

УДК 547-326; 54.061

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЛИНЕЙНЫХ СПИРТОВ C1–C4**А.Ю. Александров, аспирант, С.П. Сафронов, ассистент, Е.Л. Красных[@], доцент, С.В. Леванова, заведующий кафедрой***Самарский государственный технический университет
443100, Самара, Россия**[@]Автор для переписки, e-mail: ikinterm@samgtu.ru*

Экспериментально определены индексы удерживания 18 метиловых, этиловых, пропиловых и бутиловых эфиров жирных кислот C16–C22, в температурном интервале 240–280С. Показана линейная зависимость индексов удерживания от температуры для всех эфиров. Предложены уравнения для предсказания индексов удерживания эфиров жирных кислот в зависимости от спиртового и кислотного остатков.

Ключевые слова: *индексы удерживания, газо-жидкостная хроматография, идентификация, метиловые эфиры жирных кислот, регуляторы вязкости.*

RETENTION INDICES OF ESTERS OF FATTY ACIDS AND ALCOHOLS C1–C4**A.Y. Aleksandrov, S.P. Safronov, E.L. Krasnykh[@], S.V. Levanova***Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia**[@]Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru*

During the production of PVC articles a composition was prepared with different additives that give the required exploitation properties. Among these additives there are viscosity regulators which are capable of changing PVC pastes viscosity over a broad range. There is quite a large variety of viscosity regulators, though in recent times a growing interest is generated by viscosity regulators made of renewable plant-based raw materials that feature high environmental indicators. Mostly, these are fatty acid methyl esters obtained through transesterification of vegetable oils with methanol. However, it is possible to use ethyl, propyl and butyl esters of fatty acids as viscosity regulators. In this connection it leads to a problem of chemical compounds identification. The most simple and effective method to identify such compounds is to use retention indexes based on gas-liquid chromatography. Experimental identification of retention indexes of 18 methyl, ethyl, propyl and butyl esters of fatty acids C16–C22 within a temperature range of 240–280°C was carried out. It shows the linear dependence of retention indexes on temperature for all esters. Equations to predict retention indexes of fatty acids esters were found.

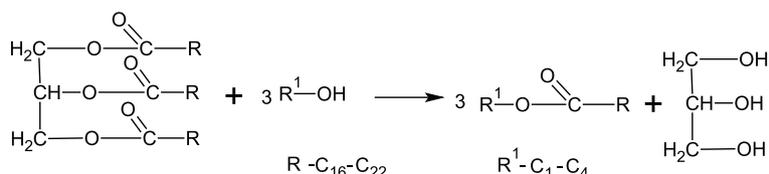
Keywords: *retention indices, gas-liquid chromatography, identification, methyl esters of fatty acids, viscosity adjusters.*

При производстве изделий из ПВХ важную роль играют полимерные композиции, добавляемые в ПВХ и придающие ему необходимые эксплуатационные свойства. В состав этих композиций входят регуляторы вязкости, позволяющие изменять физико-механические свойства ПВХ-паст в широких пределах. Спектр используемых регуляторов вязкости достаточно широк, однако в последнее время все больший интерес представляют регуляторы вязкости, полученные из возобновляемого растительного сырья, которые имеют высокие экологические показатели.

Это в основном метиловые эфиры жирных кислот, получаемые переэтерификацией растительных масел с метанолом. Такие регуляторы вязкости являются экологически чистыми, что и обуславливает широту их использования. Однако возможно использование в качестве регуляторов вязкости и этиловых, пропиловых и бутиловых эфиров жирных кислот; они имеют более высокие температуры кипения, по сравнению с метиловыми, и соответственно, более низкую эмиссию из готовых изделий, что делает их привлекательными для производства ПВХ-изделий.

При синтезе новых соединений и их смесей возникает проблема идентификации составов. Наиболее простой и эффективный способ идентификации подобных соединений – это использование индексов удерживания на основе ГЖХ. В литературе имеется информация для ряда метиловых эфиров жирных кислот, полученных на фазах OV-101 и SE-30 [1–5], но отсутствуют значения индексов удерживания для эфиров с более тяжелым спиртовым остатком.

