



Szakdolgozat

Perfluorozott alkoholok és származékaik gázkromatográfiás viselkedésének tanulmányozása

Készítette:

Tóth János

Témavezető:

dr. Mörtl Mária, egyetemi adjunktus

Készült:

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

Budapest, 2007.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm dr. Mörzl Máriának, hogy tanácsaival segítette diplomamunkám elkészítését és lehetőséget biztosított a kísérleti munka elvégzéséhez.

Köszönöm dr. Rábai Józsefnek, hogy anyagokat biztosított számomra és konzultációval segítette munkámat.

Köszönettel tartozom dr. Torkos Kornélnak, hogy a detektálásbeli különbségek vizsgálatához készüléket biztosított és Benesóczki Dórának, hogy segített ezen mérések elvégzésében.

Köszönöm dr. Frigyes Dávidnak, hogy az MS-méréseket elvégezte.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetemet fejezem ki dr. Szepes László tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy diplomamunkám elkészítését tanszékén lehetővé tette.

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| TARTALOMJEGYZÉK | 3 |
| 1. CÉLKITŰZÉSEK | 5 |
| 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS | 6 |
| 2.1. RETENCIÓS INDEX | 6 |
| 2.1.1. Bevezetés..... | 6 |
| 2.1.2. Kováts index izoterm körülmények között..... | 6 |
| 2.1.3. Kováts index hőmérsékletprogramozott esetben..... | 8 |
| 2.1.4. Egyéb indexek..... | 8 |
| 2.2. A RETENCIÓS INDEXEK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE..... | 10 |
| 2.3. A RETENCIÓS INDEXEK FÜGGÉSE AZ ÁLLÓFÁZISTÓL..... | 12 |
| 2.4. FIZIKAI-KÉMIAI TULAJDONSÁGOK GÁZKROMATOGRÁFIÁS MEGHATÁROZÁSA..... | 13 |
| 2.4.1. Párolgáshő számolása | 13 |
| 2.4.2. Fluorofilitás..... | 16 |
| 2.5. GÁZKROMATOGRÁFIÁS SZÁRMAZÉKKÉPZÉSI ELJÁRÁSOK | 19 |
| 2.5.1. Szililezés | 20 |
| 2.5.2. Acilezés | 20 |
| 2.5.3. Egyéb módszerek | 21 |
| 3. KÍSÉRLETI RÉSZ | 22 |
| 3.1. A MÉRÉSEK SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK..... | 22 |
| 3.2. VIZSGÁLT ANYAGOK: | 23 |
| 3.3. MINTAELŐKÉSZÍTÉS | 24 |
| 3.4. SZÁRMAZÉKKÉPZÉS | 25 |
| 3.4.1. Alkoholok származékai | 25 |
| 3.4.1.1. Szililezés..... | 25 |
| 3.4.1.2. Acilezés | 26 |
| 3.4.1.3. Trifluor-acilezés..... | 26 |
| 3.4.1.4. Acilezés propionsav-anhidriddel | 26 |
| 3.4.1.5. Acilezés pentafluoro-propionsav-anhidriddel..... | 26 |
| 3.4.2. Fluoros-alkoholok származékai..... | 27 |
| 3.4.2.1. Szililezés..... | 27 |
| 3.4.2.2. Acilezés | 27 |
| 3.4.2.3. Trifluor-acilezés..... | 27 |
| 3.4.2.4. Acilezés propionsav-anhidriddel | 27 |
| 3.4.2.5. Acilezés pentafluoro-propionsav-anhidriddel..... | 28 |
| 3.5. GÁZKROMATOGRÁFIÁS KÖRÜLMÉNYEK..... | 28 |
| 3.5.1. Indexek meghatározása | 28 |
| 3.5.2. Detektálhatóság vizsgálata..... | 29 |
| 3.5.3. Tömegspektrometriás mérések..... | 29 |
| 4. KIÉRTÉKELÉS | 30 |
| 4.1. A PERFLUOROZÁS HATÁSA A GÁZKROMATOGRÁFIÁS VISELKEDÉSRE..... | 30 |
| 4.1.1. Nem-fluoros-alkoholok | 32 |
| 4.1.2. Fluoros-alkoholok | 34 |
| 4.1.3. Fluoros-éterek | 36 |
| 4.1.4. Összegzés..... | 37 |
| 4.2. A KOVÁTS INDEXEK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE..... | 39 |
| 4.2.1. Alkoholok és származékaik hőmérsékletfüggése..... | 39 |
| 4.2.2. A perfluorozott alkoholok és származékaik hőmérsékletfüggése | 43 |
| 4.2.3. Az eredmények összegzése | 48 |
| 4.3. PERFLUOROZOTT ALKOHOLOK ÉS ÉTEREK PÁROLGÁSHŐJÉNEK MEGHATÁROZÁSA | 49 |
| 4.3.1. Eredmények | 49 |
| 4.3.2. Az eredmények értelmezése..... | 50 |
| 4.3.2.1. Nem-fluoros alkoholok..... | 50 |
| 4.3.2.2. Fluoros alkoholok..... | 55 |
| 4.3.2.3. Fluorozott éterek..... | 60 |
| 4.3.2.4. A három vegyületcsoport összehasonlítása..... | 61 |
| 4.4. DETEKTÁLHATÓSÁGBELI KÜLÖNBBSÉGEK FID ÉS ECD ALKALMAZÁSOKOR | 63 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4.1. <i>Nem fluoros alkoholok és származékaik</i> | 64 |
| 4.4.2. <i>Fluoros-alkoholok</i> | 67 |
| 4.4.3. <i>Összegzés</i> | 70 |
| 4.5. TÖMEGSPEKTROMETRÁS DETEKTÁLÁS | 70 |
| 5. AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA | 73 |
| 6. IRODALMI HIVATKOZÁSOK | 75 |

1. Célkitűzések

Szakedolgozatomban a perfluorozott alkoholok és éterek, valamint az alkoholok származékainak (trimetil-szilil-éter, acil, fluoracil, propionsav-, perfluorpropionsav-észter, perfluoro-tercier-butil-éter) gázkromatográfiás viselkedését tanulmányoztam.

A vizsgálat egyik célja, hogy információt kapjunk arról, hogy az alkoholok és éterek tulajdonságai hogyan változnak meg, ha a molekulákba perfluorozott láncot építünk be. A szakirodalomban általánosan elfogadott, hogy a perfluorozott vegyületek illékonyabbak, mint a fluort nem tartalmazóak, ugyanakkor számszerű adatok kevésbé állnak rendelkezésre. Méréseim során az illékonyág változását a Kováts-féle retenciós indexek meghatározásával vizsgáltam.

