

Встановлено оптимальні умови для газо-рідинної хроматографії процесу отримання ряду ефірів алкілциклогексенкарбонових кислот. Проведено оцінку ефективності хроматографічної системи і параметрів розрішення. Застосовано принцип лінійності вільних енергій для кількісного опису впливу емпіричних параметрів аналізованих речовин. Показано можливість використання кореляційних залежностей для встановлення оптимальних умов хроматографічного аналізу для контролю отримання ефірів алкілциклогексенкарбонових кислот

Ключові слова: алкілциклогексенкарбоксилати, газо-рідина-хроматографія, принцип лінійності вільних енергій

Установлены оптимальные условия для газо-жидкостной хроматографии процесса получения ряда эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот. Проведена оценка эффективности хроматографической системы и параметров разрешения. Применен принцип линейности свободных энергий для количественного описания влияния эмпирических параметров анализируемых веществ. Показана возможность использования корреляционных зависимостей для установления оптимальных условий хроматографического анализа для контроля получения эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот

Ключевые слова: алкилциклогексенкарбоксилаты, газо-жидкостная хроматография, принцип линейности свободных энергий

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОКСИЛАТОВ

И. П. Полюжин

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра аналитической химии

Институт химии и химических технологий*

E-mail: igor_polyuzhyn@ukr.net

О. И. Маршалок

Кандидат химических наук

Кафедра аналитической химии

Львовский национальный медицинский

университет им. Данила Галицкого

ул. Пекарская, 69, г. Львов, Украина, 79010

E-mail: olga.marshalok@i.ua

Н. М. Витрикуш

Кандидат технических наук, ассистент

Кафедра гражданской безопасности

Институт экологии, природоохранной

деятельности и туризма им. Черновола*

E-mail: nvytrykush@ukr.net

Г. А. Маршалок

Доктор технических наук, профессор

Университет технологии и естественных

наук им. Яна и Енджея Снядецких

аллея проф. С. Калиского, 7, г. Быдгощ, Польша, 85-796

E-mail: halyna.marshalok@utp.edu.pl

И. Ю. Пыриг

Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой

Кафедра химии

Львовский медицинский институт

ул. Полищука, 76, г. Львов, Украина, 79018

E-mail: pyrihihor@meta.ua

*Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, Украина, 79013

1. Введение

Алкилциклогексенкарбоксилаты и их производные используют для создания косметических средств, пищевых ароматизаторов, для синтеза лекарственных препаратов [1, 2]. Благодаря диэлектрической анизотропии, алкилциклогексенкарбоксилаты ис-

пользуются как компоненты жидкокристаллических композиций для электрооптических приборов, на их основе синтезируют полифункциональные мономеры различного строения с заранее заданным комплексом физико-химических характеристик [3, 4]. Наиболее приемлемым как с лабораторной точки зрения, так и промышленного масштаба является синтез алкил-

циклогексенкарбоксилатов реакцией [4+2]-циклоприсоединения 2,3-диметилбута-1,3-диена и эфиров акриловых кислот по Дильсу-Альдеру. Он позволяет по сравнению с другими методами получать более высокие выходы целевых продуктов [3–5], которые составляют от 60 до 90 %.