Цель настоящей работы – определить индексы



В случае метилового спирта реакционная масса разделялась на глицериновый и эфирный слои, эфирный слой промывался водой. При использовании более тяжелых спиртов отделения глицеринового слоя не происходило, поэтому вся реакционная масса направлялась на отмывку от глицерина. После отмывки водой эфиры сушили над слоем CaCl₂ и разгоняли под вакуумом при остаточном давлении 10–15 мм рт. ст. Идентификация эфиров и определение их строения было выполнено в работе [7]. Полученные эфиры использовали для определения индексов удерживания.

Определение времен удерживания проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитика на базе хроматографа «Кристалл-2000М» на капиллярной колонке 50 м × 0.25 мм с привитой фазой OV-101 в изотермическом режиме, температура испарителя – 350°C, температура детектора – 300°C. Газ-носитель – гелий, деление потока 1/40. Пробы 1 мкл смесей исследуемых эфиров и 1 мкл *n*-алканов растворяли в 1 мл метанола [8, 9] и вводили 1 мкл раствора микрошприцем в испаритель. Все измерения проводили в изотермическом режиме по методикам, представленным в работах [8, 9].

Расчет индексов удерживания производили по формуле Ковача [9]:

$$I_x = \frac{\lg(t'_x) - \lg(t'_z)}{\lg(t'_{z+1}) - \lg(t'_z)} \cdot 100 + 100 \cdot Z$$

где t'_x , t'_z , t'_{z+1} – исправленное время удерживание эфира и *n*-алканов с количеством углеродных атомов Z и Z+1, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные величины индексов удерживания определялись из 5-7 измерений (табл. 1). Доверительный интервал величин индексов не более ±1.0 единицы индекса (е.и.). На рисунке, в качестве

удерживания метиловых, этиловых, *n*-пропиловых и *n*-бутиловых эфиров жирных кислот, полученных переэтерификацией растительных масел с соответствующими спиртами.

Экспериментальная часть

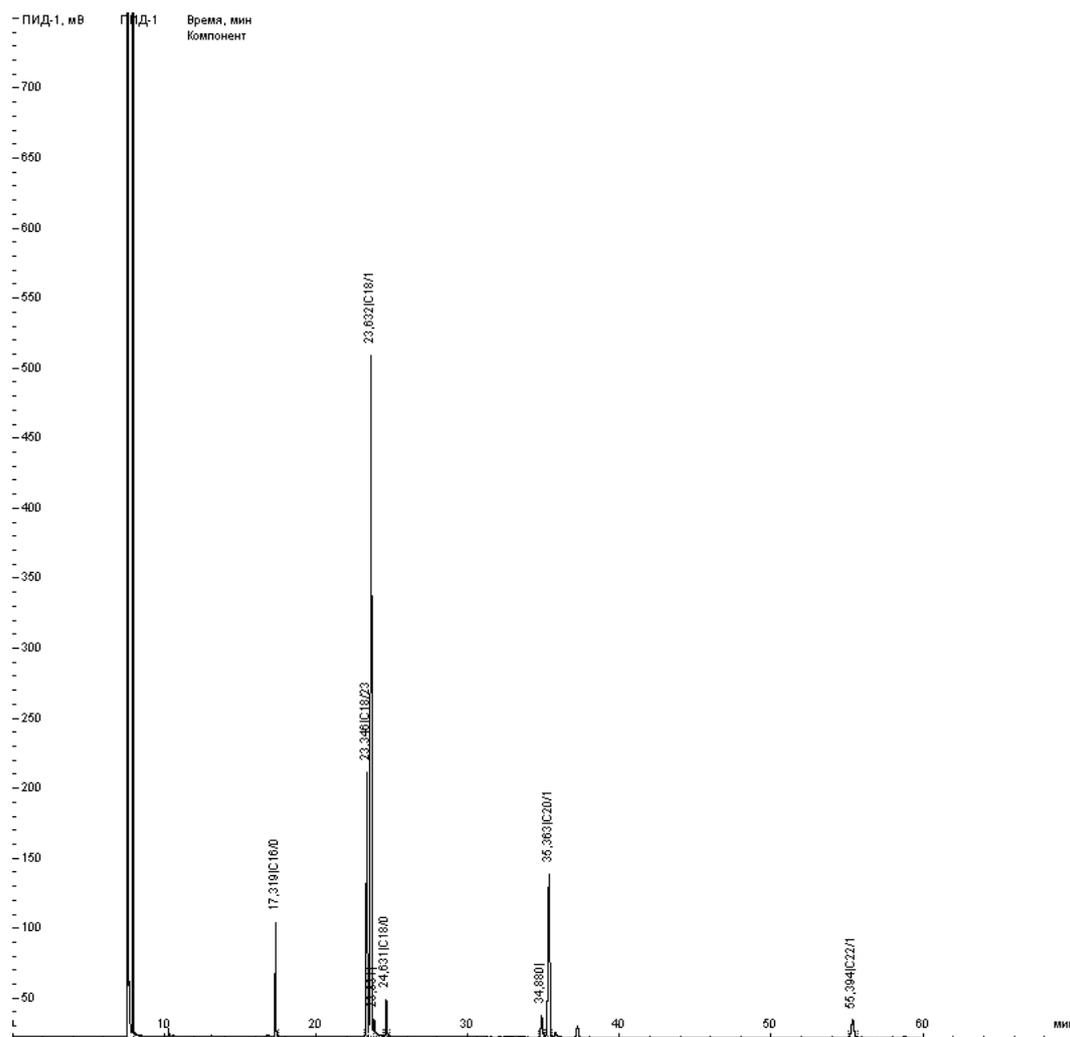
Метиловые, этиловые, *n*-пропиловые, *n*-бутиловые эфиры жирных кислот синтезировали переэтерификацией подсолнечного и рыжикового масел с соответствующими спиртами по методике, описанной в работе [6]:

образца, представлена хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот полученных на основе рыжикового масла.

В табл. 1 для сравнения приведены имеющиеся литературные данные по индексам удерживания для метиловых эфиров жирных кислот на неполярных фазах SE-30 и OV-101 при аналогичных температурах. Сопоставление индексов удерживания, полученных на этих фазах, возможно, поскольку константы Роршнайндера и Мак-Рейнольдса для них одинаковы [8].

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что для эфиров насыщенных кислот изменение индекса от температуры (ΔI/ΔT) для всех эфиров практически равно нулю, то есть в условиях неполярной фазы они подобны алканам. В случае непредельных эфиров ΔI/ΔT составляет от 1 до 3 е.и. на 10 градусов, причем с увеличением длины спиртового остатка ΔI/ΔT увеличивается. Также увеличивается ΔI/ΔT и при переходе от эфиров олеиновой кислоты (одна двойная связь) к эфирам линолевой и линоленовой кислот (две и три двойных связи). Вероятнее всего, это связано с более высоким коэффициентом сорбции непредельных эфиров за счет двойной связи. Для всех исследованных эфиров характер зависимости индексов удерживания от температуры является линейным, с коэффициентом детерминированности более 0.99. Коэффициенты уравнения также приведены в табл. 1.

Нами был проведен анализ эфиров с фиксированным кислотным остатком и изменяющимся спиртовым. Для этого были рассчитаны по данным табл. 1 индексы эфиров при 250°C. После этого для каждой группы эфиров были построены зависимости индекса от числа углеродных атомов в спиртовом остатке. Для всех групп эфиров зависимость является линейной. Коэффициенты уравнений представлены в табл. 2. Полученные уравнения можно использовать для прогнозирования индексов удерживания эфиров указанных кислот с различными спиртовыми остатками.



Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот, полученных из рыжикового масла.

C16/0 – метиловый эфир пальмитиновой кислоты; C18/2/3 – метиловые эфиры линолевой и линоленовой кислот; C18/1 – метиловый эфир олеиновой кислоты; C18/0 – метиловый эфир стеариновой кислоты; C20/1 – метиловый эфир гондоиновой кислоты; C22/1 – метиловый эфир эруковой кислоты.

Анализ изменения индексов от длины кислотного остатка можно выполнить, оценивая изменение индекса удерживания при переходе от эфиров пальмитиновой кислоты (C16/0) к эфирам стеариновой кислоты (C18/0). Для всех эфиров этот переход в среднем составляет 201 е.и., что совершенно логично, и составляет 100 е.и. на одну CH_2 -группу.

Для оценки возможности использования полученных зависимостей для расчета индексов удерживания эфиров других кислот была проведена проверка на метиловых эфирах гондоиновой (C20/1) и эруковой (C22/1) кислот. Расчетные значения индексов удерживания при 250°C составили 2289 е.и. и 2489 е.и., а полученные экспериментально – 2290 е.и. и 2488 е.и. соответственно, что свидетельствует о неплохих прогностических возможностях предлагаемого метода.

