostrovsky I., Leclercq P.A.* // J. Chromatogr. – 1984. – **292**. – P. 241 – 261.
12. *The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH).* Software/Data Version (NIST11); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (ноябрь 2012 г.).
13. *Dickschat J.S., Bruns H., Riclea R.* // Beilstein J. Org. Chem. – 2011. – **7**. – P. 1697 – 1712.
14. *Farkas O., Zenkevich I.G., Stout F., Kalivas J.H., Heberger K.* // J. Chromatogr. A. – 2008. – **1198-1199**. – P. 188 – 195.
15. *Janezic D., Milicevic A., Nikolic S., Trinajstic N.* Graph Theoretical Matrices in Chemistry. – Kragujevac: Univ. Press, 2007.
16. *Зенкевич И.Г., Чупалов А.А., Херциу Р.* // Журн. орган. химии. – 1996. – **32**, № 11. – С. 1685 – 1691.
17. *Зенкевич И.Г.* // Докл. РАН. – 1997. – **353**, № 5. – С. 625 – 627.
18. *Zenkevich I.G.* // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1999. – **365**, N 4. – P. 305 – 309.
19. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. – 1998. – **34**, № 10. – С. 1463 – 1470.
20. *Зенкевич И.Г., Харичева Э.М., Костиков Р.Р.* // Журн. орган. химии. – 1999. – **35**, № 11. – С. 1600 – 1606.
21. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. – 1999. – **73**, № 5. – С. 905 – 910.
22. *Зенкевич И.Г., Мариничев А.Н.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 893 – 902.
23. *Зенкевич И.Г.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1155.
24. *Gutman I., Zenkevich I.G.* // Z. Naturforsch. – 2002. – **57a**. – S. 824 – 828.
25. *Gutman I., Vidovic D., Furtula B., Zenkevich I.G.* // J. Serb. Chem. Soc. – 2003. – **68**, N 4. – P. 401 – 408.
26. *Руководство по газовой хроматографии.* / Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. – М.: Мир, 1984.