Таким образом, эфиры алкилциклогексенкарбоновых кислот и их производные представляют не только теоретический, но и практический интерес, поскольку могут использоваться для получения новых продуктов органического синтеза и быть продуктами промышленного производства.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для контроля за ходом технологического процесса и анализа полученных продуктов важна методика анализа. С целью исследования протекания реакции Дильса-Альдера успешно применяется газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) [6]. Примером широкого использования ГЖХ для анализа процессов получения, как сложных циклических [7], так и линейных карбоксилатных соединений [8]. Газо-жидкостной хроматографии гомологического ряда ненасыщенных эфиров посвящено ряд работ, в которых, в частности анализируются структурные инкременты для расчета хроматографического удерживания [9], влияние полярности стационарной фазы на содержание ненасыщенных эфиров [10]. Хроматографические корреляционные зависимости могут быть использованы для предсказания содержания и разделения соединений с похожими структурами по их эмпирическим физико-химическим характеристикам. В работе [11] представлены результаты применения принципа линейности свободных энергий (ЛВЕ) для количественного описания соотношения между логарифмами удельных объемов содержания веществ в условиях газовой хроматографии на сложноэфирных неподвижных фазах и эмпирическими параметрами вещества. Авторами [11] было установлено, что энтальпия испарения является значимым параметром для всех многопараметровых корреляционных уравнений для содержания органических соединений на таких сложноэфирных неподвижных фазах, как диэтиленгликоль адипинат и сукцинат.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является установления оптимальных условий для анализа реакционных смесей синтеза эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот методом изотермической газо-жидкостной хроматографии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез, идентификация и определение физико-химических характеристик новых эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот;
- выбор оптимальных условий изотермической газо-жидкостной хроматографии для анализа реакционных смесей циклоприсоединения эстер производных акриловой кислоты к 2,3-диметилбута-1,3-диену;

– оценка эффективности хроматографической системы и параметров разрешения;

– применение принципа ЛВЕ для количественного описания зависимости между логарифмами времени удерживания веществ, которые являются продуктами реакции сложных эфиров акриловых кислот с 2,3-диметилбута-1,3-диеном, и их эмпирическими параметрами: поляризацией, полярностью, основностью, электрофильностью, молярным объемом и энтальпией испарения.

4. Материалы и методы исследований

4. 1. Материалы

2,3-Диметилбута-1,3-диен (ДБМ) синтезирован согласно [12]. Молекулярная масса 82.09 г/моль, $T_{кип}=343\text{ K}$, $d_4^{20}=0.7147$; $n_D^{20}=1.4290$.

Строение ДМБ подтверждено спектрально. ИК спектр, cm^{-1} валентных антисимметричные колебания связей С-Н в области спектра от 2 944 до 3 096 cm^{-1} и валентных симметричные колебания связей С-Н в области спектра от 1376 до 1444 cm^{-1} характеризует группы CH_3 . Спектры колебания диена имеют также две полосы поглощения в области с 1648 до 1680 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями сопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$. Присутствие групп CH_2 при двойных связях подтверждается деформационными колебаниями в области от 884 до 1000 cm^{-1} . Спектр ЯМР ^1H полностью согласуется со структурой ДМБ. Спектр имеет сигналы при 1.925, 4.643, 4.678, 4.975, 5.060 м. д. Винильные протоны проявляются в виде двух синглетов.

Метилакрилат (МА) коммерчески доступный продукт марки «х. ч.». Бесцветная жидкость с резким запахом. Молекулярная масса 86.09 г/моль, $T_{пл}=-198\text{ K}$, $T_{кип}=353.5\text{ K}$, 301 К/100 мм рт. ст.; $d_4^{20}=0.9535$; $n_D^{20}=1.4040$.

Метилметакрилат (ММА) коммерчески доступный продукт марки «х. ч.» Бесцветная жидкость с резким запахом, легко испаряется и всыхивает. ММА легко полимеризуется, образуя прозрачный твердый полиметилметакрилат. Молекулярная масса 100.12 г/моль, $T_{кип}=374\text{ K}$, $d_4^{20}=0.9430$; $n_D^{20}=1.4146$.

Аллилметакрилат (АМА) коммерчески доступный продукт марки «х. ч.» Бесцветная жидкость с резким запахом, легко испаряется. Молекулярная масса 126.3 г/моль, $T_{кип}=340\text{ K}/50\text{ мм рт. ст.}$, $d_4^{20}=0.9335$, $n_D^{20}=1.4358$.

2-Гидроксиэтилметакрилат (ГЕМА) коммерчески доступный продукт марки «х. ч.» Бесцветная жидкость с резким запахом, легко испаряется. Молекулярная масса 130.3г/моль, $T_{кип}=340\text{ K}/3.5\text{ мм рт. ст.}$, $d_4^{25}=1.073$, $n_D^{20}=1.453$.

Чистоту продуктов контролировали хроматографически.

