

УДК 661.725.7:543.544.43

СРАВНЕНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЕНИНОВЫХ СПИРТОВ С ДАННЫМИ ДЛЯ ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

© 2023 г. И. А. Савина^а, Д. М. Гусев^а, Т. В. Зимина^а, А. А. Голованов^а, И. Г. Зенкевич^{б, *}

^аТольяттинский государственный университет,
Научно-аналитический центр физико-химических и экологических исследований
Белорусская ул., 14, Тольятти 445020, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург 198504, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022 г.

После доработки 03.04.2022 г.

Принята к публикации 03.04.2022 г.

Проанализированы закономерности газохроматографических индексов удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах совокупности ранее недостаточно подробно охарактеризованных алифатических ениновых спиртов, содержащих связи C=C и C≡C в молекуле (14 вторичных и два третичных гомолога). Показано, что использование гомологических инкрементов индексов удерживания $i_{RI} = RI - 100x$, где $x = \text{int}(M/14)$, M – молекулярное массовое число, 14 – массовое число гомологической разности CH₂, обеспечивает возможность сравнения данных для структурных аналогов (в том числе с алканолами, алкенолами и алкинолами). Обсуждаются особенности сопоставления значений i_{RI} для соединений, относящихся к разным гомологическим группам $y \equiv M(\text{mod} 14)$, например C_nH_{2n+2}O ($y = 4$), C_nH_{2n}O ($y = 2$), C_nH_{2n-2}O ($y = 0$) и C_nH_{2n-4}O ($y = 12$). Главная особенность состоит в том, что при переходе граничной величины $y = 0$ за счет увеличения формальной неопределенности изменяется соотношение, связывающее значения параметра x и число атомов углерода в молекуле (условие $n = x - 1$ заменяется условием $n = x$). Следовательно, в последнем случае для обеспечения возможности сравнения гомологических инкрементов i_{RI} с данными для структурных аналогов других рядов из них следует вычитать 100. С учетом этой поправки установлено, что значения i_{RI} для вторичных ениновых спиртов (12 ± 16) и ранее охарактеризованных *втор*-алкинолов (23 ± 21) практически совпадают, а для третичных ениновых спиртов – согласуются с данными для всех рассмотренных групп структурных аналогов (алканолов, алкенолов и алкинолов).

Ключевые слова: алифатические ениновые спирты, газохроматографические индексы удерживания, гомологические инкременты индексов удерживания, сравнение со структурными аналогами.

DOI: 10.31857/S0044450222120155, EDN: KKPXUS

Хромато-масс-спектрометрию в настоящее время относят к самым эффективным методам идентификации и количественного определения следов аналитов в сложных смесях. В значительной мере возможности метода определяются наличием и доступностью информационного обеспечения (базы данных), содержащего как масс-спектры, так и хроматографические параметры удерживания. Однако объем таких массивов справочных данных несопоставимо меньше количества известных органических соединений, а число объектов, охарактеризованных газохроматографическими индексами удерживания, заметно уступает количеству масс-спектров. Так, последняя версия (2020 г.) базы Национального института

стандартов и технологии (США) [1] содержит масс-спектры более 300 тыс. соединений, тогда как индексы удерживания на стандартных фазах известны всего для приблизительно 140 тыс. С другой стороны, подобные базы данных служат источниками информации не только о представленных в них соединениях, но и об отсутствующих или недостаточно подробно охарактеризованных объектах (как об отдельных соединениях, так и о классах веществ). Такое несоответствие можно считать объективной предпосылкой необходимости хроматографической характеристики ранее не рассмотренных классов соединений. Если ограничиться лишь несколькими примерами, то к ним относится характеристика α -алкинолов [2], мо-

нозамещенных гидразонов этилового эфира гликолевой кислоты [3], ди- и триалкилфосфитов [4], диэтилацеталей алифатических карбонильных соединений [5], алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов и их тиоаналогов [6], алкилзамещенных 1,3-диоксоланов, 1,3-диоксанов [7], соответствующих им арильных производных [8] и др. При этом важно отметить следующие моменты:

– В число недостаточно подробно охарактеризованных попадают даже сравнительно несложные органические соединения;

– Простейший (описательный) уровень рассмотрения хроматографических данных, еще встречавшийся в работах последней трети XX века (см., например, [9]), в настоящее время используют редко. В первую очередь интерес представляет выявление закономерностей, применимых не только к выбранной группе аналитов, но и к соединениям иной химической природы, прежде всего, к структурным аналогам, а иногда даже более общие аналитические проблемы. Так, например, данные для α -алкинолов позволили уточнить хроматографические индексы удерживания продуктов их дегидратации – соединений плохо охарактеризованного класса алифатических енинов [2]. Если проследить степень изученности алифатических спиртов в зависимости от числа кратных связей в молекуле, то для алканолов ($\Phi\text{H} = 0$)¹ она закономерно максимальна. Алкенолы ($\Phi\text{H} = 1$), диеновые [1] и ацетиленовые [2] ($\Phi\text{H} = 2$) спирты охарактеризованы менее подробно, а для более ненасыщенных аналогов известны лишь единичные данные. Так, если рассматривать алифатические ениновые спирты (одна двойная и одна тройная связи в молекуле) с общей молекулярной формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}$ ($\Phi\text{H} = 3$), то база NIST [1] в диапазоне молекулярных масс от 82 до 194 ($5 \leq n \leq 11$) содержит стандартные масс-спектры ионизации электронами 16 гомологов этого ряда. Однако индексы удерживания на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах (**RI**) определены для всего двух из них: 6-метил-6-гептен-4-ин-6-ола (**RI** 972) [10] и известного природного соединения – дегидролиналоола (**RI** 1091 [11] и 1116 [12]), среднее значение **RI** по результатам анализов различных образцов 1124 ± 9 . Масс-спектрометрические данные для известных представителей этого ряда [1] подтверждают заметную интенсивность сигналов молекулярных ионов, обусловленную высокой формальной непредельностью алифатических ениновых спиртов. Это гарантирует надежное

определение их молекулярных масс в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа.