A fizikai tulajdonságok közül a párolgáshőket is kiszámoltam. Erre a Kováts indexek hőmérsékletfüggésének tanulmányozásakor kapott adatokat használtam fel. Ezek gázkromatográfiás adatokból való számolása lehetővé teszi, hogy képet kapjunk a folyadékokban a molekulák között ható intermolekuláris kölcsönhatásokról. Perfluor-alkilláncok beépítésével a molekulákat fluorofillá tehetjük. A fluorofilitás jellemzésére használt paraméter is kiszámítható a párolgáshőből, így viszonylag könnyen hozzáférhető adatokból tudunk következtetéseket levonni.

A gázkromatográfiás detektálhatóságban fellépő különbségek szempontjából is végeztem kutatásokat. Vizsgálataim elsősorban az elektronbefogási és a lángionizációs detektor összehasonlítására terjedtek ki a fentebb már említett vegyületcsoportoknál. A cél az volt, hogy megállapítsam, hogy mennyire detektálhatóak ezek az anyagok, valamint, hogy a CF₂-csoportok beépítése hogyan befolyásolja a detektálhatóságot. A származékképzés kiszélesítette a vizsgált molekulák halmazát, így már a funkciós csoportok tekintetében is tanulmányozhattam ezen tulajdonságokat. Mivel a fluorozott reagenseket előszeretettel alkalmazzák a származékképzésben, a detektálhatóság vizsgálata fontos gyakorlati jelentőséggel bír.

A vizsgálataim során felhasznált perfluorozott alkoholokat és étereket készen kaptam, a belőlük képzett származékokat viszont én állítottam elő.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Retenció Index

2.1.1. Bevezetés

Korábban a vegyületek azonosítására a gázkromatográfiában a retenció idők és az ebből származtatható adatok szolgáltak. Ezen adatok közül a legelterjedtebb a Kováts index, de léteznek más indexek is. Mivel a retenció idő nem csak a vizsgálandó anyag anyagi minőségétől függ, hanem a hőmérséklettől, a nyomástól, valamint az állófázis anyagi minőségétől is, ezért szükség volt egy hőmérséklettől és nyomástól viszonylag független paraméterre. Erre különböző retenció index számítási módszereket dolgoztak ki, amelyek lehetővé tették, hogy a retenció időkre vonatkozó információk azonos megosztófázis esetén az egyik gázkromatográfiás rendszerből a másikba átvihetők legyenek. A legelterjedtebb ezek közül a Kováts index. Ha két különböző állófázison a referenciaanyagra és a vizsgált komponensre ugyanazt az indexet kaptuk, akkor a két anyag valószínűleg azonos.

Napjainkban ez már elavult módszer, de arra jó, hogy ezen keresztül vizsgáljuk a tulajdonságokat. A tömegspektrometriás detektálás megjelenése lehetővé tette, hogy egy független szerkezeti adathoz jussunk, ami a retenció adattal együtt azonosítja az egyes molekulákat, amennyiben kellően jellegzetes a spektrum.

2.1.2. Kováts index izoterm körülmények között

Izoterm körülmények között, adott állófázison egy adott homológ sorozat tagjainak holtidővel korrigált retenció idő adatai geometriai sorozat szerint követik egymást [1]. Erre alapozta Kováts Ervin az index számítási módszerét, melyben a retenció adatokat nem egy rögzített anyagra, hanem egy standard sorozatra (n-alkánokra) vonatkoztatja. Ha egy ismeretlen vegyület retenció ideje a standard sorozat két tagjának retenció ideje közé esik, akkor az alábbi összefüggés alapján logaritmikus interpoláció segítségével megadható az ismeretlen vegyület ún. retenció indexe (*RI*), amit Kováts Indexnek is neveznek (*KI*) [2].

$$I_T^{st.ph.} = (z + \{\lg[V'(x)] - \lg[V'(z)]\} / b) \cdot 100 \quad (E1)$$

$$b = \lg[V'(z+1)] - \lg[V'(z)], \quad (E2)$$

ahol $V'(x)$ a korrigált retenciós térfogata a kívánt komponensnek, $V'(z)$ és $V'(z+I)$ a korrigált retenciós térfogata a z és $z+I$ szénszámú n-paraffinnak és $V'(x)$ a kettő között van. Ha az áramlási sebesség konstans, akkor a retenciós térfogatok helyett a korrigált retenciós idő is használható és a képlet a következőképpen alakul:

$$I_T^{st.ph.} = \left[z + \frac{\lg[t'(x)] - \lg[t'(z)]}{\lg[t'(z+1)] - \lg[t'(z)]} \right] \cdot 100 \quad (E3)$$

$$t'_R = t_R - t_M, \quad (E4)$$

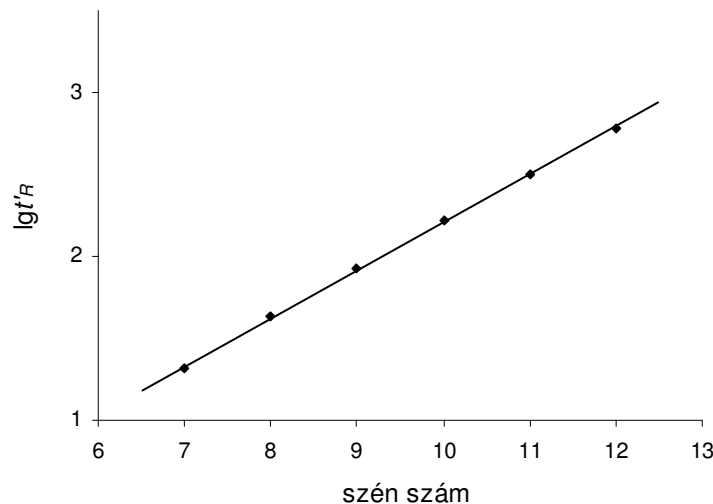
ahol t'_R a korrigált retenciós idő, t_R az adott komponens retenciós ideje és t_M a holtidő, amelyet általában a metán retenciós idejeként definiálnak [3].

Az RI adott vegyületre, adott állófázison, izoterm körülmények között független az oszlop méreteitől, a nyomástól és az áramlási sebességtől.