4. 2. Методы анализа

Аналитический контроль процессов получения МДМЦГК, МТМЦГК, АТМЦГК и ГЕТМЦГК проводили с использованием прибора SELMI CHROM-1 при таких оптимальных условиях: детектор по теплопроводности – ДТП, ток детектора – 37 мА; колонка из нержавеющей стали длиной 2.5 м, диаметром –

3 мм, заполненная 5 % ХЕ-60 на Chromaton-N-Super 0.16–0.20 мм; температура колонки 413 К; температура детектора 423 К; температура испарителя 423 К; расход газа-носителя (водород) – 22 мл/мин.; регистрацию хроматограмм осуществляли с помощью компьютера; объем пробы, введенной в хроматограф микрошприцом МШ-10, составлял 1 мкл. Идентификацию пиков проводили сравнением с чистыми веществами. Основные характеристики хроматографических пиков определяли при помощи программы в среде пакета MathCAD.

Строение эфиров подтверждали ЯМР-спектральным анализом. Исследуемые образцы синтезированных эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот анализировали с использованием спектрометра Bruker AM-300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Синтез эфиров аликилциклогексенкарбоновых кислот осуществляли при температуре 423 К (МДМЦГК и МТМЦГК) и 433 К (АТМЦГК и ГЕТМЦГК) и молярном соотношении реагентов ДМБ:эфир акриловой кислоты = 1.5:1. Исходную смесь реагентов помещали в ампулы объемом 20 см³ добавляя гидрохинон 1 % масс., запаивали и выдерживали в термостатированной масляной бане. Через 6 часов ампулы охлаждали и анализировали реакционную смесь хроматографически.

Разделение реакционной смеси осуществляли в два этапа: сначала перегонкой реакционной смеси при атмосферном давлении в колбе оборудованной дефлегматором длиной 20 см достигая максимальной температуры куба 345 К отделяли остатки исходного ДМБ. Затем поднимая температуру до 380 К перегонку проводили при вакууме (2.7 гПа) отделяли эфир алкилциклогексенкарбоновой кислоты при температуре 358 К (МДМЦГК), 362 К (МТМЦГК), 375 К (АТМЦГК), 379 К (ГЕТМЦГК). Выходы синтезированных эфиров установлены на основании проведенных балансовых синтезов, и рассчитанные материальные балансы процессов их получения соответственно составляли: МДМЦГК – 90 %, МТМЦГК – 92 %, АТМЦГК – 97 %, ГЕТМЦГК – 87 %.

Спектр ЯМР ¹H МДМЦГК. Спектр ЯМР ¹H полностью согласуется со структурой МДМЦГК. Спектр имеет сигналы при 1.38, 1.82, 1.82, 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40, 3.68 м. д. Протоны метилового фрагмента регистрируются при 3.68 м. д. в виде синглет. Шесть протонов циклогексенового фрагмента дают четыре дублетных сигнала при 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40 м. д. Метильные группы в цикле в 3,4 положении резонируют в виде двух синглетов при 1.82, 1.82 м. д.

Спектр ЯМР ¹H МТМЦГК. Спектр ЯМР ¹H полностью согласуется со структурой МТМЦГК. Спектр имеет сигналы при 1.38, 1.82, 1.82, 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40, 3.68 м. д. Протоны метилового фрагмента регистрируются при 3.68 м.д. в виде синглет. Шесть протонов циклогексенового фрагмента дают четыре дублетных сигнала при 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40 м. д. Метильные группы в цикле в 1, 3, 4 положении резонируют в виде двух синглетов при 1.38, 1.82, 1.82 м. д.

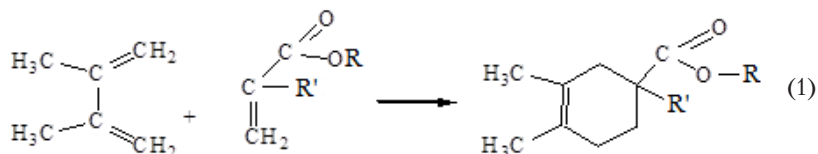
Спектр ЯМР ¹H АТМЦГК. Спектр ЯМР ¹H полностью согласуется со структурой АТМЦГК. Спектр

имеет сигналы при 1.38, 1.82, 1.82, 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40, 4.75, 5.23, 5.24, 6.06 м. д. Протоны аллилового фрагмента регистрируются при 6.06 м. д. в виде мультиплета при 5.23, 5.24 м. д. в виде триплета и при 4.75 м. д. в виде дублета. Шесть протонов циклогексенового фрагмента дают четыре дублетных сигналов при 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40 м. д. Метильные группы в цикле в 1,3,4 положении резонируют в виде двух синглетов при 1.38, 1.82, 1.82 м. д.