Задача настоящей работы – характеристика алифатических ениновых спиртов газохроматографическими индексами удерживания на стандартной неполярной полидиметилсилоксановой фазе с целью сравнения с данными для их структурных аналогов и установления особенностей такого сравнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Краткая характеристика способов синтеза и свойств ениновых спиртов. Соединения (**I**) и (**II**) получены путем взаимодействия ацетиленидов лития с акролеином и соответственно с кротоновым альдегидом в жидком аммиаке [13, 14]. Спирты (**III**)–(**XI**) и (**XIII**)–(**XVI**) получали аналогичным способом взаимодействием замещенных ацетиленидов лития с α,β -непредельными карбонильными соединениями в тетрагидрофуране по описанной ранее [15] общей методике; спирт (**XII**) получали, исходя из этинилмагнийбромида и коричневого альдегида [16]. Спирты (**XVII**) и (**XVIII**) в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров (с преобладанием *транс*-изомеров) получали кислотнo-катализируемой перегруппировкой спиртов (**II**) и (**IV**) по методике [17].

Охарактеризованные алифатические ениновые спирты (иначе – винилэтинилкарбинолы) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные вязкие жидкости, за исключением спирта (**XI**), который выделен в виде игольчатых кристаллов с $T_{\text{пл}}$ 64–66°C (из петролейного эфира); спирты (**I**)–(**VI**), согласно данным газохроматографического (детектор по теплопроводности) и элементного анализа, содержали до 2–3% воды. Препаративные выходы, значения некоторых физико-химических свойств, а также аналитические и спектральные характеристики спиртов (**IV**)–(**XXIII**) приведены в табл. 1 и 2.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C растворов спиртов в CDCl₃ записывали на спектрометре Bruker AVANCE III 400 (400.13 и 101.61 МГц соответственно). ИК-спектры записывали для образцов в тонком слое между пластинами KBr на приборе Shimadzu IR 100 с преобразованием Фурье. Элементный микроанализ проводили на стандартной аппаратуре в соответствии с методиками, приведенными в руководстве [18].

Условия газохроматографического анализа алифатических ениновых спиртов: газовый хроматограф Кристалл-люкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой из плавленого кварца длиной 25 м, внутренним диаметром 0.20 мм и толщиной пленки полидиметилсилоксановой неподвижной фазы 0.33 мкм. Использовали режим программирования темпе-

¹ ΦH – формальная непредельность – принятое обозначение суммарного числа кратных связей (в пересчете на двойные) и циклов в молекуле, $\Phi\text{H} = (2n_{\text{IV}} + n_{\text{III}} - n_{\text{I}} + 2)/2$, где n_{IV} , n_{III} и n_{I} – число четырех-, трех и одновалентных атомов в молекуле соответственно.

Таблица 1. Препаративные выходы, температуры кипения и данные элементного анализа для впервые синтезированных алифатических ениновых спиртов

№	Выход, %*	$T_{\text{кип}}$, °C (мм рт. ст.)	Найдено, %			Молекулярная формула	Вычислено, %		
			H	C	Si		H	C	Si
IV	76	78–80 (8)	76.63	9.43		$C_7H_{10}O$	76.33	9.15	
V	42	75–76 (9)	78.25	10.47		$C_9H_{14}O$	78.21	10.21	
VI	32	80–81 (15)	77.30	10.99		$C_8H_{12}O$	77.38	9.74	
VII	79	75–77 (10)	62.03	9.40	17.98	$C_8H_{14}OSi$	62.28	9.15	18.20
VIII	60	98–99 (9)	78.56	10.45		$C_9H_{14}O$	78.21	10.21	
IX	48	97–98 (15)	78.01	11.00		$C_9H_{14}O$	78.21	10.21	
X	66	111–112 (9)	78.87	10.86		$C_{10}H_{16}O$	78.90	10.59	
XIII	47	136–137 (7)	80.50	11.77		$C_{13}H_{22}O$	80.35	11.41	
XIV	88	—**	65.15	7.54	12.39	$C_{12}H_{16}O_2Si$	65.41	7.32	12.75
XV	82	176–177 (11)	72.68	8.03	11.83	$C_{14}H_{18}OSi$	72.99	7.88	12.19
XVI	63	—**	74.88	8.97	9.98	$C_{17}H_{24}OSi$	74.94	8.88	10.31
XVII	81	68–74 (8)	74.65	8.37		C_6H_8O	74.97	8.39	
XVIII	84	78–85 (8)	76.59	9.46		$C_7H_{10}O$	76.33	9.15	

* Методики синтеза соединений (IV)–(X), (XIII)–(XVIII) описаны в работах [15, 17]; ** термически лабильные вещества использовали без перегонки; по данным газохроматографического анализа содержание основных компонентов составляло 92–95%.

ратуры от 60 до 220°C со скоростью 6 град/мин (общее время программирования температуры 26.7 мин) с заключительным изотермическим участком. Температура испарителя и детектора 220°C, газ-носитель гелий, объемный расход 10 мл/мин, дозируемые количества 0.1–0.2 мкл, деление потока при вводе проб 1 : 6.

Характеризуемые соединения дозировали в виде растворов в ацетоне (концентрация 1–3%) с добавками сопоставимых количеств 3–4 реперных *n*-алканов, так чтобы 1–2 из них имели меньшие по сравнению с целевым анализом времена удерживания, а два остальных – большие. Кратность измерений 2–5 с последующим усреднением времен удерживания реперных *n*-алканов. Хроматограммы обрабатывали и хранили в ПО NetChrom.

