ХИМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

С.В. Курбатова, Е.А. Колосова, Н.В. Соловова, Е.Е. Финкельштейн[1], М.Н. Земцова[2]

Изучены закономерности хроматографического поведения некоторых кислородсодержащих производных адамантанами с различными функциональными группами. Показано влияние различных заместителей, введенных в адамантановый каркас, на удерживание полярными и неполярными неподвижными фазами.

В литературе опубликованы сведения о хроматографическом исследовании некоторых кислородсодержащих производных адамантана [1, 2]. В частности, авторами [3, 4] представлены значения ИУ некоторых алкиладамантилкетонов, в работе [5] — ИУ некоторых гидроксипроизводных адамантана и эфиров адамантанкарбоновой кислоты. Следует отметить, однако, что при этом в литературе отсутствуют данные о взаимосвязи строения кислородсодержащих производных адамантана и их хроматографического удерживания, не охарактеризовано влияние природы функциональной группы, внутри- и межмолекулярных взаимодействий на сорбционные характеристики.

Были изучены закономерности хроматографического поведения некоторых кислородсодержащих производных адамантана с различными функциональными группами. ИУ некоторых представителей разных классов кислородсодержащих производных адамантана на неподвижных фазах разной полярности представлены в табл.1. Каждое значение ИУ определяли из 5–8 опытов. Стандартное отклонение не превышало 3–5 ед. индекса.

Структура молекул органических соединений определяет их физико- химические свойства, в том числе и величины хроматографического удерживания. Известно, что параметры удерживания пропорциональны изменению свободной энергии, связанному с процессом хроматографического распределения, таким образом, соотношения между структурой разделяемых веществ и их хроматографическими параметрами можно рассматривать как пример линейного соотношения свободной энергии (ЛССЭ) [6].

Как видно из табл. 1, введение различных заместителей в адамантановый каркас по-разному сказывается на удерживании полярными и неполярными неподвижными фазами. Максимальный вклад в удерживание (δI) вносят OH- и COOH-группы

[1]Курбатова Светлана Викторовна, Колосова Елена Александровна, Соловова Наталья Валентиновна, Финкельштейн Елена Егоровна, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета.

[2]Земцова Маргарита Николаевна, кафедра органической химии Самарского государственного технического университета.

адамантанола-1 и адамантанкарбоновой кислоты на неподвижной фазе карбовакс 20М. Величина инкремента ОН-группы составляет при этом 660 ед. индекса, что на 100 ед. индекса ниже вклада δI(OH) н-алканолов и весьма близко к δI(OH) циклогексанола (690 ед. индекса) [7]. Вклад COOH-группы адамантанкарбоновой кислоты составляет 1000 ед. индекса на карбоваксе 20М, в то время как для кислот алифатического ряда (с C_3 по C_{12}) эта величина равна 1300 ед.индекса. Для неполярных неподвижных фаз значения δI(OH) и δI(COOH) производных адамантана составляют 140–150 и 280–330 ед. индекса соответственно, а для н-алканолов и предельных одноосновных карбоновых кислот эти значения равны 250 и 600–700 ед. индекса [7].

Как следует из данных по хроматографическому удерживанию, адамантанол-1 элюируется значительно раньше изомера с гидроксильной группой в положении 2 как на неполярной, так и на полярных неподвижных фазах.

Известно, что для карбовакса 20М характерно образование водородной связи с молекулами сорбатов. Поскольку 1-адамантильный радикал проявляет более сильный индукционный эффект по сравнению с 2-адамантилом [8], следовало бы ожидать, что эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода адамантанола-1 будет больше, чем у адамантанола-2 и, следовательно, более значительным будет удерживание по сравнению с адамантанолом-2. В действительности же наблюдается иная картина сорбции, которая может быть удовлетворительно объяснена влиянием эффекта клетки. Очевидно, что помимо положительного индукционного эффекта, оказываемого 1-адамантильным радикалом на атом кислорода в α-положении, имеет место обратный процесс, связанный с поглощением электронной плотности кислорода адамантильным ядром (см. рисунок). Как уже отмечалось, 2-адамантильный радикал к такому внутримолекулярному взаимодействию не способен, поэтому на атоме кислорода в адамантаноле-2, возможно, сосредоточен больший эффективный отрицательный заряд, чем в адамантаноле-1. Аналогичным образом ведут себя 1- и 2-аминоадамантаны.