Спектр ЯМР ¹H ГЕТМЦГК. Спектр ЯМР ¹H полностью подтверждает структуру ГЕТМЦГК. Спектр имеет сигналы при 1.38, 1.82, 1.82, 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40, 3.55, 4.27, 4.90 м. д. Шесть протонов циклогексенового фрагмента дают четыре дублетных сигнала при 1.84, 1.91, 2.01, 2.09, 2.15, 2.40 м. д. Метильные группы в цикле в 3,4 положении резонируют в виде двух синглетов при 1.82, 1.82 м. д., а метильные групп в 1 положении резонирует в виде синглет при 1.38 м. д. Протоны гидроксиприлового фрагмента регистрируются при 3.55 и 4.27 м. д. в виде двух триплетов и при 4.90 м. д. в виде синглет.

5. Результаты исследований хроматографических параметров веществ, входящих в состав реакционных смесей циклизации 2,3-диметилбута-1,3-диена и эстеров

Циклоприсоединения таких эстер производных акриловой кислоты как метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА), аллилметакрилат (АМА) гидроксиприлового фрагмента к 2,3-диметилбута-1,3-диену (ДМБ) с образованием соответственно метил-3,4-диметилциклогекс-3-енкарбоксилата (МДМЦГК), метил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилата (МТМЦГК), аллил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилата (АТМЦГК) и 2-гидроксиприлового фрагмента (ГЕТМЦГК) происходит согласно схемы:



где R' = –H, –CH₃, а –R соответственно –CH₃, –CH₂–, –CH=CH₂, –CH₂–CH₂OH.

На хроматограммах реакционных смесей [4+2]-циклоприсоединения ДМБ и МА, ДМБ и ММА, ДМБ и АМА и ДМБ и ГЕМА обнаружено три основных пика. На рисунке приведен пример хроматограммы реакционной смеси процесса [4+2]-циклоприсоединения ДМБ (пик 1) с ГЕМА (пик 2) с образованием соответствующего алкилциклогексенкарбоксилата (пик 3).

Согласно выбранных условий хроматографирования (рис. 1) получено практически полное разделение веществ реакционной смеси.

В результате разработки методики анализа в оптимальных условиях изотермического хроматографирования получены основные характеристики хроматографических пиков веществ, которые приведены в табл. 1.

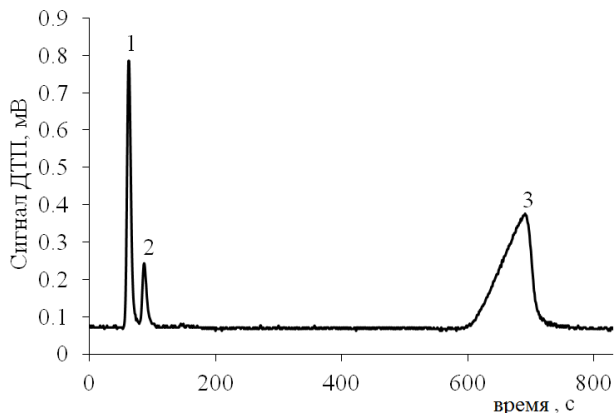


Рис. 1. Хроматограммы реакционной смеси процесса [4+2]-циклоприеднания ДМБ (пик 1) с ГЕМА (пик 2) с образованием ГЕТМЦГК (пик 3). Условия циклоприсоединения: температура 403 К, молярное соотношение ДМБ:ГЕМА=1.5:1

Таблица 1

Основные характеристики хроматографических пиков веществ, входящих в состав реакционных смесей [4+2]-циклоприсоединения ДМБ и эстеров акрилового ряда (МА, ММА, АМА и ГЕМА)

