

反相液相色谱中长链醇酸酯的 保留值与同系序数的关系

王雷 张虹生* 宋建池 翟胜利 牛军峰

(郑州工业大学化工系 郑州)

摘 要 从分子结构入手, 根据蒋明谦的有机化合物同系线性规律, 提出反相液相色谱中长链脂肪醇、酸、酯的保留值与同系序数的定量模型, 用实验数据检验, 获得满意结果

关键词 反相液相色谱 保留值 同系序数

中图分类号 O658. 1

1 前言

液相色谱热力学研究中, 较多的是研究保留值与流动相组成的关系, 而关于保留值与溶质分子结构关系的研究较少, 远没有气相色谱研究得那样广泛和深入。这方面主要有 Martin 等^[1-4]把保留值与分子连通指数相关联, Schantz 等^[5]把保留值与摩尔体积, Van der Waals 体积相关联, 以及根据保留值加和性原理提出的碳数规律^[1]等。上述关系大多仅在一定范围内成立, 特别是碳数规律无法区别同分异构体。王福安曾根据色谱过程热力学原理, 提出反相液相色谱中同系物保留值与常沸点的交点规律, 以及与同系因子的定量模型, 并在广泛范围内获得绝验证。^[6-8]

本文根据蒋明谦^[9]的有机化合物同系线性规律, 推导出反相液相色谱中同系物保留值与同系序数的定量模型, 用化工、生化、医药、石化产品生产过程中的重要中间体——长链脂肪醇、酸、酯的实验数据作了验证。

2 理论

众所周知, 对给定的色谱系统, 溶质的保留值主要取决于化合物的分子结构。蒋明谦的同系线性规律以同系因子比较简单而确切地表征了化合物各种性质的分子结构基础。

* 现在洛阳轻工设计研究所工作

收稿日期: 1996-12-3

根据同系线性规律，同系物的性质 P 与同系因子 $(1/\alpha^{2/N})$ 成直线关系：

$$P = \sigma + \beta 1/\alpha^{2/N} \tag{1}$$

式中 α 为能级序数， N 为同系序数， σ 和 β 为仅与同系物类别有关的常数。

在液相色谱中，容量因子 R 是一个比较普遍而通用的保留值度量单位，是色谱定性、操作条件选择和优化的基础，但它不同于化合物的一般物化性质，令其与同系因子有如下函数关系：

$$K' = \frac{P - \sigma}{\beta} \exp[a + bN - \frac{2}{N} \ln(1/\alpha)] \tag{2}$$

于是得到如下容量因子与同系序数间的直线方程：

$$\ln K' = a + bN \tag{3}$$

按照同系线性规律，在有取代基，异构化和端基效应存在的情况下，同系序数可表示为

$$N = n + \sum S + \sum H + \sum T \tag{4}$$

式中 n 为化合物分子基干结构中的链单位数， S 、 H 、 T 分别为取代基，异构化和端基当量。

长链脂肪醇、酸、酯的分子结构可一般表征为 $H-(CH_2)_n-x$ ， x 分别为 OH ， $COOH$ ， $COOR$ 。由于端基 $-H$ 的基团当量为零，所以，可看作是只有一个端基 x 的同系物，其同系序数可简单化为下式：

$$N = n + T \tag{5}$$

代入式 (3)：

$$\begin{aligned} \ln K' &= a + b(n + T) \\ &= (a + bT) + bn \\ &= a' + bn \end{aligned} \tag{6}$$

上述推导说明，液相色谱中同系物的容量因子的对数与分子结构中的同系序数之间有式 (3) 的直线关系，对 $H-(CH_2)_n-x$ 型同系物，无论端基为何，其 $\ln K' \sim n$ 直线的斜率应当相同，端基效应仅反映在截距 a' 上。

3 结果与讨论

为了客观的检验，将 Hasain 等^[10] 实验测得的 $C_{12} \sim C_{22}$ 长链脂肪醇、酸、酯如 7-氧长链脂肪醇、酸、酯在脂肪酸柱上，水-乙腈-四氢呋喃 (35:45:20) 流动相下的保留值按式 (6) 关联，正如上面推导所预言的，不同端基下的 $\ln K' \sim n$ 直线的斜率 b 基本相同，其端基效应仅反映在截距 a' 的不同上。诸同系物的端基当量由实验数据求得，结果见表 1，从而，得到在脂肪酸柱上，水-乙腈-四氢呋喃流动相下长链脂肪醇、酸、酯 (物系 A) 和 7-氧长链脂肪醇、酸、酯 (物系 B) 的容量因子 K' 与同系序数 N 的定量模型

$$\ln K' = -1.7824 + 0.16699N$$


$$=-1.7824+0.16699(n+T)$$

(7)