Kováts a retenciós index skála alapjául a n-alkánok homológ sorát választotta, mert ezek apolárisak és retenciójuk majdnem független az állófázis minőségétől, azaz a forráspontjuk egyszerű függvénye. Ezek indexe a szénszámuk százszorosa.

$$RI(n - alkán) = z \cdot 100. \quad (E5)$$

A $\lg t'_R$ -t ábrázolva a szénszám függvényében egyenest kapunk, amit az 1. ábra szemléltet.



1. ábra A Kováts Index meghatározása

Az így kapott egyenes egyenlete:

$$\lg t'_R = a \cdot z + b. \quad (E6)$$

Tehát a és b ismeretében kiszámolhatók az indexek.

Az egyenes illesztésekor hosszabb sorozat esetén az első néhány adatot célszerű elhagyni, így a mérési pontok szépen illeszkednek az egyenesre. Az izoterm tartományban általában így is elég pont marad. Jobb eredményt kapunk, ha az indexeket az egyenes egyenlete helyett logaritmikus interpolációval számoljuk [4].

2.1.3. Kováts index hőmérsékletprogramozott esetben

Van den Dool és Kratz [5], Guiochon [6], továbbá Habgood és Harris [7] kutatásai bebizonyították, hogy nem csak izoterm körülmények között, hanem hőmérséklet-programozott esetben is meghatározhatók a retenciós indexek. Ekkor az egyenes egyenlete a következőképpen alakul:

$$t'_R = a \cdot z + b, \quad (\text{E7})$$

azaz a szénszám növekedésével lineárisan nő a retenciós idő. A korrigálás a holtidővel elhagyható:

$$t'_{R2} - t'_{R1} = t_{R2} - t_{R1}. \quad (\text{E8})$$

Tehát lineáris hőmérsékletprogram alkalmazásakor a következő egyenlettel számolhatunk:

$$I^{st.ph} = \left[\frac{t(x) - t(z)}{t(z+1) - t(z)} + z \right] \cdot 100. \quad (\text{E9})$$

Mivel T is lineárisan változik az idővel, így:

$$I^{st.ph} = \left[\frac{T(x) - T(z)}{T(z+1) - T(z)} + z \right] \cdot 100, \quad (\text{E10})$$

azaz közvetlenül beírható az a hőmérséklet, amelynél a csúcs megjelent a kromatogramban.

2.1.4. Egyéb indexek

A fenti két eset n-alkánok homológ sorára támaszkodik. Az irodalomban található utalás más vegyületek alkalmazására a retenciós index skála alapjául. Ezeket ritkábban alkalmazzák. Megtalálható közöttük az egyenes szénláncú telített zsírsavak metilészterei [8, 9], a szteroidok [10], az egyszerű, normál szénláncú alkoholok [11], az n-propil-éterek [11], a 2-alkanonok [12, 13].

Milton L. Lee kifejlesztett egy új retenciós index skálát poliaromás-szénhidrogénekre (PAH) [14]. Köztudott, hogy ha a mintához hasonló tulajdonságú vegyületeket alkalmaznak

referenciakomponensként, akkor nagymértékben megnövelhető a reprodukálhatóság. PAH-oknál rendkívül nagy az izomerek száma, ami tovább bonyolítja a kromatogramok kiértékelését, ezért célszerű volt olyan referenciaanyagokat választani, amelyek poliaromásak és jól azonosíthatók.

Referenciasorozatként a következőket választotta: benzol, naftalin, fenantrén, krizén és picén.

$$LI = 100 \cdot \left[\frac{t(x) - t(R(z))}{t(R(z+1)) - t(R(z))} \right] + 100 \cdot z, \quad (E11)$$

ahol LI a Lee-féle retenciós index, $t(x)$ a vizsgálandó komponens retenciós ideje, $t(R(z))$ és $t(R(z+1))$ a megfelelő referenciakomponens retenciós ideje, amelyekre fennáll, hogy

$$t(R(z)) < t(x) < t(R(z+1))$$

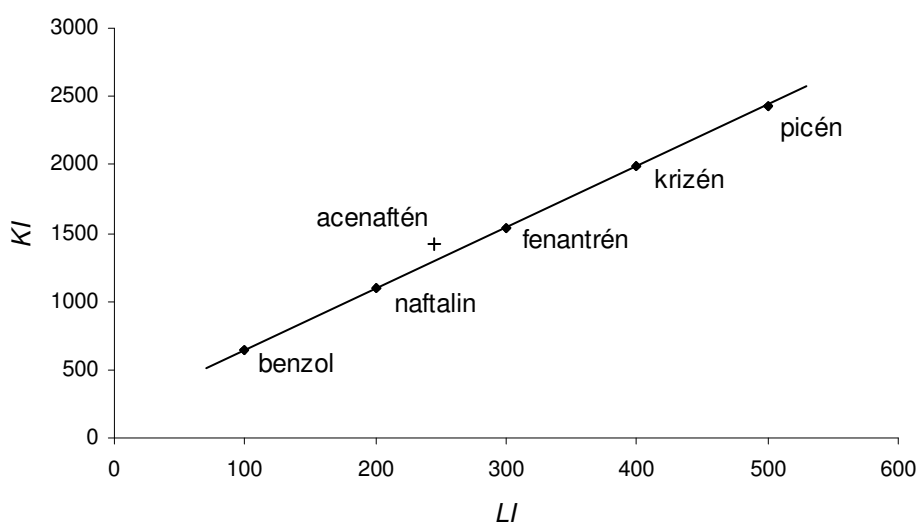
és z a PAH gyűrűszáma. Az egyenlet értelemszerűen hőmérséklet-programozott esetre vonatkozik. A benzol, naftalin, fenantrén, krizén és picén LI -je rendre 100, 200, 300, 400 és 500.

Az összefüggés [15] a LI és a KI között az E12 egyenlettel adható meg.

$$KI(x) = \frac{(LI(x) - LI(m)) \cdot (KI(n+1) - KI(n))}{LI(m+1) - LI(m)} + KI(n), \quad (E12)$$

ahol x a vizsgált anyag, m , n , $m+1$ és $n+1$ a referenciaanyagok. Ez lehetővé teszi, hogy a Kováts indexeket átszámoljuk Lee indexé.

A 2. ábra szemlélteti a két index közötti összefüggést. Az egyenesen a skála alapjául szolgáló vegyületek vannak, valamint egy példát, az acenaftén indexét is ábrázoltam.