Вещество	Время удерживания, t_R , сек	Ширина пика на половине высоты, $\omega_{0.5}$, сек	Количество теоретических тарелок – N
ДМБ	68	7.6	434
МА	87	9.9	428
ММА	92	10.5	425
АМА	108	12.2	434
ГЕМА	112	12.7	431
МДМЦГК	361	58.6	210
МТМЦГК	482	79.2	205
АТМЦГК	612	101.6	201
ГЕТМЦГК	688	113.1	205

Согласно теории тарелок, эффективность хроматографического разделения характеризуется количеством тарелок и высотой эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ), которая при максимальной эффективности хроматографической системы имеет минимальное значение. Количество теоретических тарелок (N), представленные в табл. 1, рассчитывали по параметрам хроматографического пика – время удерживания (t_R) и ширина пика на половине его высоты ($\omega_{0.5}$) по формуле (2) [13]

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{\omega_{0.5}} \right)^2 \tag{2}$$

Значение количества теоретических тарелок (табл. 1) для хроматографических пиков продуктов реакции (200–210) приблизительно в 2 раза меньше по сравнению с такими величинами для исходных веществ (425–433), что свидетельствует о неоптимальных температурных условиях хроматографирования высококипящих продуктов реакции. Низкая температура колонки приводит к существенному размыванию

хроматографической полосы этих веществ и увеличению ширины хроматографического пика в 8–10 раз, что уменьшает N, как характеристику эффективности хроматографической системы.

6. Обсуждение результатов применения корреляционных зависимостей для количественного описания влияния эмпирических параметров анализируемых веществ

Для предсказания содержания и разделения соединений с похожими структурами за их эмпирическими физико-химическими характеристиками могут применяться ЛВЕ с целью количественного описания соотношений между логарифмом времени удерживания веществ в условиях газовой хроматографии и их эмпирическими параметрами.

В данной работе была предпринята попытка установления одно- и двухпараметровых зависимостей между логарифмами времени удерживания (t_R) продуктов реакции циклоприсоединения сложных эфиров акриловых кислот к 2,3-диметилбута-1,3-диену и некоторыми эмпирическими параметрами этих веществ. Экспериментальные величины показателя преломления и плотности веществ были взяты из работ [14, 15]. Диэлектрическую проницаемость, дипольный момент и энтальпию испарения рассчитывали с помощью МОРАС2012 в приближении RM1 [16].

Независимыми параметрами (переменными) для корреляционных зависимостей были: способность к поляризации, полярность, молярный объем.

Поляризация описывается функцией (3) Лорентца-Лоренца показателя преломления света – $f(n^2)$

$$f(n^2) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{3}$$

Полярность описывается функцией (4) Кирквуда от диэлектрической проницаемости – $f(\epsilon)$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2 \cdot \epsilon + 1} \tag{4}$$

Молярный объем – V_M определялся по формуле

$$V_M = \frac{M}{d} \tag{5}$$

Величину диэлектрической проницаемости рассчитывали по уравнению (6) [17]

$$\left[\frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{8\epsilon} - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{8n^2} \right] \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \tag{6}$$

которое связывает диэлектрическую проницаемость с дипольным моментом молекул полярной жидкости.

Многочисленные корреляционные зависимости согласно принципу ЛВЕ математически описываются уравнением (7):

$$\ln(t_R) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n \quad (7)$$

Сначала была испытана однопараметровая зависимость (8):

$$\ln(t_R) = a_0 + a_1X_1 \quad (8)$$

Коэффициенты однопараметровых зависимостей и их доверительные интервалы по критерию Стьюдента на уровне доверительной вероятности 0.95 приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что корреляция является плохой для полярности ($R=0.38$), а также низкий коэффициент корреляции получен для энтальпии испарения ($R=0.58$) и дипольного момента молекулы ($R=0.80$). Хорошая корреляция наблюдается для способности к поляризации ($R=0.9923$) и молярного объема ($R=0.9554$).