Список литературы:

1. Hanai T., Hong C. // J. High. Res. Chromatogr. 1989. V.12. N5. P.327-332.
2. Kittiratanapiboon K., Jeyashoke N., Krisnangkura K. // J. Chromatogr. Sci. 1998. V. 36. № 7. P. 361-364.
3. Golovnya R.V., Kuzmenko T.E. // Chromatographia. 1977. V. 10. № 9. P. 545-548.
4. Haken J.K., Korhonen I.O. // J. Chromatogr. 1984. V. 298. P. 89-100.
5. Golovnya R.V., Uralets V.P., Kuzmenko T.E. // J. Chromatogr. 1976. V. 121. № 1. P. 118-121.
6. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Леванова С.В., Жабина А.А., Тыщенко М.О. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 9. С. 4-7.
7. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Маслакова А.С., Леванова С.В. // Известия ВУЗов. Химия и хим. техн. 2012. Т. 55. № 5. С. 55-59.

Таблица 1. Индексы удерживания эфиров жирных кислот и коэффициенты для определения индексов в зависимости от температуры ($I = a*t + b$, t – температура, °C)

Соединение	Температура, °C				$I_{расч.}$ (250°C)	a	b
	240	250	260	270			
Метилловый эфир пальмитиновой кислоты	1915 [1] 1911	1911	1911	1911.3	1911	-0.0025	1911.8
Метилловый эфир линолевой и линоленовой кислот	2092 [1] 2082	2084	2086	2089	2084	0.2468	2022.3
Метилловый эфир олеиновой кислоты	2085 [1] 2088	2090	2091	2093	2090	0.1601	2049.8
Метилловый эфир стеариновой кислоты	2113 [1] 2112	2112	2112	2112	2112	-0.0082	2114.1

Соединение	Температура, °C				$I_{расч.}$ (250°C)	a	b
	250	260	270	280			
Этиловый эфир пальмитиновой кислоты	1976	1977	1977	1977	1976	0.0096	1974.1
Этиловый эфир линолевой и линоленовой кислот	2154	2155	2158	2160,0	2154	0.1964	2104.8
Этиловый эфир олеиновой кислоты	2159	2160	2161	2163	2159	0.1457	2122.4
Этиловый эфир стеариновой кислоты	2178	2178	2178	2178	2178	0.0083	2175.4
Пропиловый эфир пальмитиновой кислоты	2074	2075	2075	2075	2074	0.017	2070.6

Таблица 2. Коэффициенты для расчета индексов удерживания сложных эфиров жирных кислот и спиртов линейного строения ($I = c*n + d$, n – число атомов углерода в молекуле спирта, $t = 250^\circ\text{C}$)

Эфир	c	d	R^2
гексадекановой кислоты	89.455	1812.8	0.9918
линолевой кислоты	89.305	1986.0	0.9935
олеиновой кислоты	89.110	1991.7	0.9930
стеариновой кислоты	88.132	2014.2	0.9920

8. Леолько А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1154-1158.

9. Жабина А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1423-1426.

References:

1. Hanai T., Hong C. // J. Hi. Res. Chromatogr. 1989. V. 12. № 5. P. 327-332.

2. Kittiratanapiboon K., Jeyashoke N., Krisnangkura K. // J. Chromatogr. Sci. 1998. V. 36. № 7. P. 361-364.

3. Golovnya R.V., Kuzmenko T.E. // Chromatographia. 1977. V. 10. № 9. P. 545-548.

4. Haken J.K., Korhonen I.O. // J. Chromatogr. 1984. V. 298. P. 89-100.

5. Golovnya R.V., Uralets V.P., Kuzmenko T.E. // J. Chromatogr. 1976. V. 121. № 1. P. 118-121.

6. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Zhabina A.A., Thishcenko M.O. // Khimicheskaja promishlennost segodnia (Chemical industry today). 2013. № 9. С. 4-7.

7. Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V. // Izvestia VUZov. Chimia i chimicheskaja tehnologia (Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology). 2012. V. 55. № 5. P. 55-59.

8. Leol'ko A.S., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // J. of Anal. Chem. 2009. V. 64. № 11. P. 1126-1130.

9. Zhabina A.A., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // J. of Phys. Chem. 2014. V. 88. № 9. P. 1590-1593.