Рис. Проявление эффекта клетки
в 1-адамантаноле

1-гидроксиметиладамантан удерживается значительно лучше, чем 1-адамантанол. Вклад ОН-группы при этом составляет 203 и 642 ед. индекса на неполярной и полярной фазах соответственно. По-видимому, удаление гидроксила от адамантанового ядра уменьшает его участие в эффекте клетки, поэтому в гидроксиметиладамантане вклад ОН-группы в удерживание значительно повышается за счет образования водородных связей с молекулами карбовакса и усиления дисперсионного взаимодействия с апиезоном L.

Нами исследовано хроматографическое поведение кетонов различного строения, данные об удерживании которых представлены в табл. 2–4. Как следует из таблиц, удерживание кетонов определяется как общими размерами молекул, содержащих объемные заместители в адамантановом каркасе, их молекулярной массой, так и природой заместителей, особенно в случае полифункциональных производных. Максимальные значения удерживания характерны для галоидадамантилкетонов с

фенильными радикалами в качестве заместителя в адамантановом каркасе. При переходе от неполярных НФ к полярным значения ИУ возрастают в связи с проявлением специфических взаимодействий. Замена атома хлора на бром в адамантильном радикале кетонов приводит к закономерному возрастанию значений ИУ в связи с увеличением объема молекулы и большей поляризуемостью брома по сравнению с атомом хлора.

При замене фенильного радикала на тиенильный также наблюдается резкое возрастание величин удерживания в связи с большим вкладом тиенила в удерживание по сравнению с фенилом. Так, переход от 3-хлор-(1-адамантил)-(п-метоксифенил) кетона к 3-хлор-(1-адамантил)-(2-тиенил)кетону сопровождается приростом величины ИУ на 100 единиц для апиезона L и 490 — для карбовакса 20М.

Еще большее удерживание характерно для кетонов с двумя тиенильными радикалами, прежде всего, за счет возрастания сил дисперсионного взаимодействия.

Для алкилдамантилкетонов увеличение длины углеводородного радикала алкила приводит к закономерному росту значений индексов удерживания. Переход от изомеров с нормальным алкилом к алкилдамантилкетонам, содержащим радикал изостроения, понижает значения индексов удерживания вследствие экранирующего влияния метильных групп изоалкила. В итоге оказывается примерно одинаковым вклад в удерживание, например, изопропильной и этильной групп. В целом значение гомологической разности $\delta I(CH_2)$ оказывается сопоставимым с аналогичными значениями для кетонов циклического строения [9]. Например, значение δI для 1-метилциклогексанона составляет 73 ед. инд. на апиезоне L, а для н-алканонов-2 даже несколько превышает 100 ед. инд., то есть вклад метиленового звена в н-алканах. Известно, что для н-алканонов-2 основой вклад в удерживание вносит ориентационное взаимодействие [7], тогда как для циклических кетонов преобладают дисперсионные силы.

В случае ариладамантилкетонов вклад в удерживание оказывается выше для полярной неподвижной фазы за счет специфических взаимодействий, а для алкиладамантилкетонов более существенна роль дисперсионного взаимодействия, увеличивающегося с ростом длины цепи алкильного радикала и уменьшающегося при переходе от неполярной неподвижной фазы к полярной.

Различным хроматографическим удерживанием обладают адамантилкетоны с карбонильной группой, непосредственно связанной с адамантильным фрагментом и отделенной от него метиленовым звеном. По-видимому, наличие CH_2- группы между адамантилом и карбонилом препятствует возможному внутримолекулярному взаимодействию атома кислорода с адамантильным ядром, однако здесь может сказываться влияние и стерического фактора, пренебрегать которым в случае производных адамантана, очевидно, нельзя.

Таблица 1

Индексы удерживания некоторых кислородсодержащих производных адамантана

Соединение	Неподвижная фаза				
	Апиезон L	ПМС 1000	Реоплекс 400	OV 275	Карбовакс 20М
Диметиловый эфир малоновой кислоты	1089	902	936	1283	1328
Адамантанкарбоновая кислота	1498	1433	1522	1546	2118
Адамантанол-1	1333	1270	—	—	1775
Адамантанол-2	1405	—	—	—	1830
1-Гидроксиметиладамантан	1435	—	—	—	1990

Таблица 2

Вклады в удерживание метиленовых звеньев $\delta I(CH_2)$ алкиладамантилкетонов на неподвижных фазах разной полярности

Соединение	Апиезон L		OV-275		Карбовакс 20М	
	I	δI	I	δI	I	δI
Метиладамантил-1-кетон	1076	—	1208	—	1222	—
Этиладамантил-1-кетон	1164	88	1265	57	1275	53
н-Пропиладамантил-кетон	1243	79	1334	69	1344	65
н-Бутиладамантил-кетон	1330	87	1420	86	1430	86
н-Пентиладамантил-кетон	1400	70	1492	72	1499	69
Изопропиладаман-тилкетон	1193	—	1296	—	1296	—
Изобутиладаман-тилкетон	1260	67	1340	74	1460	84
Адамантан	1216	—	1308	—	1363	—