Таблица 2

Коэффициенты однопараметровых зависимостей (8) и их доверительные интервалы

Коэффициент	$f(n^2)$	$f(\epsilon)$	μ	V_M	ΔH_V
$a_0 \pm \Delta a_0$	$-12.62 \pm \pm 7.15$	$0.682 \pm \pm 41.10$	$3.66 \pm \pm 5.89$	$3.17 \pm \pm 2.91$	$5.50 \pm \pm 3.26$
$a_1 \pm \Delta a_1$	$67.57 \pm \pm 25.59$	$14.84 \pm \pm 109.45$	$1.41 \pm \pm 3.19$	$0.015 \pm \pm 0.014$	$0.018 \pm \pm 0.078$
R	0.9923	0.3812	0.8016	0.9554	0.5835

С полученными коэффициентами корреляции согласуются отклонения для коэффициентов однопараметровой зависимости (8), которые в случае низких корреляций превышают величины коэффициентов при независимом параметре от 2 до 7 раз. Доверительные интервалы для коэффициентов в хороших корреляциях хотя и не превышают величин коэффициентов, однако также являются большими и составляют 38 % для $f(n^2)$ и 93 % для V_M , что обусловлено малым количеством данных ($n=4$) и соответственно критерия Стьюдента составляет 4.3 для $f=4-2=2$.

Для двухпараметровых зависимостей $f=4-3=1$ по уравнению (9) величина критерия Стьюдента уже будет составлять 12.7 и поэтому целесообразнее оценивать значимость коэффициентов при малом количестве данных по стандартным отклонениям коэффициента регрессии. Направление воздействия для всех независимых переменных в однопараметровых уравнениях одинаково, поскольку коэффициент a_1 у всех случаях положительный, то есть увеличение параметра увеличивает время удерживания компонента.

$$\ln(t_R) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 \quad (9)$$

Результаты расчетов для двухпараметровых зависимостей (9) приведены в табл. 3.

Согласно полученным результатам (табл. 3), корреляция является плохой ($R=0.58-0.59$) в случаях, когда один из параметров является в комбинации с ΔH_V , хотя заметно лучше является корреляция ($R=0.93$) вместе с V_M . Другие комбинации параметров дают высокую степень корреляции ($R=0.96-0.99$). Следует заметить, что в отличие от однопараметровой, в двухпараметровых зависимостях полярность $f(\epsilon)$ вместе с $f(n^2)$ или μ

дает $R=0.99$. Однако оценка значимости коэффициента при $f(\epsilon)$ по стандартным отклонениям коэффициента свидетельствует о том, что, как и факторы μ и ΔH_V , вместе с $f(n^2)$ параметр $f(\epsilon)$ является незначимым.

Таблица 3

Коэффициенты двухпараметровых зависимостей (9) и их доверительные интервалы

Независимые параметры	a_0	a_1	a_2	R
$f(n^2)+f(\epsilon)$	$-12.28 \pm \pm 1.64$	$69.11 \pm \pm 6.07$	$-2.066 \pm \pm 3.47$	0.9935
$f(n^2)+\mu$	$-13.80 \pm \pm 2.38$	$72.87 \pm \pm 9.88$	$-0.164 \pm \pm 0.255$	0.9937
$f(n^2)+V_M$	$-20.18 \pm \pm 4.62$	$100.26 \pm \pm 19.84$	$-0.0078 \pm \pm 0.0046$	0.9968
$f(n^2)+\Delta H_V$	$-13.05 \pm \pm 191964$	$69.31 \pm \pm 716041$	$-0.0013 \pm \pm 332$	0.5838
$f(\epsilon)+\mu$	$16.88 \pm \pm 2.29$	$-43.39 \pm \pm 7.44$	$3.078 \pm \pm 0.336$	0.9900
$f(\epsilon)+V_M$	$2.71 \pm \pm 3.07$	$1.34 \pm \pm 8.69$	$0.015 \pm \pm 0.0036$	0.9559
$f(\epsilon)+\Delta H_V$	$47.49 \pm \pm 808009$	$-122.36 \pm \pm 2353870$	$0.115 \pm \pm 1909$	0.5833
$\mu+V_M$	$3.09 \pm \pm 0.69$	$0.21 \pm \pm 0.58$	$0.014 \pm \pm 0.0053$	0.9582
$\mu+\Delta H_V$	$1.05 \pm \pm 2869$	$3.88 \pm \pm 2443$	$-0.047 \pm \pm 44$	0.5879
$V_M+\Delta H_V$	$3.22 \pm \pm 4.49$	$0.014 \pm \pm 0.026$	$0.0031 \pm \pm 0.0513$	0.9320