Обработка результатов. Все ениновые спирты характеризовали линейно-логарифмическими индексами удерживания RI [19], вычисленными для всех значений их времен удерживания для характеристики воспроизводимости:

$$RI_x = RI_n + (RI_{n+k} - RI_n) \times [f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})] / [f(t_{R,n+k}) - f(t_{R,n})], \quad (1)$$

где t_R , $t_{R,n}$ и $t_{R,n+k}$ – времена удерживания целевого анализа (x) и ближайших к нему по параметрам удерживания реперных компонентов с присвоенными им значениями индексов удерживания RI_n и RI_{n+k} ($RI_n = 100n_C$, где n_C – число атомов углеро-

да в молекуле). Вид функции $f(t_R)$ определен режимом разделения: $f(t_R) = \lg(t_R - t_0)$ – логарифмические индексы удерживания (изотермические условия), t_0 – время удерживания несорбируемого компонента; $f(t_R) = t_R$ – линейные индексы (программирование температуры); $f(t_R) = t_R + q \lg(t_R)$ (q – переменный коэффициент) – линейно-логарифмические индексы (любой температурный режим). В двух последних случаях не требуется измерение или оценка параметра t_0 .

Для вычислений индексов удерживания использовали программу QBasic. Заметим, что в выбранном режиме программирования абсолютные значения коэффициента q невелики, так что значения линейно-логарифмических индексов близки к линейным индексам, вычисление которых проще. Для усреднения результатов использовали ПО Microsoft Excel 2010 и Origin (версии 4.1 и 8.1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания алифатических ениновых спиртов. В табл. 3 приведены индексы удерживания 16 алифатических ениновых спиртов, расположенных в порядке увеличения их молекулярных массовых чисел от 82 до 194 ($5 \leq n_C \leq 13$), и (во второй части таблицы) шести спиртов, содержащих иные структурные фрагменты (фенильный, триалкилсилильные и 2-фурильный заместители). В таблицу дополнительно включены

Таблица 2. Спектральные характеристики впервые синтезированных алифатических ениновых спиртов