2. ábra Összefüggés a Kováts és a Lee Index között

Harangi János vezette be a virtuális szénszám fogalmát [3]. Ennek meghatározásához nincs szükség homológ sorra és olyan detektoroknál is használható, amelyek alkalmazásánál nem detektálhatók a n-alkánok (pl. elektronbefogásos detektor (ECD), nitrogén-foszfor detektor (NPD)). Használatával a lángionizációs detektorral (FID) mért retenciós indexek átvihetők más rendszerekbe.

$$ZV(A) = I(A)/100, \quad (E13)$$

ahol $I(A)$ az A komponens retenciós indexe (izoterm, vagy programozott felfűtésű esetben), $ZV(A)$ pedig az A komponens virtuális szénszáma.

Ennek alapján az E1, E2 egyenletek így alakulnak:

$$I_T^{st.ph.} = (ZV(A) + \{\lg[V'(x)] - \lg[V'(ZV(A))]\} / b) \cdot 100 \quad (E14)$$

$$b = \lg[V'(ZV(B))] - \lg[V'(ZV(A))], \quad (E15)$$

ahol $V'(ZV(A))$ és $V'(ZV(B))$ a korrigált retenciós térfogata az ismert retenciós indexű (adott állófázison, adott hőmérsékleten) A és B komponensnek és fennáll, hogy

$$V'(ZV(A)) < V'(x) < V'(ZV(B))$$

Az E9 pedig így alakul:

$$I_T^{st.ph.} = \left[\frac{t(x) - t(ZV(A))}{t(ZV(B)) - t(ZV(A))} + z \right] \cdot 100 \quad (E16)$$

ahol $t(x)$, $t(ZV(A))$ és $t(ZV(B))$ a retenciós ideje az x az A és a B komponensnek konstans áramlás és lineáris hőmérsékletprogram alkalmazása mellett. Ebben az esetben a korrigált retenciós térfogatok helyett a korrigált retenciós időket használhatjuk.

2.2. A retenciós indexek hőmérsékletfüggése [16]

A retenciós indexek kismértékben függenek a hőmérséklettől, a változás kisebb hőmérséklettartományban lineáris. Ennek levezetését elméleti megfontolások alapján Bangjie és Shaoyi adta meg [16]. Korábban Ettre és Billed az indexek (I) és a hőmérséklet (T) kapcsolatára [17] az alábbi összefüggést találta:

$$I = 100 \frac{aT + b}{cT + d} + 100z, \quad (E17)$$

ahol a , b , c , és d konstansok, z a n-alkánok szénatomszáma. Takács és munkatársai egy hiperbola függvényt adtak meg, ugyanakkor bemutatták, hogy a gyakorlatban néhány 10 °C-os intervallumban lineárisnak tekinthető az összefüggés [18].

Ha a Kováts indexet az E18 egyenlettel definiáljuk:

$$I = 100 \left[z + \frac{\log t_{R,i}' - \log t_{R,z}'}{\log t_{R,z+1}' - \log t_{R,z}'} \right], \quad (\text{E18})$$

amely egyenlet megegyezik az E3 egyenlettel, csak mások a jelölések, akkor az E17 alapján a következő összefüggésre jutunk:

$$\log t_R'(T) = a + \frac{b}{T}. \quad (\text{E19})$$

Ezt visszahelyettesítve E18-ba:

$$I(T) = 100 \left[z + \frac{a_i + b_i/T - a_z - b_z/T}{a_{z+1} + b_{z+1}/T - a_z - b_z/T} \right]. \quad (\text{E20})$$

A konstansok csoportosítása után kapjuk:

$$I(T) = 100 \left[z + \frac{(a_i - a_z) + (b_i - b_z)/T}{(a_{z+1} - a_z) + (b_{z+1} - b_z)/T} \right], \quad (\text{E21})$$

vagy

$$I(T) = 100 \left[z + \frac{(a_i - a_z)T + (b_i - b_z)}{(a_{z+1} - a_z)T + (b_{z+1} - b_z)} \right]. \quad (\text{E22})$$

Vegyük $I(T_1)$ -et konstansnak egy adott T_1 hőmérsékleten. Ekkor a hőmérsékletfüggést kifejezhetjük E23-al:

$$\frac{dI}{dT} = \frac{100 \left(\frac{a_m T + b_m}{a_n T + b_n} - \frac{a_m T_1 + b_m}{a_n T_1 + b_n} \right)}{T - T_1}, \quad (\text{E23})$$

ahol $a_m = a_i - a_z$, $a_n = a_{z+1} - a_z$, $b_m = b_i - b_z$ és $b_n = b_{z+1} - b_z$. Ezt átírhatjuk a következőképpen:

$$\frac{dI}{dT} = 100 \left(\frac{a_m b_n T + b_m a_n T_1 - b_m a_n T - a_m b_n T_1}{(T - T_1)(a_n a_n T_1 T + a_n b_n T - b_m a_n T_1 - b_m b_n)} \right), \quad (\text{E24})$$

majd

$$\frac{dI}{dT} = 100 \left(\frac{a_m b_n - b_m a_n}{(a_n a_n T_1 + a_n b_n) - b_m a_n T_1 - b_m b_n} \right). \quad (\text{E25})$$

Ha behelyettesítjük

$$Y = \frac{T - T_1}{I(T) - I(T_1)} \quad (\text{E26})$$

E26-ot E25-be, akkor E27-et kapjuk:

$$Y = \frac{(a_n a_n T_1 + a_n b_n)T - (b_m a_n T_1 + b_m b_n)}{100(a_m b_n - b_m a_n)}, \quad (\text{E27})$$

azaz

$$Y = A + BT, \quad (\text{E28})$$

ahol

$$A = -\frac{b_m a_n T_1 + b_m b_n}{100(a_m b_n - b_m a_n)}, \quad (\text{E29})$$

$$B = \frac{a_n a_n T_1 + a_n b_n}{100(a_m b_n - b_m a_n)}. \quad (\text{E30})$$

A és B konstansokat könnyen meghatározhatjuk a kísérleti adatokból. Az E27 egyenletet úgy is tekinthetjük, hogy a retenciós index növekményének reciproka egy adott tartományban egyenesen arányos a hőmérséklettel. Ha ismerjük A -t és B -t, akkor ki tudjuk számolni a retenciós indexet a T_1 -től eltérő másik hőmérsékleten (T):

$$I(T) = I(T_1) + \frac{T - T_1}{A + BT}. \quad (\text{E31})$$

2.3. A retenciós indexek függése az állófázistól

Míg a retenciós indexek a hőmérséklettől csak kis mértékben függenek, addig a retenciós mechanizmus, amit alapvetően az állófázis anyagi minősége határoz meg, döntően befolyásolja az indexeket. Én ennek a tényezőnek a hatását nem vizsgáltam, de fontosnak tartom, hogy legalább említés szintjén szerepeljen az irodalmi bevezetőben.