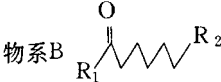
按此计算值见表 1，六种同系物的计算值与实验值相比，其绝对平均误差为 2. 3%。

表 1 诸同系物的保留数据及端基当量

物系A



物系B



R ₁	R ₂						R ₂					
	CH ₂ OH		COOH		COOC ₂ H ₅		CH ₂ OH		COOH		COOC ₂ H ₅	
	K' _e	K' _c	K' _e	K' _c	K' _e	K' _c	K' _e	K' _c	K' _e	K' _c	K' _e	K' _c
(CM ₂) ₄ CH ₃	1. 24	1. 25	0. 91	0. 88	1. 45	1. 55	0. 55	0. 57	0. 50	0. 50	0. 94	0. 92
(CM ₂) ₆ CH ₃	1. 74	1. 74	1. 28	1. 23	2. 05	2. 16	0. 79	0. 80	0. 72	0. 69	1. 25	1. 28
(CM ₂) ₈ CH ₃	2. 45	2. 43	1. 77	1. 72	2. 93	3. 01	1. 13	1. 12	0. 99	0. 97	1. 79	1. 78
(CM ₂) ₁₀ CH ₃	3. 46	3. 40	2. 42	2. 41	4. 30	4. 21	1. 60	1. 57	1. 35	1. 35	2. 48	2. 49
(CM ₂) ₁₂ CH ₃	4. 67	4. 75	3. 14	3. 36	6. 26	5. 88	2. 21	2. 19	1. 88	1. 89	3. 48	3. 48
(CM ₂) ₁₄ CH ₃	6. 63	6. 63	4. 53	4. 69	8. 71	8. 21	3. 15	3. 05	2. 48	2. 64	4. 84	4. 86
T =	0		-1. 0723		2. 2806		2. 3539		1. 48041		5. 1407	

K' -- 实验值；

K' -- 计算值

参 考 文 献

1 Martin A J P., Bjochem Soc Symp., 1969, 3: 4

2 Martha J., Wells M., Clark C. R., J. Chromatogy., 1982, 14: 270

3 Bojarski J., Ekiert L., J. Chromatogr., 1983, 6: 73

4 Noel D., Vangeneelwe P. J. Chromatogr., 1987. 388: 75

5 Schantz M M., Martie D E., J. Chromatogr., 1987, 388: 75

6 Wang Fu An, yang Changsheng, Wang Wenchang, Chin Chem Lett., 1991, 2: 637

7 Wang Fuan, Jiang Yuanli, Yang Changsheng, Jiang Denggao, Droceedings of Fisth BCEIA and Third Sinogermang Seminar on Chromatogr., Oct 9-12, 1993, D75

8 Wang Fuan, Song Jianchi, Wang Yihong , Zhao yan, Cao Tinzhu, Microchemical Journal, 1995, 52: 194

9 蒋明谦, 有机化合物的同系线性规律, 北京科学出版社, 1980

10 Hasain S. Pratap G., Rao R. N., J. Chromatogr., 1989, 475: 426

Relationship Between Retention And
HomologousSeauence Number of Long Chain
Alcohol Acid And Ester in Rplc

Wang Lei Zhang Hongsheng Song Jianchi Zhai Shengli Niu junfeng
(zheng zhou University of Technology)

Abstract Based on molecular structure and Jiang Mingaian ´ organic compound ho-
mologous linear rule, the quantitative relationship between reten tion and the homologous
sequ en ce number is identified for long Chain alcohool, acid and ester in reversed -phase
high -performanceliquig Chromatography (RPLLC) and is supported by experimental da-
ta. The result is Satisfactory.

Keywords Reversed -phase liquid Chromatography (RPLC) Retention Homolo-
gous Sequence number.
(上接 83 页)

参 考 文 献

1 C. Tian & Y. J. Zhang, Backlund transformations for the isospectral and non -isospectral MKdV hier-
archies, J. Phys. A Math. Gen., 23 (1990), 2867-2877.
2 L. Abellanas & A. Galindo, Phys. Lett., 108A (1985), 123.
3 C. Tian, An invariance of CDF equation, Chin. Ann. of Math., 15B: 2 (1994), 241-246.
4 M. J. Ablowitz & H. segur, Solitons and the Inverse Scattering Transform, SIAM, Philadelphia, 1981.

A Constant Property of general CDF equation

Jiang Zhimin

(Dept. of Math. Shangqiu Teachers College, Shangqiu 476000)

Abstract In this paper. We give a constant property of general CDF equation. Ac-
cording to it, We may get a new Solution from known Solution of a general CDF equation,
only using integral method.

Keywords CDF equation Backlund transform Mkdv equation