№	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.	ИК спектр, ν , cm^{-1}
IV	1.65–1.76 м (3H), 1.86 дд (4H, J_{HH} 2.2, 0.8 Гц), 4.73–4.81 м (1H), 5.60 дд (1H, J_{HH} 15.2, 1.2 Гц), 5.86 дд (1H, J_{HH} 15.2, 1.2 Гц)	3.6, 17.5, 63.1, 79.0, 82.2, 128.3, 130.9	3350, 2237, 1674
V	0.97 т (3H, J_{HH} 7.4 Гц), 1.52 с (4H), 1.44–1.62 м (2H), 2.20 т (2H, J_{HH} 7.1 Гц), 5.08 дд (1H, J_{HH} 10.2, 1.2 Гц), 5.48 дд (1H, J_{HH} 17.0, 1.2 Гц), 5.96 дд (1H, J_{HH} 17.0, 10.2 Гц)	13.5, 20.7, 22.1, 30.4, 68.4, 82.5, 85.3, 113.1, 142.7	3348, 2240, 1677
VI	0.98 т (3H, J_{HH} 7.4 Гц), 1.46–1.60 м (2H), 2.14–2.26 м (2H), 2.38 с (1H), 4.85 к (1H, J_{HH} 1.7 Гц), 5.17 дд (1H, J_{HH} 10.1, 1.5 Гц), 5.43 дд (1H, J_{HH} 17.0, 1.5 Гц), 5.96 ддд (1H, 1H, J_{HH} 17.1, 10.1, 5.4 Гц)	13.4, 20.7, 22.0, 63.3, 79.2, 86.9, 115.8, 137.7	3350, 2245, 1643
VII	0.20 с (9H), 0.29 с (1H), 4.86–4.89 м (1H), 5.24 дд (1H, J_{HH} 10.0, 1.4 Гц), 5.49 дд (1H, J_{HH} 17.0, 1.4 Гц), 5.92–6.05 м (1H)	–0.48, 63.6, 91.2, 104.1, 136.7	3337, 2174, 1643
VIII	0.88 т (3H, J_{HH} 7.3 Гц), 1.31–1.56 м (4H), 2.13–2.29 м (3H), 4.77–4.89 м (1H), 5.16 дт (1H, J_{HH} 10.1, 1.4 Гц), 5.40 дт (1H, J_{HH} 17.0, 1.4 Гц), 5.86 – 6.01 м (1H)	13.5, 17.4, 18.6, 22.0, 30.3, 63.2, 79.1, 86.7, 128.1, 131.0	3348, 2245, 1643
IX	0.97 т (J_{HH} 7.4 Гц, 3H), 1.46–1.59 м (2H), 1.67–1.74 м (3H), 2.13–2.23 м (2H), 2.29 с (1H), 4.79 д (1H, J_{HH} 6.1 Гц), 5.53–5.65 м (1H), 5.78–5.92 м (1H)	13.5, 17.4, 20.7, 22.0, 63.0, 79.9, 86.4, 128.0, 130.9	3348, 2234, 1674
X	0.82–0.98 м (3H), 1.32–1.62 м (5H), 1.65–1.77 м (3H), 2.14–2.30 м (2H), 4.76–4.83 м (1H), 5.60 дд (1H, J_{HH} 15.2, 1.2 Гц), 5.86 дд (1H, J_{HH} 15.2, 1.2 Гц)	13.6, 17.4, 18.5, 22.0, 30.7, 63.0, 79.8, 86.7, 128.2, 131.0	3348, 2245, 1672
XIII	0.79–0.95 м (3H), 1.19–1.30 м (9H), 1.26–1.37 м (1H), 1.33–1.42 м (1H), 1.42–1.58 м (2H), 2.21 тд (2H, J_{HH} 7.1, 2.0 Гц), 4.79–4.88 м (1H), 5.17 дт (1H, J_{HH} 10.1, 1.4 Гц), 5.42 дт (1H, J_{HH} 17.0, 1.4 Гц), 5.89–6.01 м (1H)	14.1, 19.0, 22.7, 28.7, 28.9, 29.1, 29.2, 31.8, 63.4, 87.2, 96.0, 115.9, 137.8	3399, 2241, 1643
XIV	0.22 с (9H), 0.31 с (1H), 5.04 д (1H, J_{HH} 5.8), 6.25 дд (1H, J_{HH} 15.6, 5.8 Гц), 6.33 д (1H, J_{HH} 3.4 Гц), 6.40 дд (1H, J_{HH} 3.4, 1.8 Гц), 6.60 д (1H, J_{HH} 15.6 Гц), 7.39 д (1H, J_{HH} 1.8 Гц)	–0.45, 63.0, 91.4, 104.0, 109.2, 113.0, 120.1, 125.8, 142.5, 151.8	3421, 2173, 1626
XV	0.24 с (9H), 0.35 с (1H), 5.08 д (1H, J_{HH} 6.0 Гц), 6.32 дд (1H, J_{HH} 15.8, 6.0 Гц), 6.82 д (1H, J_{HH} 15.8 Гц), 7.25–7.51 м (5H)	0.14, 63.4, 91.4, 104.3, 126.8, 127.9, 126.8, 132.1, 136.1, 149.0	3391, 2245, 1645
XVI	0.54–0.81 м (6H), 0.89–1.13 м (10H), 5.06 дд (1H, J_{HH} 5.8, 1.4 Гц), 6.30 дд (1H, J_{HH} 15.8, 5.8 Гц), 6.67–6.87 м (1H), 7.19–7.61 м (5H)	4.4, 7.4, 63.3, 88.7, 94.2, 126.9, 128.1, 128.6, 128.7, 129.2, 131.4	3375, 2169, 1670
XVII	1.23–1.28 м ($\text{H}^{\text{цис-}}, \text{транс-}$), 2.88 с ($\text{H}^{\text{транс-}}$), 3.07 с ($\text{OH}^{\text{цис-}}, \text{транс-}$), 3.15 с ($\text{H}^{\text{цис-}}$), 4.32 квинтет (J_{HH} 12.65, 6.42, 6.24 Гц, $\text{H}^{\text{транс-}}$), 4.82 квинтет (J_{HH} 13.76, 7.15, 6.60 Гц, $\text{H}^{\text{цис-}}$), 5.45 д (J_{HH} 11.00 Гц, $\text{H}^{\text{цис-}}$), 5.62 д (J_{HH} 16.05 Гц, $\text{H}^{\text{транс-}}$), 5.99 дд (J_{HH} 11.00, 8.25 Гц, $\text{H}^{\text{цис-}}$), 6.24 дд (J_{HH} 16.05, 5.59 Гц, $\text{H}^{\text{транс-}}$)	22.4, 22.8, 66.1, 67.8, 77.9, 79.3, 81.7, 83.0, 107.9, 148.6	3368, 3294, 2102, 1632
XVIII	4.27–4.37 м ($\text{H}^{\text{транс-}}$), 4.76–4.87 м ($\text{H}^{\text{цис-}}$), 5.46 дд ($\text{H}^{\text{цис-}}$, J_{HH} 10.8, 1.1 Гц), 5.64 дд ($\text{H}^{\text{транс-}}$, J_{HH} 15.9, 1.4 Гц), 5.83 дд ($\text{H}^{\text{цис-}}$, J_{HH} 8.0, 0.7 Гц), 6.06 дд ($\text{H}^{\text{транс-}}$, J_{HH} 15.8, 0.7 Гц)	4.2, 4.3, 22.5, 22.9, 66.1, 68.1, 75.6, 77.7, 86.5, 91.6, 109.4, 109.6, 145.2, 145.4	3370, 2101, 1633

Таблица 3. Индексы удерживания ениновых спиртов $RC\equiv C-CR'(OH)CH=CHR''$ и $RC\equiv C-CH=CH-CH(OH)CH_3$ на неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе и их гомологические инкременты