Ennek szemléltetésére S. Boneva és P. Toromanova-Petrova által a C1-C4 alkil-tercier-butil éterek körében végzett kutatások eredményeit ismertetem [19]. Az indexek hőmérsékletfüggését ugyan nem vizsgálták, de a közölt cikkben szereplő adatok alapján elmondható, hogy nőnek a hőmérséklet emelkedésével (10 °C különbség átlagosan eggyel emelte az indexeket).

Megállapították, hogy az indexek nőnek a szénlánc növekedésével együtt, ami természetes, hiszen nő a moláris tömeg és vele együtt csökken az illékonyság.

Kísérleteiket két különböző polaritású oszlopon végezték. Az egyik az apoláris dimetilsziloxán (DMS) állófázis, a másik a közepesen poláris cianopropil-sziloxán (CMPS) fázis. Mindkét kapilláris-oszlopon két adatsort mértek két különböző hőmérsékleten.

Összevetették a két különböző állófázison meghatározott indexeket. Eredményül azt kapták, hogy a közepesen poláris CMPS-oszlopon nagyobbak a retenciós indexek, mint az

apolárison. Ha kivonták egymásból a két indexet, akkor azt tapasztalták, hogy a homológ sorban előrehaladva a szénatomszám növekedésével egyre csökken a különbség a két érték között, illetve, hogy az elágazó láncúaknál nagyobbak a különbségek, mint az n-alkil-terc-butil-étereknél.

Ennek alapján elmondható, hogy az ilyen típusú éterek indexei függenek az állófázis polaritásától és az izo-származékok indexeinél ez a hatás nagyobb, mint az egyenes szénláncú analógjaiké. Az is megállapítható, hogy a moláris tömeg és így a retenciós idő növekedésével az indexek egyre kevésbé függenek a megosztófázistól.

2.4. Fizikai-kémiai tulajdonságok gázkromatográfiás meghatározása

2.4.1. Párolgáshő számolása [20]

A gázkromatográfia segítségével tisztán fizikai-kémiai adatokat is megkaphatunk. Ezek közé tartozik az oldott anyagok aktivitási koefficiense különböző oldatokban, az oldáshők és az illékony komponensek párolgáshője.

A párolgáshő mérése történhet kalorimetriásan, illetve spektrofotometriásan, de általánosan használt módszer a folyadékok gőznyomásának mérése különböző hőmérsékleteken, amiből a Clausius-Clapeyron egyenlet segítségével kapjuk meg az eredményt.

A párolgáshő ($\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$) számolásának fontos gyakorlati és elmélet jelentősége van. Gyakorlati haszna elsősorban az iparban van, mert megmutatja, hogy mennyi hő szükséges egy folyadék állandó hőmérsékleten való elpárologtatásához. A Trouton-szabály kimondja, hogy az úgynevezett normális folyadékoknál mért párolgáshő és a normál forráspont aránya megközelítőleg állandó. Ez az állítás csak nem poláris folyadékokra igaz.

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{T_{\text{bp}}} = 85 \frac{J}{K \cdot \text{mol}} \quad (\text{E32})$$

Így a $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$ mérése segítségével kiszámíthatjuk a folyadékok normál forráspontját.

Elméleti haszna pedig az, hogy információt szolgáltat a folyadékokban működő intermolekuláris kölcsönhatások természetéről és nagyságáról. Minél nagyobb az értéke, annál erősebbek ezek a kölcsönhatások. A párolgáshő azt jelenti, hogy egy mol mennyiségű anyag elpárologtatásához mennyi energiát kell befektetnünk, ezért az érték nagyságából következtetéseket lehet levonni a molekulák közötti másodrendű kötések erősségéről.

A Clausius-Clapeyron egyenlethez eljuthatunk tisztán gázkromatográfiás mérési adatokból is. Az alábbiakban ezt a levezetést mutatom be.

A megoszlási hányados (k'), vagy más néven kapacitásfaktor az alábbi képlettel definiálható:

$$k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{n_S}{C_M \cdot V_M}, \quad (\text{E33})$$

ahol n_S és n_M az adott komponens anyagmennyisége az álló, illetve a mozgó fázisban, C_M a vizsgált komponens koncentrációja a mozgó fázisban, V_M a mozgó fázis térfogata. A megoszlási hányados a komponensnek az állófázisban és a mozgó fázisban eltöltött idő hányadosán alapul:

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M}, \quad (\text{E34})$$

ahol t_R a vizsgált komponens retenciósideje, illetve t_M a holtidő. Az ideális gáztörvényből adódik, hogy:

$$C_M = \frac{P_M}{RT}, \quad (\text{E35})$$

amiből P_M a komponens nyomása közel az ideális gázállapothoz, R az ideális gázállandó, illetve T az oszlop hőmérséklete. Felhasználva a Raoult-törvényt:

$$P_M = a_S P_M^\circ = \gamma_S X_S P_M^\circ, \quad (\text{E36})$$

ahol a_S a komponens aktivitása az állófázisban, P_M° a tiszta, illékony komponens gőznyomása, γ_S a komponens aktivitási koefficiense, X_S pedig a móltörtje az állófázisban. Mivel n_S sokkal kisebb, mint n_M , így:

$$X_S = \frac{n_S}{n_M + n_S} \approx \frac{n_S}{n_M}. \quad (\text{E37})$$

Az E35, E36 és E37 összefüggést visszahelyettesítve az E33 egyenletbe:

$$k' = \frac{RTn_M}{\gamma_S P_M^\circ V_M}. \quad (\text{E38})$$

Ez az egyenlet lehetővé teszi, hogy nemillékony oldatokban a komponensek aktivitási koefficiensét mérjük. Ha ezt elosztom T -vel és veszem a természetes alapú logaritmusát, akkor összefüggést kapok k' hőmérsékletfüggéséről:

$$\ln\left(\frac{k'}{T}\right) = \ln\left(\frac{Rn_M}{\gamma_S V_M}\right) - \ln(P_M^\circ). \quad (\text{E39})$$