Обращает на себя внимание, что коэффициент при $f(n^2)$ в двухпараметровых зависимостях не меняет знак в отличие от коэффициентов других параметров, а также его величина в комбинации с $f(\epsilon)$, μ и ΔH_V находится в пределах 69–73, что согласуется с величиной этого коэффициента в однопараметровой зависимости (около 68). Если коэффициенты других параметров в двухпараметровых зависимостях остаются положительными, тогда и преимущественно их величины близки к коэффициентам в однопараметровых зависимостях.

Итак, в отличие от работы [11], энтальпия испарения является малозначимым параметром для всех случаев, наибольшую роль в корреляциях логарифмов времени удерживания играет $f(n^2)$, которая может успешно сочетаться с параметрами $f(\epsilon)$, μ или V_M в двухпараметровых уравнениях и при этом несколько повышается коэффициент корреляции от 0.9923 к максимальному 0.9968. Это небольшое повышение коэффициента корреляции подтверждает, по сравнению с $f(n^2)$, малую значимость этих параметров, для которых стандартные отклонения коэффициентов превышают собственные величины коэффициентов.

Таким образом, поляризация является наиболее значимым, а энтальпия испарения наименее значимым параметром для всех случаев одно- и двухпараметровых корреляционных зависимостей.

Предварительно проведенные исследования влияния температуры, молярного соотношения реагентов и анализ полученных результатов позволили установить оптимальные условия процессов получения эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот [14]. Установлено, что для реакций циклоприсоединения ДМБ

с эфирами акриловых кислот оптимальными условиями являются температурный интервал 423–433 К и молярное соотношение ДМБ:эфир акриловой кислоты =1.5:1. Выход эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот при этом достигает (87–97 %).

Температура колонки, при которой достигается удельное разделение продуктов циклопри- соединения, ниже оптимальной, поскольку число теоретических тарелок для хроматографических пиков продуктов реакции вдвое меньше, чем для пиков исходных веществ.

7. Выводы

В результате проведенных исследований:

– синтезирован ряд новых эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот, ЯМР-спектральным анализом

подтверждено их строение и установлены физико-химические характеристики;

– проведенная с помощью экспериментальных исследований и теоретических расчетов оценка эффективности хроматографической системы подтвердила тот факт, что метод газо-жидкостной хроматографии является достаточно чувствительным и эффективным для аналитического контроля процесса получения эфиров алкилциклогексенкарбоновых кислот;

– в результате количественного описания зависимости между логарифмами времени удерживания и эмпирическими параметрами синтезированных веществ установлено, что энтальпия испарения является малозначимым параметром для всех случаев, наибольшую роль в корреляциях логарифмов времени удерживания играет способность веществ к поляризации, которая может успешно сочетаться с параметрами $f(\epsilon)$, μ или V_M в двухпараметровых уравнениях.