Таблица 3

Логарифмические индексы удерживания некоторых адамантилкетонов

Название вещества	Апиезон L	Карбовакс 20М	OV-275
I	2025	2141	2376
II	2051	2024	2391
III	2255	2569	2419
IV	1793	2256	2497
V	—	2772	2556
VI	2142	2201	2663
VII	1951	2148	2616
VIII	2014	2198	2438
IX	2220	2231	2590
X	2018	—	2556

Примечание:

I – (Адамантил-1)-метилфенилкетон
II – (Адамантил-1)-метил-(п-метилфенил)кетон
III – (Адамантил-1)-метил(п-метоксифенил)кетон
IV – 3,5-Диметил-(адамантил-1)-(п-метоксифенил)кетон
V – (Адамантил-2)-(п-метоксифенил)кетон
VI – 3-Хлор-(адамантил-1)-(п-метоксифенил)кетон
VII – 3-Бром-(адамантил-1)-фенилкетон
VIII – 3-Бром-(адамантил-1)-(п-метилфенил)кетон
IX – 3-Бром-(адамантил-1)-(п-метоксифенил)кетон
X – Адамантил-1-фенилкетон

Таблица 4

Логарифмические индексы удерживания некоторых адамантилтиенилкетонов

Название вещества	Реоплекс		ПМС 100	SE-30	
	150°C	170°C	170°C	220°C	260°C
I	1486	1418	1491	2681	2346
II	1484	1420	1501	2503	2080
III	1478	1424	1495	2503	2584
IV	1478	1424	1495	2584	2157
V	1484	1436	—	—	2680
VI	1482	1482	1495	2378	2010
VII	1485	1485	1507	—	2606

Примечание:

I – 3-Хлор-(1-адамантил)-(2-тиенил)-кетон
II – 1-Адамантил-(2-тиенил)-кетон
III – 1-Адамантилметил-(2-метилтиенил)кетон
IV – 1-Адамантилметил-(2-метилтиенил)кетон
V – 1-Адамантил-(2,2'-дитиенил)кетон
VI – 3,5-Диметил-1-адман-тил-(2,2'-дитиенил)-кетон
VII – Адамантил-2-(2,2'-дитиенил)кетон

Список литературы

[1] *Лантвоев В.И.* Определение констант диссоциации 2-замещенных-1-адамантан-карбоновых кислот // Журн. органич. химии. 1976. Т.12. N 12. С.2516–2523.

[2] *Моисеев И.К., Коновалова В.П., Новиков С.С.* Адамантан и его производные. Синтез производных адамантана на основе метиловых эфиров оксиадамантан-карбоновых кислот // Журн. органич. химии. 1978. Т.14. N 9. С.1868–1873.

[3] *Шатц В.Д., Авотс А.А., Беликов В.А.* Хроматографические спектры кетонов // Изв. АН Латв. ССР. 1977. N 1. С.64–68.

[4] *Шатц В.Д.* Исследование закономерностей хроматографического удерживания полярных соединений и их автоматизированная идентификация: Дис. канд. хим. наук. Рига: Ин-т органич. химии. 1977. 178 с.

[5] *Burchard J., Vais J., Vodicka L., Landa S.* Adamantane and its derivatives // J.Chrom. 1969. V.42. P.207–218.

[6] *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1983. 344 с.

[7] *Уралец В.П., Головня Р.В.* Выбор условий газохроматографического анализа смесей монокарбонильных соединений // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33. N 4. С.782–785.

[8] *Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю.* Дипольные моменты 1-замещенных производных адамантана // Журн. общей химии. 1971. Т.41. N 7. С.1633–1635.

[9] *Хоффман Р.* Молекулы, ждущие своих творцов // Журн. ВХО им. Менделеева. 1991. Т.36. N 3. С.261–264.

GAS-CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATION OF ADAMANTANE OXYGEN DERIVATIVES

S.Kurbatova, E.Kolosova, N.Solovova, E.Finkelshtein [3], M.Zemtsova[4]

Cromatographic behaviour of some adamantane oxygen derivatives was investigated on columns with polar and non-polar stationare phases. The Kovats indices and contributions of different substituents to the retention of corresponding adamantane derivatives have been determined.

[3]Svetlana Kurbatova, Elena Kolosova, Nataliya Solovova, Elena Finkelshtein. Chair of general chemistry and chromatography. Samara state university.

[4]Margarita Zemtsova. Chair of organic chemistry. Samara state technical university.