Ha deriválom a hőmérséklet szerint és feltételezem, hogy az egyenlet jobb oldalának első tagjában szereplő mennyiségek egy nem túl nagy hőmérséklettartományban konstansok, akkor az alábbi eredményt kapom:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{k'}{T}\right)\right]}{dT} = 0 - \frac{d[\ln(P_M^\circ)]}{dT}. \quad (\text{E40})$$

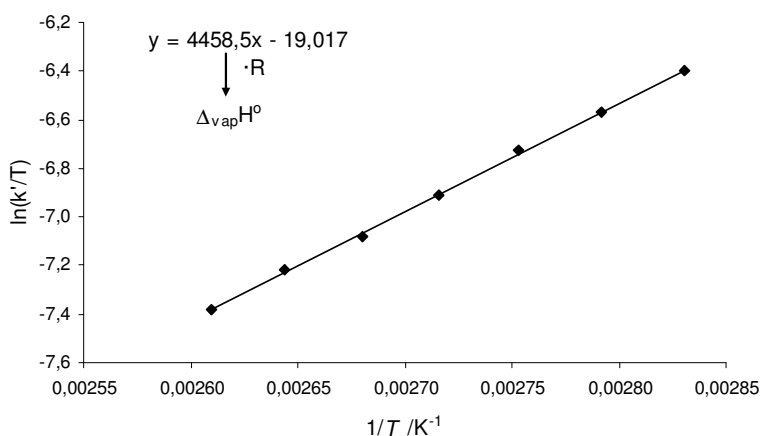
Ezen feltételezés alapja, hogy n_M és V_M az oszlop által meghatározott paraméterek, így rögzítettek és függetlenek a hőmérséklettől, valamint, hogy nemelektrolitok aktivitási koefficiense a hőmérséklettel csak kis mértékben változik. A jobb oldali tag szerepel a Clausius-Clapeyron egyenletben, amiből következik, hogy

$$\frac{d(\ln P_M^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2}. \quad (\text{E41})$$

Végül ha ezt behelyettesítem az E40-be és aztán integrálok, akkor az alábbi egyenlet adódik:

$$\ln\left(\frac{k'}{T}\right) = +\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT} + C, \quad (\text{E42})$$

ahol $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ a standard párolgási entalpia, vagy párolgáshő (feltételezve, hogy nem függ a hőmérséklettől), C pedig integrálási konstans. Ha ábrázolom $\ln(k'/T)$ -t (ahol k' az E34 egyenletben szereplő megoszlási hányados) $1/T$ függvényében és a kapott meredekséget megszorozom R -rel, akkor megkapom a párolgáshőt. A 3. ábra egy konkrét példát szemléltet.



3. ábra A párolgáshő számításának szemléltetése

Az így kapott párolgáshő értékek nagymértékben eltérhetnek az irodalmi adatoktól, aminek egyik oka lehet az, hogy a párolgáshőnek is van hőmérsékletfüggése. A cikk szerzői nem is azokat vették alapul, hanem az irodalmi gőznyomásadatokat [21]. Ezeket

behelyettesítették a Clausius-Clapeyron egyenletbe, majd ábrázolták a $\lg p-1/T$ függvényt. A kapott egyenes meredekségét beszorozták $2,303R$ -el, és így megkapták a párolgáshőt. Igyekeztek a rendelkezésükre álló hőmérsékletadatokról olyanokat kiválasztani, melyek beleestek abba a tartományba, ahol a gázkromatográfiás méréseiket végezték. Végül megállapították, hogy ha az átlaghőmérsékletet egy bizonyos érték alatt tartják, akkor az eltérés a két adatsor között nem haladja meg az 5 %-ot. Magasabb hőmérsékleteknél a kísérletileg meghatározott párolgáshők alacsonyabbak, mint az irodalom alapján kaptak, ami jelzi, hogy nem igaz az a feltevés, hogy az E39 egyenlet jobb oldalán szereplő első tag ($\ln(Rn_M/\gamma_S V_M)$) független a hőmérséklettől.

2.4.2. Fluorofilitás [22, 23]

A fizikai-kémiai tulajdonságok közül egy speciális sajátosság, a fluorofilitás is meghatározható a kapott párolgáshők felhasználásával. Perfluor-alkilláncok bevitele a molekulákba fluorofillá teszük a molekulát, s ennek növelése elősegíti az anyagok könnyebb elválasztását az adott rendszerből. Különösen fontos ez akkor, ha ez a fluorofil molekula egy katalizátor és azt a reakció lejátszódása után vissza akarjuk nyerni. Ezeknél a vegyületeknél a molekulák két részből állnak, egy fluor-szén kötésben gazdag részből és egy fluort nem, vagy csak keveset tartalmazóból. A fluorban gazdag rész megtervezésekor nagy segítséget jelent, ha a molekula fluoros fázishoz való affinitása előre becsülhető.

A fluorofilitást a perfluoro-metilciklohexán/toluol megoszlási hányadoshoz kötik. Fluorofil molekuláról akkor beszélünk, ha a $P_{FBS} > 1$, azaz a fluorofil megoszlási hányados értéke nagyobb, mint 1. Mivel $\ln P_{FBS} = f$, ahol f a fluorofilitás, akkor felírhatjuk, hogy a molekula fluorofil, ha $f > 0$.

A fluorofilitás az E43 egyenlettel definiálható.

$$f_{spec}(i) = \frac{V_{vdw}(CF_3C_6F_{11})}{V_{vdw}(i)}, \quad (E43)$$

ahol $f_{spec}(i)$ az i -edik komponens fluorofilitása, $V_{vdw}(CF_3C_6F_{11})$ az oldószer, $V_{vdw}(i)$ pedig az oldott komponens van der Waals térfogata.

Korábban fluorofilitás elnevezés alatt a többfázisú rendszer C-F kötésben gazdag részét értették, amely tartalmazott perfluorozott és más oldószert, fluoros ligandumot, katalizátorokat és reagenseket is. Ha a molekula tartalmazott legalább egy perfluoroalkil-csoportot, ahol $f = \ln P_{FBS} < 0$, akkor „könnyű fluorofilnak” vagy organofilnek nevezték, ha $f = \ln P_{FBS} > 0$, akkor „nehéz-fluorofilnak” nevezték.