Молекулярная формула (№ в табл. 1 и 2)	<i>M</i>	Соединение	RI	<i>i</i> _{RI}
Алифатические ениновые спирты				
C ₅ H ₆ O (I)	82	1-Пентен-4-ин-3-ол	680 ± 1	180
C ₆ H ₈ O (II)	96	(<i>E</i>)-2-Гексен-5-ин-4-ол	802 ± 2	202
C ₆ H ₈ O (III)	96	1-Гексен-4-ин-3-ол	836 ± 1	236
C ₆ H ₈ O (<i>Z</i> -XVII)	96	(<i>Z</i>)-3-Гексен-5-ин-2-ол*	782 ± 2	182
C ₆ H ₈ O (<i>E</i> -XVII)	96	(<i>E</i>)-3-Гексен-5-ин-2-ол*	823 ± 1	223
C ₇ H ₁₀ O (IV)	110	(<i>E</i>)-2-Гептен-5-ин-4-ол	956 ± 2	256
C ₇ H ₁₀ O (<i>Z</i> -XVIII)	110	(<i>Z</i>)-3-Гептен-5-ин-2-ол*	933 ± 2	233
C ₇ H ₁₀ O (<i>E</i> -XVIII)	110	(<i>E</i>)-3-Гептен-5-ин-2-ол*	988 ± 1	288
C ₈ H ₁₂ O (VI)	124	1-Октен-4-ин-3-ол	1004 ± 1	204
C ₈ H ₁₂ O (–)	124	6-Метил-6-гептен-4-ин-3-ол*	972**	172
C ₉ H ₁₄ O (IX)	138	(<i>E</i>)-2-Нонен-5-ин-4-ол	1123 ± 1	223
C ₉ H ₁₄ O (VIII)	138	1-Нонен-4-ин-3-ол	1106 ± 1	206
C ₉ H ₁₄ O (V)	138	3-Метил-1-октен-4-ин-3-ол (+1)***	1001 ± 1	101
C ₁₀ H ₁₆ O (X)	152	(<i>E</i>)-2-Децен-5-ин-4-ол	1228 ± 1	228
C ₁₀ H ₁₆ O (–)	152	3,7-Диметил-6-октен-1-ин-3-ол (дегидролиналоол) (+1)***	1124 ± 9	124
C ₁₃ H ₂₂ O (XIII)	194	1-Тридецен-4-ин-3-ол	1488 ± 3	188
Среднее значение для <i>втор</i> -алкенинолов, <i>N</i> = 14:				216 ± 32
Среднее значение для <i>трет</i> -алкенинолов (<i>Z</i> + 1), <i>N</i> = 2:				112 ± 16
Ениновые спирты, содержащие иные структурные фрагменты				
C ₁₁ H ₁₀ O (XII)	158	5-Фенил-1-пентен-4-ин-3-ол	1380 ± 3	280
C ₁₁ H ₁₀ O (XI)	158	(<i>E</i>)-1-Фенил-1-пентен-4-ин-3-ол	1402 ± 2	302
C ₈ H ₁₄ OSi (VIII)	154	5-Триметилсилил-1-пентен-4-ин-3-ол	1007 ± 2	–93
C ₁₄ H ₁₈ OSi (XI)	218	(<i>E</i>)-1-Фенил-5-триметилсилил-1-пентен-4-ин-3-ол	1712 ± 3	212
C ₁₂ H ₁₆ O ₂ Si (XIV)	220	(<i>E</i>)-1-(2-Фурил)-5-триметилсилил-1-пентен-4-ин-3-ол	1553 ± 3	53
C ₁₇ H ₂₄ OSi (XVI)	272	(<i>E</i>)-5-Триэтилсилил-1-фенил-1-пентен-4-ин-3-ол	2036 ± 4	136

* Соединения, содержащие сопряженные двойную и тройную связи; ** курсивом набраны значения RI, известные из литературы; *** символ (+1) – третичные спирты, имеющие дополнительное разветвление *sp*³-углеродного скелета.

два соединения, для которых известны значения RI: 6-метил-6-гептен-5-ин-2-ол и 3,7-диметил-6-октен-1-ин-3-ол (дегидролиналоол). Большая часть соединений, перечисленных в первой части табл. 3 (14 из 16), представляют собой вторичные спирты, содержащие фрагмент >CH–OH; исключениями являются только 3-метил-1-октен-4-ин-3-ол и дегидролиналоол с гидроксильными группами при третичных атомах углерода (или, иначе, имеющих дополнительные разветвления *sp*³-углеродного скелета молекул, далее обозначаемые символом *Z*). Принимая во внимание закономерности газохроматографического удержива-

ния соединений других классов (прежде всего, первичных, вторичных и третичных алканолов), такие изомеры имеют меньшие индексы удерживания и должны быть отнесены в самостоятельные группы. Разветвления углеродного скелета молекул в стерически жестких фрагментах структуры (в том числе при двойных связях C=C) проявляются в существенно меньших вариациях индексов.

Значения RI алифатических ениновых спиртов варьируют от 680 приблизительно до 1490, однако их непосредственное рассмотрение с целью сопоставления со структурами молекул нерацио-

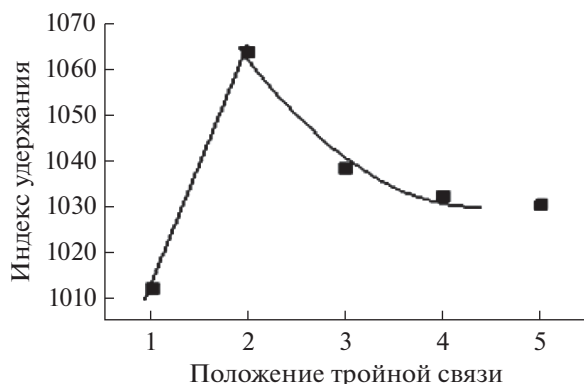


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания изомерных *n*-децинов от положения тройной связи в молекуле (по данным [15]).

нально. Для этого необходимы дополнительные преобразования индексов, например, к форме так называемых гомологических инкрементов, i_{RI} . Гомологические инкременты аддитивных свойств (A) были введены для представления хроматографических данных при их совместной интерпретации с масс-спектрами в хромато-масс-спектрометрии [20]:

$$i_A = A - x\Delta A(\text{CH}_2), \quad (2)$$

где x – целое частное от деления молекулярного массового числа M на 14, $x = \text{int}(M/14)$ (14 – массовое число гомологической разности), $\Delta A(\text{CH}_2)$ – инкремент свойства A для гомологической разности CH_2 .

Подобное преобразование значений различных свойств в гомологические инкременты устраняет их зависимость от положения гомологов в гомологических рядах (от числа атомов углерода в молекуле), тогда как влияние природы функциональных групп и особенностей структуры сохраняется. Следовательно, значения i_{RI} после соответствующей статистической обработки характеризуют уже не отдельные гомологи, а ряды в целом.

Если для газохроматографических индексов удерживания гомологов принять такое “естественное” условие, как $\Delta RI(\text{CH}_2) \approx 100$, то выражение (2) может быть преобразовано к следующему простому соотношению:

$$i_{RI} = RI - 100x. \quad (3)$$

Иногда, например, в обращенно-фазовой ВЭЖХ используют отличные от 100 оценки $\Delta RI(\text{CH}_2) \neq 100$.