Литература

1. Monnier-Benoit, P. Synthesis of 2,4-dimethylcyclohex-3-ene carboxaldehyde derivatives with olfactory properties [Text] / P. Monnier-Benoit, I. Jabin, J. Jaubert, P. Netchitailo, B. Goyau // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – Vol. 10, Issue 3. – P. 259–267. doi: 10.1016/j.crci.2006.10.006
2. Patent 4570648 US: C11B9/00. Flavorants containing esters of 2,3,6,6-tetramethylcyclohexenyl carboxylic acids [Text] / Hanspeter S. – assignee Givaudan Corporation, Clifton, N. J. – Appl. No.415,513 ; filed 07.09.82 ; publ. 18.02.86.
3. Patent 20080234335 A1 US: C07D213/79, A61P29/00, A61K31/44. Cyclohexene compounds [Text] / Gerard M. P. G., Adrian H., David N. H. – Glaxo Group Limited, United Kingdom. - Appl. No.10/574,886; filed 06.10.04; publ. 25.09.08.
4. Anisimova, N. A. Synthesis and structure of nitrocyclohexenylcarboxylates [Text] / N. A. Anisimova, A. A. Kuzhaeva, G. A. Berkova, V. M. Berestovitskaya // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2011. – Vol. 81, Issue 9. – P. 1845–1852. doi: 10.1134/s1070363211090180
5. Patent 5374768 US: C 07C 67/02. Cyclohexene derivatives compounds [Text] / Seiichi T., Kunio O. – Chisso Corporation, Tokyo, Japan Appl. No.08/127,125; filed 27.09.93; publ. 20.12.94.
6. Karpyak, N. M. Gas Chromatography analysis of Separation of Reaction Mixtures from Cycloaddition Reaction of α -Ethylacroleine and Ethyl Ester α -Ethylacrylic Acid [Text] / N. M. Karpyak, I. P. Polyuzhyn, G. O. Marshalok, Y. Y. Yatchyshyn // *Polish Journal of Chemistry*. – 2008. – Vol. 82, Issue 1. – P. 397–401.
7. Zenkevich, I. G. Features of the chromatography-mass spectrometric identification of condensation products of the carbonyl compounds [Text] / I. G. Zenkevich, A. I. Ukolov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2011. – Vol. 81, Issue 9. – P. 1818–1828. doi: 10.1134/s1070363211090143
8. Patent 9156773 B2 US: C07C51/58, C07C67/14, C07C69/75. Alicyclic dicarboxylic acid ester compound and manufacturing method thereof [Text] / Mitsuharu K. – Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Japan. – Appl. No. 14/431,442; filed 11.10.13; publ. 13.10.15.
9. Grushka, E. *Advances in Chromatography* [Text] / E. Grushka, N. Grinberg. – CRC Press, 2014. – 271 p.
10. Dettmer-Wilde, K. *Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference* [Text] / K. Dettmer-Wilde, W. Engewald. – Springer, 2014. – 902 p. doi: 10.1007/978-3-642-54640-2
11. Rogovik, V. I. Generalization of data on chromatographic specific retention volumes of organic substances on ester phases using linear multiparameter equations [Text] / V. I. Rogovik, R. G. Makitra, I. P. Polyuzhin, E. A. Pal'chikova // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 61, Issue 12. – P. 1187–1193. doi: 10.1134/s1061934806120112
12. Polevaya, I. S. Optimization of synthesis conditions of 2,3-dimethylbutadiene [Text] / I. S. Polevaya, M. D. Fedevich, I. P. Polyuzhyn, O. I. Marshalok // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2011. - Vol. 84, Issue 2. – P. 261–265. doi: 10.1134/s1070427211020169
13. Пецев, Н. *Справочник по газовой хроматографии* [Текст] / Н. Пецев, Н. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.
14. Polevaya, I. S. Synthesis of 1,3,4-trimethylcyclohex-3-en-1-carboxylic acid allyl ester [Text] / I. S. Polevaya, N. M. Karpyak, M. D. Fedevich, O. I. Marshalok, I. J. Pyrig // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 84, Issue 1. – P. 164–166. doi: 10.1134/s107042721201034x
15. Пат. 80877 UA Україна: МПК C07C13/20. 2-Гідроксиетил-1,3,4-триметилциклогекс-3-ен-1-карбоксілат [Текст] / Польова І. С., Федевич М. Д., Ятчинин Й. Й., Маршалок О. І., Ковальський Я. П., Шаповал П. Й. – заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка» (Україна). – № u201300064; заявл. 02.01.13; опубл. 10.06.13, Бюл. № 11. – 3 с.
16. Stewart, J. J. P. Program Package MOPAC2012 [Electronic resource] / J. J. P. Stewart. – Available at: <http://www.openmopac.net/>
17. Минкин, В. И. Дипольные моменты в органической химии [Текст] / В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов. – Л.: Мир, 1968. – 248 с.