

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544.43

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ СОРБЦИИ СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЯ НА НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ ДВ-1

© 2020 г. О. Д. Лукина^а, Е. Л. Красных^{а,*}, С. В. Портнова^а, С. В. Леванова^а

^а Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 10.09.2019 г.

Методом газожидкостной хроматографии на неполярной фазе ДВ-1, в интервале температур 423.2–523.2 К определены логарифмические индексы удерживания, энтальпии сорбции при средней температуре эксперимента и при 298.2 К сложных эфиров неопентилгликоля и одноосновных карбоновых кислот C₂–C₆ линейного и разветвленного строения. Получены температурные зависимости индексов удерживания исследованных соединений и показана их линейность в исследованном интервале температур. Проведен анализ полученных значений энтальпии сорбции.

Ключевые слова: сложные эфиры, неопентилгликоль, времена удерживания, логарифмические индексы удерживания, энтальпия сорбции

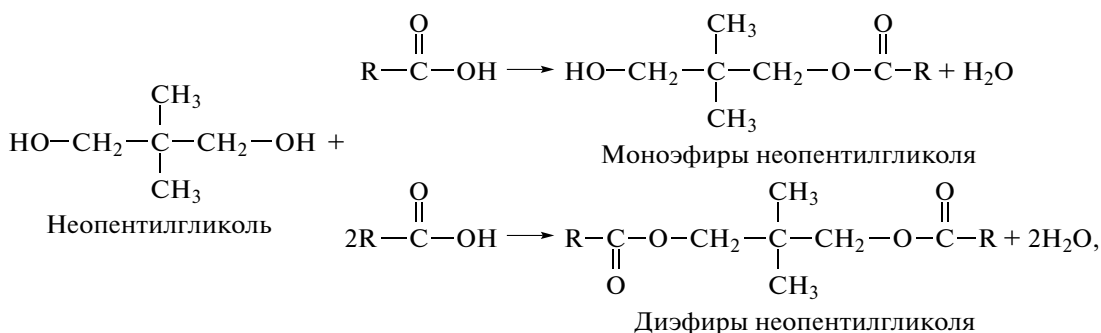
DOI: 10.31857/S0044453720030188

Сложные эфиры неопентилгликоля и карбоновых кислот обладают пониженным потенциалом окисления и гидролиза по сравнению с природными сложными эфирами. Они могут использоваться в качестве пластификаторов, регуляторов вязкости для полимеров. Особый интерес к данным структурам обусловлен возможностью их применения в качестве основы для синтетических смазочных масел [1].

Данная работа продолжает цикл исследований процесса сорбции в условиях газожидкостной хроматографии на неполярной фазе ДВ-1 сложных эфиров карбоновых кислот и многоатомных спиртов с различным содержанием эфирных и гидроксильных групп в молекуле [2–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложные эфиры неопентилгликоля получали азеотропной этерификацией. В качестве этерифицирующих агентов использовали карбоновые кислоты линейного и разветвленного строения, содержащих от 2 до 6 атомов углерода в молекуле. Мольное соотношение реагентов неопентилгликоль:кислота составило 1 : 4. Синтез проводили в присутствии бензола (при получении эфиров кислот C₂–C₅), толуола (при получении эфиров кислот C₆–C₇). В качестве катализатора использовали ортофосфорную кислоту (с концентрацией 72.5%) в количестве 1 мас. %.



где R – CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, n-C₅H₁₁, n-C₆H₁₃, изо-C₃H₇, изо-C₄H₉, трет-C₄H₉.

Избыток кислоты из реакционной массы удаляли перегонкой с водоструйным вакуумным на-

Таблица 1. Экспериментальные значения индексов удерживания и коэффициенты температурных зависимостей сложных эфиров неопентилгликоля ($I = aT_c + b$, T_c – температура колонки)