Значения i_{RI} для всех охарактеризованных ениновых спиртов также приведены в табл. 3. Их вариации достаточно велики (от 172 до 288), что обусловлено влиянием сразу нескольких факторов. Во-первых, структурные фрагменты

$\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ или $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ при тройных связях $\text{C}\equiv\text{C}$ (иначе – при *sp*-гибридизованных атомах углерода) – жесткие (линейные), что проявляется в увеличении температур кипения и газохроматографических индексов удерживания содержащих такие фрагменты соединений (по сравнению с изомерами). Вариации RI для изомеров других рядов с разным положением связей $\text{C}\equiv\text{C}$ достаточно велики (например, для изомерных *n*-децинов они превышают 50 ед. индекса), а сами зависимости оказываются достаточно сложными [21]. Для их иллюстрации на рис. 1 представлены вариации индексов удерживания *n*-децинов в зависимости от положения тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (по данным [1]), для которых, как и для остальных *n*-алкинов максимальные значения RI наблюдаются для 2-изомеров.

Для иллюстрации этой же структурной особенности весьма показательны различия не только индексов удерживания, но и соответственно гомологических инкрементов (Z) и (E)-изомеров 3-гексен-5-ин-2-ола и 3-гептен-5-ин-2-ола. Значения RI изомеров первого спирта составляют 782 и 823, тогда как второго (всего на метиленовую группу больше) – 933 и 988 (увеличение индексов составляет 151 и 165 ед.). Причина этой аномалии в том, что в молекуле первого спирта жесткий фрагмент структуры содержит четыре атома углерода ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$), тогда как второго – пять ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$). Отнесение (Z) и (E)-изомеров в смесях (соединения XVII и XVIII) проведено на основании спектров ПМР, причем их соотношения согласуются с газохроматографическими данными.

На “уровне” гомологических инкрементов индексов удерживания более простых структурных аналогов эту особенность можно представить следующим образом. Оценка значений i_{RI} для терминальных алкинов составляет 109 ± 13 (при наличии дополнительного разветвления углеродного скелета она уменьшается до 64 ± 10), а для нетерминальных алкинов она равна 158 ± 18 (вычислено по данным [1]).

Во-вторых, к увеличению значений RI может приводить сопряжение связей $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$; максимальное значение $i_{RI} = 288$ принадлежит именно такому изомеру – (E)-3-гептен-5-ин-2-олу. И, наконец, для алифатических ениновых спиртов характерны аномально большие различия индексов (E) и (Z)-изомеров. Для пары изомерных 3-гексен-5-ин-2-олов они составляют 41, а для 3-гептен-5-ин-2-олов – 55 ед. индекса. Для сравнения, различие $RI(Z)$ и (E)-4-октена составляет всего 4, а 3-октенов – 2 ед. индекса [1]. В результате совместного проявления всех перечисленных факторов стандартное отклонение среднего значения i_{RI} алифатических енинолов оказывается довольно большим: 216 ± 32 . Уменьшение неопределен-

Таблица 4. Иллюстрация изменения соотношения между гомологическими инкрементами индексов удерживания и числом атомов углерода в молекуле в последовательности соединений различной формальной неопределенности при переходе через граничное значение $y = 0$

Молекулярная формула	$C_nH_{2n+2}O$	$C_nH_{2n}O$	$C_nH_{2n-2}O$	$C_nH_{2n-4}O$	$C_nH_{2n-6}O$
$y \equiv M(\text{mod}14)$	4	2	0	12	10
Формальная неопределенность	0	1	2	3	4
$n = f(x)$	$n = x - 1$			$n = x$	
Соотношение $i_{RI} = f(n)$, приведенное к единой шкале	$i_{RI} = RI - 100(n + 1)$			$i_{RI} = RI - 100n$	

ности подобных оценок возможно только в результате более подробной структурной классификации рассматриваемых соединений, однако этому препятствует сравнительно небольшое число объектов ($N = 14$), что делает их дальнейшее разделение на подгруппы нерациональным.

Выше отмечено, что два ениновых спирта из перечисленных в табл. 1 гомологов (3-метил-1-октен-4-ин-3-ол и дегидролиналоол) содержат третичные гидроксильные группы. Подобный структурный фрагмент проявляется в существенном уменьшении значений i_{RI} до 101 и 124. Их можно охарактеризовать средним значением (112 ± 16), однако из-за малого числа объектов эту оценку следует рассматривать исключительно как предварительную. Шесть соединений в заключительной части табл. 1 содержат дополнительные функциональные группы (фенильный, триалкилсилильные и 2-фурильный заместители). Из них специальных комментариев заслуживают только фенилзамещенные ениновые спирты, для которых можно выявить элементы аддитивности индексов удерживания относительно алифатических соединений этого класса. Данные базы [1] позволяют охарактеризовать инкремент замещения атома водорода при связях $C \equiv C$ и $C = C$ фенильным фрагментом C_6H_5 (676 ± 35). Как отмечено выше, уменьшение стандартного отклонения этой средней величины возможно только в результате более детальной классификации структур молекул. Тогда, исходя из индекса удерживания 1-пентен-4-ин-3-ола (680 ± 1), можно оценить значения RI 5-фенил-1-пентен-4-ин-3-ола и 1-фенил-1-пентен-4-ин-3-ола: $680 + (676 \pm 35) \approx 1356 \pm 35$ (экспериментальные величины 1380 и 1402).