A fluorofilitás használható a fázispreferenciák mértékeként, azaz, hogy egy fázis mennyire organofil, illetve fluorofil. Ez könnyen megjósolható az E44 egyenlettel,

$$f_{spec}(i) = a - b\delta_{calcd}(i), \quad (E44)$$

ahol a és b konstansok, melyekre igaz, hogy $a, b > 0$, δ_{calcd} pedig a számított Hildebrand paraméter. A fluorofil oldószerben való abszolút oldhatóság azonban kevésbé ismert. A fluoros fázisban jól oldódó molekuláknak általában nincs olyan funkciós csoportjuk, amely képes lenne vonzó intermolekuláris kölcsönhatásokat (dipólus-dipólus, hidrogén-híd, π - π kölcsönhatások) kialakítani, így csak gyenge van der Waals kölcsönhatások jönnek létre. Kísérleti tapasztalat, hogy minél kisebb a számított Hildebrand paraméter, annál nagyobb lesz a fluorofilitás.

A fluorofil molekulák tervezésekor tehát az a cél, hogy a δ_{calcd} -t alacsonyan tartsuk. Ez úgy valósítható meg ha a molekulában növeljük a CF_3 -csoportok számát, illetve az elágazásokat a fluoros láncokban és egyúttal olyan csoportokat is beviszünk a molekulába, amelyek nem növelik a molekulák között ható összetartó erőket. Ilyen csoportok a tercier-butil-csoport, illetve a trimetil-szilil-csoport.

A számított Hildebrand paramétert megbecsülhetjük az E45 egyenlet segítségével.

$$\delta_{calcd} = \left(\frac{\sum^z \Delta U}{\sum^z \Delta V} \right)^{1/2}, \quad (E45)$$

ahol ${}^z\Delta U$ és ${}^z\Delta V$ a kölcsönhatások kialakításában szerepet játszó csoportok hozzájárulása a moláris párolgási energiához és a moláris térfogatokhoz. A perfluor-alkilláncoknak nagy elektronegativitásuk által a reakciócentrumra gyakorolt hatását úgynevezett „távartó”-csoportok beiktatásával ($-(CH_2)_n$ - és a $-Si(CH_3)_2CH_2CH_2$ -csoport) küszöbölik ki, melyeket a fluorofil-csoportok és a szerves részek közé kell betenni.

A gyakorlatban jobban alkalmazható a fajlagos fluorofilitás, amelynek definíciója:

$$f_{spec} = \frac{\{V_m(CF_3C_6F_{11})\}}{\{V_m(oa)\}} \cdot \ln P, \quad (E46)$$

ahol P a 25 °C-on mért megoszlási hányados a $CF_3C_6F_{11}$ /toluol rendszerben, $V_m(oa)$ az oldott anyag, $V_m(CF_3C_6F_{11})$ pedig az oldószer moláris térfogata. P -ből közvetlenül kaphatjuk a fluorofilitást, $f = \ln P$.

Ha ábrázoljuk a fajlagos fluorofilitást a számított Hildebrand paraméter (δ_{Barton}) függvényében egy vegyületcsaládon belül, akkor durva becslést kapunk a fluorofilitásra (E47).

$$f_{spec} = A + B \cdot \delta_{Barton}, \quad (E47)$$

ahol A és B konstansok. A számított Hildebrand paramétert a csoport-hozzájárulásból kapható (a szerkezeti képletből becsülhető), míg a fajlagos fluorofilitást kísérletileg határozható meg, így az A és B konstansokhoz jutunk. Ezek ismeretében már más molekuláknál is lehetett a fluorofilitást becsülni. Barton meghatározta a csoport-hozzájárulásokat, Wolf ezt fejlesztette tovább. Akár a Barton által meghatározott értékekkel, akár a Wolf általival számolunk is, nagyon hasonló eredményekhez jutunk, bár az utóbbi jobban közelíti a kísérletileg meghatározható fajlagos fluorofilitási értékeket. A fluorofilitás becslésének pontossága azon múlik, hogy a csoport-hozzájárulások mennyire közelítik a valóságos értékeket. Néhány, az általam vizsgált vegyületek szempontjából fontos csoport-hozzájárulást az 1. táblázatban tüntettem fel [24].

| csoport | ${}^z\Delta U$ /kJ/mol |
|---------------------------------|------------------------|
| CH ₃ (alkil) | 7,82 |
| CH ₃ (heteroatom) | 3,93 |
| CH ₂ | 4,47 |
| CF ₂ | 3,02 |
| CF ₃ (perfluoralkil) | 4,64 |
| C=O (karbonil) | 7,32 |
| -C(O)O- | 6,44 |
| OH | 11,02 |
| Si | 5,93 |
| -O- | 3,35 |
| C(-) ₄ | 1,47 |

1. táblázat Csoport-hozzájárulások

Ha egy adott anyag oldhatóságát vizsgáljuk egy bizonyos oldószerben, akkor az anyag olvadáspontja, olvadási entalpiája, kohéziós paramétere és moláris térfogata mellett az oldószer anyagi minősége is szerepet játszik. Kísérleti tapasztalatok alapján három szabály fogalmazható meg:

1. Minél jobban hasonlít az oldott anyag és az oldószer polaritása, annál nagyobb az oldhatóság.
2. Minél jobban hasonlít az oldott anyag és az oldószer moláris térfogata, annál inkább érvényesül az első szabály.
3. Minél kisebb a kristályos oldott anyag oldódási entalpiája és olvadáspontja, annál nagyobb az oldhatóság.

Ezek a szabályok még kiegészülnek azzal, hogy a szimmetrikus molekuláknak magasabb az olvadáspontja és kisebb az oldhatósága, mint a hasonló szerkezetű kevésbé szimmetrikus molekuláknak. Az oldószer szerkezetével kapcsolatban, azt tapasztalták, hogy a perfluorozott oldószer és a toluol közötti megoszlási hányados bizonyos vegyületekre nagyobbak adódott, ha a perfluorozott rész gyűrűt is tartalmazott.

2.5. Gázkromatográfias származékképzési eljárások [1, 25]

Gázkromatográfias származékképzésre a mérendő anyag illékonyságának vagy termikus stabilitásának növelése, a jelek átfedésének megszüntetése, valamint az alsó detektálási határ (Minimum Detection Limit, MDL) csökkentése miatt lehet szükség. Az illékonyság, illetve termikus stabilitás növelése elsősorban a protikus és mozgékony hidrogéneket tartalmazó vegyületeknél fontos. Ezek széles, elnyújtott jelet adnak, valamint a molekula átalakulása miatt többféle formában jelen lévő anyag több csúcsot ad. Ha a mérendő komponens más, hasonló illékonyságú anyagokkal átfedő csúcsot ad, a származékképzéssel elmozdítható abból a retenciós idő tartományból, illetve a jelalak javulása miatt is megszűnhet az átfedés.