R	I , ед.				$\Delta I/\Delta T$	a	b	R^2
Моноэфиры неопентилгликоля								
	423.2 К	433.2 К	443.2 К	453.2 К				
CH ₃ –	1015.4 ± 0.1	1017.7 ± 0.1	1019.4 ± 0.1	1021.7 ± 0.1	2.1	0.206	984.5	0.997
C ₂ H ₅ –	1108.1 ± 0.1	1110.3 ± 0.1	1112.5 ± 0.1	1114.7 ± 0.1	2.2	0.219	1075.2	0.999
	453.2 К	463.2	473.2	483.2				
<i>n</i> -C ₃ H ₇ –	1204.4 ± 0.1	1206.7 ± 0.4	1209.0 ± 0.1	1211.5 ± 0.1	2.4	0.237	1161.7	0.998
	473.2 К	483.2	493.2	503.2				
<i>n</i> -C ₄ H ₉ –	1305.9 ± 0.1	1308.6 ± 0.1	1311.4 ± 0.1	1314.1 ± 0.1	2.7	0.272	1251.5	0.999
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ –	1262.3 ± 0.1	1265.1 ± 0.1	1268.0 ± 0.1	1271.1 ± 0.1	2.9	0.292	1203.9	0.999
	493.2 К	503.2	513.2	523.2				
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ –	1408.9 ± 0.1	1412.0 ± 0.1	1415.0 ± 0.1	1418.3 ± 0.1	3.1	0.313	1340.1	0.999
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ –	1511.2 ± 0.1	1514.4 ± 0.2	1518.1 ± 0.2	1521.8 ± 0.4	3.5			
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ –	1207.7 ± 0.1	1211.2 ± 0.1	1214.6 ± 0.1	1218.4 ± 0.1	3.6	0.356	1129.3	0.999
	463.2 К	473.2	483.2	493.2				
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ –	1168.0 ± 0.1	1170.1 ± 0.1	1172.2 ± 0.1	1174.7 ± 0.1	2.2	0.223	1125.6	0.998
Диэфиры неопентилгликоля								
	423.2 К	433.2	443.2	453.2				
CH ₃ –	1138.8 ± 0.1	1139.2 ± 0.1	1139.6 ± 0.1	1140.0 ± 0.1	0.4	0.041	1132.7	0.996
C ₂ H ₅ –	1318.0 ± 0.1	1318.5 ± 0.1	1319.0 ± 0.1	1319.6 ± 0.1	0.5	0.053	1310.1	0.998
	453.2 К	463.2	473.2	483.2				
<i>n</i> -C ₃ H ₇ –	1490.7 ± 0.1	1491.7 ± 0.1	1492.5 ± 0.1	1493.4 ± 0.1	0.9	0.089	1474.8	0.999
	473.2 К	483.2	493.2	503.2				
<i>n</i> -C ₄ H ₉ –	1678.2 ± 0.1	1679.4 ± 0.1	1680.7 ± 0.5	1681.7 ± 0.1	1.2	0.119	1654.2	0.997
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ –	1591.3 ± 0.1	1592.4 ± 0.1	1593.7 ± 0.1	1595.0 ± 0.1	1.2	0.122	1566.9	0.997
	493.2 К	503.2	513.2	523.2				
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ –	1868.1 ± 0.1	1869.7 ± 0.1	1871.2 ± 0.1	1872.9 ± 0.1	1.6	0.159	1832.9	0.999
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ –	1471.2 ± 0.2	1473.5 ± 0.1	1475.9 ± 0.1	1478.4 ± 0.1	2.4	0.241	1418.1	0.999
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ –	2057.7 ± 0.1	2059.4 ± 0.1	2061 ± 0.1	2062.2 ± 0.1	1.7	0.169	2020.6	0.999
	463.2 К	473.2	483.2	493.2				
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ –	1412.3 ± 0.1	1413.3 ± 0.3	1414.2 ± 0.2	1415.4 ± 0.1	1.0	0.101	1393.1	0.997

сосом и промывкой содовым раствором. Очищенную от следов кислоты реакционную массу разделяли ректификацией под вакуумом с выделением целевого эфира.

Определение времен удерживания проводили в изотермическом режиме на базе газового хроматографа “Кристалл-2000М” с использованием программного обеспечения “Хроматек-Аналитик”. Прибор оснащен пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером 100 м × 0.2 мм × 0.5 мкм с привитой неподвижной жидкой фазой DB-1 (диметилполисилоксаном). Условия эксперимента: температура испарителя – 623.2 К, температура детектора – 573.2 К, температура колонки 423.2–523.2 К. Газ-носитель – гелий, расход 0.7 мл/мин, деление потока 1/100. Объем вводимой пробы 0.2 мкл.

Методика эксперимента и расчета индексов удерживания, фактора удерживания, энтальпии сорбции при средней температуре эксперимента $\Delta_{\text{сорб}} \bar{H}$ (кДж/моль), а также приведения энтальпии сорбции к 298.2 К подробно описана в предыдущих работах [2–4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения индексов удерживания и коэффициенты их температурных зависимостей представлены в табл. 1. Все зависимости линейны, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между молекулами вещества в сорбенте [5]. Приращение индексов на 10 градусов ($\Delta I/10$) для моноэфиров составляет от 2 до 4 е.и., для диэфиров – 0.4–2.4 е.и. Зависимости индек-

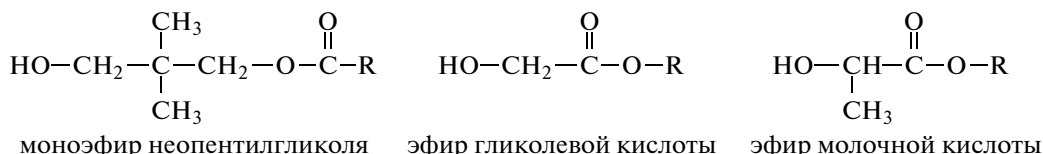
сов удерживания от числа углеродных атомов в алкильном заместителе эфиров описываются следующими уравнениями:

для моноэфиров

$$I_{220} = 96.00n_C + 834.4, \quad R^2 = 0.999, \quad (1)$$

для диэфиров

$$I_{220} = 182.9n_C + 770.7, \quad R^2 = 0.999. \quad (2)$$



Для объяснения такого поведения были определены энтальпии сорбции для линейных алканов C_{10} – C_{16} , на основе которых рассчитывались ин-

Результаты расчета энтальпий сорбции величин $\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}$ и $\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}^\circ$ (298.2 К) сложных эфиров неопентилгликоля представлены в табл. 2. Видно, что величины энтальпий сорбции линейно зависят от числа углеродных атомов в алкильном заместителе для моно- и диэфиров неопентилгликоля. При этом приращение энтальпии сорбции на CH_2 -группу в моноэфирах составляет 5.7 кДж/моль, что выше, чем в эфирах гликолевой и молочной кислот (4.4 кДж/моль) [4], обладающих похожей структурой.

дексы удерживания (табл. 2). Изменение энтальпии сорбции на CH_2 -группу у рассматриваемых нормальных алканов составляет 5.4 кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с приращением в моноэфирах неопентилгликоля. Анализ структур моноэфиров неопентилгликоля, эфиров гликолевой, молочной кислот показывает, что величина энтальпии сорбции зависит от отношения гидроксильных, эфирных групп к алкильной составляющей молекулы. Возрастание количества метильных групп увеличивает $\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}^\circ$ (298.2 К), приближаясь к значениям, характерным для *n*-алканов.

У диэфиров неопентилгликоля приращение энтальпии сорбции на CH_2 -группу составляет 4.3 кДж/моль, т.е. наличие эфирных групп ($-\text{COO}-$) снижает величину энтальпии сорбции по сравнению с нормальными алканами. Похожая зависимость была отмечена и для триэфиров триметилпропана с тремя эфирными группами в структуре, где вклад на CH_2 -группу составляет 3.8 кДж/моль [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-08-00928 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang S., Li S., Liu L. et al. // Tribol Int. 2015. V. 86. P. 42.
2. Жабина А.А., Красных Е.Л. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2132.
3. Красных Е.Л., Александров А.Ю., Соколова А.А. и др. // Там же. 2017. Т. 91. № 2. С. 372.
4. Портнова С.В., Ямицкова Ю.Ф., Красных Е.Л. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 135.
5. Pavlovskii A.A., Hérberger K., Zenkevich I.G. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1445. P. 126.
6. Красных Е.Л., Портнова С.В. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 4. С. 739.

Таблица 2. Результаты расчета энтальпии сорбции (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_{\text{ж}}^n C_p^\circ$ [6], Дж/(моль К)	$T_{\text{ср}}$, К	$-\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}$ ($T_{\text{ср}}$)	$-\Delta_{\text{сорб}}\bar{H}^\circ$ (298.2 К)
Моноэфиры неопентилгликоля				
CH_3-	110.8	438.2	44.2 ± 0.1	59.7
C_2H_5-	117.9	438.2	47.9 ± 0.1	64.4
<i>n</i> - C_3H_7-	125.1	468.2	49.8 ± 0.3	71.0
<i>n</i> - C_4H_9-	132.2	488.2	50.9 ± 0.1	76.0
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}-$	139.4	508.2	53.0 ± 0.1	82.3
<i>изо</i> - C_3H_7-	122.6	478.2	47.0 ± 0.2	69.1
<i>изо</i> - C_4H_9-	130.1	488.2	49.6 ± 0.1	74.3
<i>трет</i> - C_4H_9-	125.9	508.2	46.9 ± 0.1	73.3
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}-$	146.5	518.2	55.3 ± 0.2	87.7
Диэфиры неопентилгликоля				
CH_3-	102.9	438.2	49.8 ± 0.1	64.2
C_2H_5-	112.6	438.2	56.2 ± 0.1	71.9
<i>n</i> - C_3H_7-	123.3	468.2	60.0 ± 0.1	80.9
<i>n</i> - C_4H_9-	134.6	488.2	63.9 ± 0.1	89.4
<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}-$	146.4	508.2	68.2 ± 0.1	98.9
<i>изо</i> - C_3H_7-	118.9	478.2	55.9 ± 0.1	77.3
<i>изо</i> - C_4H_9-	130.8	488.2	61.2 ± 0.1	86.1
<i>трет</i> - C_4H_9-	123.4	508.2	55.5 ± 0.1	81.4
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}-$	158.6	518.2	72.9 ± 0.2	105.2
Алканы				
C_{10}	81.7	438.2	45.1 ± 0.1	56.5
C_{11}	88.9	438.2	48.5 ± 0.1	60.9
C_{12}	96.0	438.2	51.9 ± 0.1	65.4
C_{13}	103.1	468.2	54.4 ± 0.2	71.9
C_{14}	110.2	508.2	54.7 ± 0.1	77.8
C_{15}	117.4	508.2	57.8 ± 0.1	82.4