Сравнение гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания структурных аналогов. Важной особенностью гомологических инкрементов индексов удерживания, которую необходимо учитывать при сравнении данных для структурных аналогов, является “скачок” в 100 ед. индекса при переходе номеров гомологических групп таких аналогов (y) через значение $y = 0$. Номера гомологических групп y были

введены одновременно с параметрами x как вычеты массовых чисел ионов (здесь рассматриваем только молекулярные массовые числа) по модулю 14 [20]:

$$y \equiv M(\text{mod}14). \quad (4)$$

Все многообразие органических соединений по значениям y можно классифицировать на 14 гомологических групп, $0 \leq y \leq 13$ [14]. Допустим, мы сравниваем соединения различной формальной неопределенности, например, с молекулярными формулами последовательности $C_nH_{2n+k}X \rightarrow C_nH_{2n+k-2}X \rightarrow C_nH_{2n+k-4}X \rightarrow \dots$. Если номера гомологических групп молекулярных массовых чисел “пересекают” значение $y = 0$, то величина x скачкообразно уменьшается на единицу. Учитывая важность этой особенности параметров x , ее целесообразно рассмотреть подробнее, например, для последовательности молекулярных формул $C_nH_{2n+2}O \rightarrow C_nH_{2n}O \rightarrow C_nH_{2n-2}O \rightarrow C_nH_{2n-4}O \rightarrow \dots$, что иллюстрируют данные табл. 4.

Все соединения, относящиеся к первым трем молекулярным формулам этой последовательности ($C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$ и $C_nH_{2n-2}O$) и, следовательно, принадлежащие к гомологическим группам 4, 2 и 0 соответственно, характеризуются одинаковым соотношением, связывающим значения параметра x (определяются непосредственно из значений M) и число атомов углерода в молекуле, а именно $n = x - 1$. В справочных таблицах руководства [20] подобные соотношения приведены для различных молекулярных формул. Однако при переходе к соединениям с молекулярной формулой $C_nH_{2n-4}O$ и, следовательно, при увеличении ФН до 3, это соотношение трансформируется в $n = x$. Это означает, что в первых трех случаях связь гомологических инкрементов индексов удерживания с числом атомов углерода в молекуле имеет вид $i_{RI} = RI - 100(n + 1)$, тогда как в последнем оно иное: $i_{RI} = RI - 100n$. Следовательно, для обеспечения возможности сравнения соединений с различными молекулярными формулами между собой последнюю из величин i_{RI} необходимо скорректировать на (-100) ед. индек-

Таблица 5. Сравнение алифатических ениновых спиртов и некоторых их структурных аналогов по значениям гомологических инкрементов индексов удерживания

Группа гомологов, ссылка	$n_C = f(x)$	Z	Диапазон n_C	Число соединений	$i_{RI} \pm s_{i(RI)}$
<i>втор</i> -Алканолы [1]	$x - 1$	0	$C_3 - C_7$	9	85 ± 4
		1	$C_4 - C_7$	7	53 ± 19
<i>трет</i> -Алканолы [1]		0	$C_4 - C_8$	11	24 ± 13
<i>втор</i> -Алкенолы [1]	$x - 1$	0	$C_4 - C_7$	11	63 ± 15
<i>трет</i> -Алкенолы [1]		0	$C_5 - C_6$	2	24 ± 32
<i>втор</i> -Алкинолы [2]	$x - 1$	0, 1	$C_4 - C_{10}$	11	111 ± 25
<i>трет</i> -Алкинолы [2]		1, >1	$C_5 - C_{10}$	10	23 ± 21
<i>втор</i> -Алкенинолы (данная работа)	x	1, >1	$C_3 - C_{13}$	14	216 ± 32 [116 ± 32]*
<i>трет</i> -Алкенинолы (данная работа)		0, 1	$C_9 - C_{10}$	2	112 ± 16 [12 ± 16]*

*В квадратных скобках указаны значения $i_{RI} \pm s_{i(RI)}$ алифатических ениновых спиртов, скорректированные с учетом условия (-100) для сравнения с данными для их структурных аналогов.

са. При уменьшении формальной неопределенности, т.е. в последовательности молекулярных формул в направлении увеличения значений y при “пересечении” границы $y = 13 \rightarrow y = 0$, для обеспечения возможности такого сравнения к значениям i_{RI} нужно прибавить 100. Необходимость применения этого правила возникает при сравнении гомологических инкрементов индексов удерживания характеризующих алифатических ениновых спиртов с данными для их структурных аналогов, результаты которого представлены в табл. 5.

В этой таблице обращают на себя внимание сразу несколько примеров хорошего совпадения значений $i_{RI} \pm s_{i(RI)}$. Прежде всего, они закономерно близки для *втор*-алканолов (85 ± 4) и *втор*-алкенолов (63 ± 15). Вторую подобную пару образуют *втор*-алкинолы (111 ± 25) и впервые охарактеризованные в данной работе вторичные алкениновые спирты (116 ± 32). Заметим, что в последнем случае сравнение как раз и предполагает использование обсуждавшейся выше поправки (-100 ед. инд.). Увеличение значений $i_{RI} \pm s_{i(RI)}$ при наличии связей $C \equiv C$ в молекулах обусловлено отмеченной выше жесткостью фрагментов $C - C \equiv C - C$ или $C - C \equiv CH$. И, наконец, присутствие третичных гидроксильных групп проявляется в практическом совпадении гомологических инкрементов индексов удерживания всех алифатических спиртов с различными значениями ФН, перечисленных в табл. 3: *трет*-алканолов (24 ± 13), *трет*-алкенолов (24 ± 32), *трет*-алкинолов (23 ± 21) и *трет*-алкенинолов (12 ± 16). Последняя величина, как и для вторичных спиртов этой же группы, по-

лучена с учетом поправки (-100 ед. индекса) для сравнения со спиртами другой неопределенности.

Подобное совпадение аналитических характеристик различных соединений, во-первых, представляет интерес как важная закономерность, которой подчиняются газохроматографические параметры удерживания структурных аналогов с одинаковыми функциональными группами, но различающихся формальной неопределенностью. Во-вторых, это условие фактически представляет собой важный критерий проверки правильности результатов для впервые характеризующих классов соединений, не требующий сложных вычислений, а основанный на сопоставлении данных для структурных аналогов.

Авторы благодарят К.В. Гордона (Тольяттинский государственный университет) за выполнение элементных анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The NIST Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2017 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: март 2022 г.).
2. Арцыбашева Ю.П., Зенкевич И.Г. Хроматографическая характеристика α -алкинолов // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. № 3. С. 391. <https://doi.org/10.1134/S1070363214030074>
3. Ротару К.И., Зенкевич И.Г., Костиков Р.Р. Хроматомасс-спектрометрическая характеристика монозамещенных гидразонов этилового эфира глиоксальной кислоты // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 4. С. 73. (Rotaru K.I., Zenkevich I.G., Kostikov R.R.

- GC/MS Characterization of monosubstituted hydrazones of glyoxylic acid ethyl esters // *J. Anal. Chem.* 2016. V. 71. № 14. P. 1377.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934816140136>
4. *Zenkevich I.G., Nosova V.E.* Comparative gas chromatographic/mass spectrometric characterization of di- and trialkyl phosphites // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2019. V. 33. № 16. P. 1324.
<https://doi.org/10.1002/rcm.8473>
 5. *Зенкевич И.Г., Лукина В.М.* Хроматомасс-спектрометрическая характеристика диэтилкеталей алифатических карбонильных соединений // *Аналитика и контроль.* 2019. Т. 23. № 3. С. 410.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.009>
 6. *Зенкевич И.Г., Носова В.Е.* Газохроматографические индексы удерживания в хроматомасс-спектрометрической идентификации алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов и их тиоаналогов // *Масс-спектрометрия.* 2019. Т. 16. № 1. С. 58. (*Zenkevich I.G., Nosova V.E.* Gas chromatographic retention indices in GC/MS identification of alkyl dichlorophosphates, dialkylchlorophosphates, and their thio analogues // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 14. P. 1421.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819140120>
<https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.18>
 7. *Елисеенков Е.В., Зенкевич И.Г.* Хроматомасс-спектрометрическая характеристика замещенных 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов // *Масс-спектрометрия.* 2020. Т. 176. № 1. С. 48. (*Eliseenkov E.V., Zenkevich I.G.* Characterization of substituted 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes by gas chromatography – mass spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 14. P. 1790.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820140087>
<https://doi.org/10.25703/NS.2020.17.15>
 8. *Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В.* Принципы контроля правильности газохроматографических индексов удерживания ранее не охарактеризованных аналитов (на примере 2-арил-1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов) // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 12. С. 1129. (*Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V.* Principles of controlling the correctness of gas-chromatographic retention indices of previously uncharacterized analytes (based on an example of 2-aryl-1,3-dioxolanes and 2-aryl-1,3-dioxanes) // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 12. P. 1608.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820120>
<https://doi.org/10.31857/S0044450220120154>
 9. *Macak J., Nabivach V., Buryan P., Sindler J.* Dependence of retention indices of alkylbenzenes on their molecular structures // *J. Chromatogr. A.* 1982. V. 234. P. 285.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81867-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81867-1)
 10. *Shivashankar S., Roy T.K., Moorthy P.N.R.* Headspace solid phase microextraction and GC/MS analysis of the volatile components in seed and cake of *Azadirachata indica* A. juss // *Chem. Bull “Politehnika”, Timisoara, Romania.* 2012. V. 57 (71). № 1. P. 1.
 11. *Nivinslien R., Gudalevic A., Mockute D., Meskaskiene V., Grigalinnaitė B.* Influence of urban environment on chemical composition of *Tilia cordata* essential oil // *Chemija.* 2007. V. 18. № 1. P. 44.
 12. *Moldao-Martin M., Beirao-da-Costa S., Neves C., Cavaleiros C., Salgueiro L., Beirao-da-Costa M.L.* // Olive oil flavored by the essential oil of *Mentha piperita* and *Thymus mastichina* L. // *Food Qual. Pref.* 2004. V. 15. P. 447.
 13. *Brandsma L.* Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2004. 469 p.
 14. *Jones E.R.H., McCombie J.T.* Studies in the polyene. Part VI. The preparation of ethynylcarbinols from α,β -unsaturated aldehydes // *J. Chem. Soc.* 1942. P. 733.
 15. *Golovanov A.A., Odin I.S., Gusev D.M., Vologzhanina A.V., Sosnin I.M., Grabovskiy S.A.* Reactivity of cross-conjugated enynones in cyclocondensations with hydrazines: Synthesis of pyrazoles and pyrazolines // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. № 10. P. 7229.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00569>
 16. *Skattebøl L., Jones E.R.H., Whiting M.C.* 1-Phenyl-1-penten-4-yn-3-ol // *Org. Synth.* 1959. V. 39. № 10. P. 56.
 17. *Landgreb J.A., Rynbrandt R.H.* Synthesis of o-, m-, and p-ethynylbenzyl chloride and closely related structures. The electronic nature of the acetylene group // *J. Org. Chem.* 1966. V. 31. № 8. P. 2585.
 18. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 51.
 19. Kovats' retention index system / *Encyclopedia of Chromatography* / Ed. J. Cazes. J. 3rd Ed. Boca Raton: CRC Press (Taylor & Francis Group), 2010. P. 1304.
 20. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
 21. *Kuningas K., Rang S., Kailas T.* Relationships between the structure and retention of n-alkenes and n-alkynes on silicone phases // *J. Chromatogr.* 1990. V. 520. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(90\)85094-C](https://doi.org/10.1016/0021-9673(90)85094-C)