Az elektronbefogásos detektor alkalmazásának hatékonyságát nagymértékben növeli nagy elektronegativitású atomok, vagy atomcsoportok bevitele, illetve delokalizált elektronok, vagy kettőskötések jelenléte. Az MDL érték javítása jellemzően pl. az ECD detektálásnál fontos.

Tömegspektrometriás detektálásnál a tömegspektrumban jellegzetes jelet adó funkcióscsoportok (pl. $-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$) bevitelével bizonyos molekulák megjelölhetők, a fragmentáció kisebb mértékűvé válhat, s így az azonosítás is egyszerűbb lesz. Az analitikai eljárásoknál a megfelelő számú és intenzitású jellemző fragmens megléte követelmény és gyakran ez is csak származékképzéssel biztosítható (pl. amfetaminok acilezése).

A származékképzési reakciónak megfelelő sebességgel, teljes mértékben végbe kell mennie. Fontos, hogy a reagens feleslegét és a képződő termékeket könnyen el lehessen távolítani, vagy olyan helyen jelenjenek meg a kromatogramban, ahol nem zavarhatnak.

A legfontosabb származékképzési reakciók a szililezés, az acilezés, az alkilezés, az észterezés, az oximálás és a gyűrűzárás.

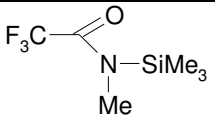
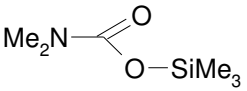
2.5.1. Szililezés

A szililezést általában a hidrogén-hidak megszüntetésére alkalmazzák, és legtöbbször –SiMe₃-csoportot visznek be a molekulába. Más (halogéntartalmú ill. arilszubsztituált) szililcsoportot csak speciális esetben alkalmaznak a kisebb hidrolitikus érzékenység, a jobb elválasztás vagy a detektor szelektivitása miatt.



Mivel a szililezőszerek hidrolízisre érzékenyek, azért az átalakítást vízmentes, poláros oldószerekben (piridin, dimetil-formamid, acetonitril, dioxán, tetrahydro-furán, stb.) vagy magában a szililezőszerben végzik. Ha szükséges savkatalízist (pl. trifluor-ecetsavval) alkalmaznak a reakció gyorsítására.

Néhány gyakran alkalmazott szililezőszert tartalmaz az 2. táblázat.

| képlet | név | rövidítés |
|---|--|-----------|
|  | <i>N</i> -trimetilszilil-imidazol | TMSIM |
|  | <i>N</i> -metil- <i>N</i> -trimetilszilil-trifluoracetamid | MSTFA |
|  | <i>N,N</i> -dimetil-karbamid sav-trimetilszilil-észter | DMCTMS |
|  | <i>N</i> -metoxi- <i>N</i> -trimetilszilil-karbamid sav-trimeilszilil-észter | MeOSiC |

2. táblázat A leggyakrabban alkalmazott szililezőszerek

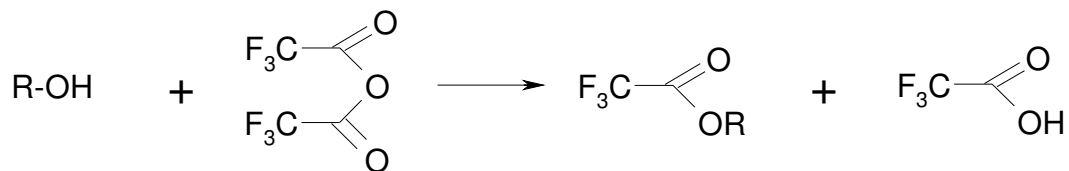
2.5.2. Acilezés

Protikus hidrogént tartalmazó vegyületek (kivéve karbonsavak) halogénkarbonsav-kloriddal, illetve -anhidriddel végrehajtott acilezése az ECD detektorjel növelése érdekében az egyik legelterjedtebb származékképzési eljárás. Előnyt jelent, hogy ezen származékok lángionizációs detektorral éppúgy mérhetőek, így egyszerre detektálhatóak két különböző módon.

A klóracetil-, ill. brómacetil-származékok hosszú retenciós idővel rendelkeznek, és gyakran a jelalak és a hőstabilitás sem megfelelő, ezért inkább a trifluoracetil,

pentafluoropropionil, és egyéb származékokat használják. Ezen vegyületek illékonyak, így gyorsan eluálódnak, hőstabilitásuk és a jelalakjuk is jó.

A származékképzésre általában a megfelelő savanhidridet használják. A savkloridot – ami bázis jelenlétében magasabb hőmérsékleten hatásos – ritkábban.



A reakciót vízmentes körülmények között hajtják végre, majd ezt követi a reagens feleslegének eltávolítása bepárlással, vagy gyenge bázis vizes oldatával való elreagáltatással. Ritkán jelentenek gondot a reagenssel kiváltott nemkívánatos mellékreakciók, mint például a dehidratáció. Ilyenkor a haloalkilacil-imidazol alkalmazása jelenthet megoldást.

A detektorjel nagysága általában a monoklóracetil- és a klórdifluoracetyl-származékokra nagyobb, mint a trifluoracetyl-származékokra, de egyúttal a retenciós idő is növekszik. Ezért hosszabb perfluoralkillánc alkalmazásával (szemben a perklórozott-származékokkal) a detektorjel jelentősen növelhető anélkül, hogy a retenciós idő nagyobb mértékben nőne. A perfluoracilezés mellett elterjedten használják a pentafluorobenzoil-származékokat is.

Néhány fontos acilezőszer: ecetsavanhidrid, trifluorecetsav-anhidrid, pentafluorobenzoil-klorid, pentafluoropropánsav-anhidrid, heptafluoro-butirimidazol.

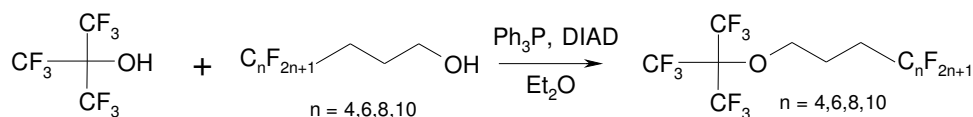
2.5.3. Egyéb módszerek

Az alkilezéssel protikus hidrogént cserélünk alkilcsoportra. Ez többfajta reagenssel megvalósítható: alkilhalogenidekkel, diazoalkánokkal, acetálokkal, stb.

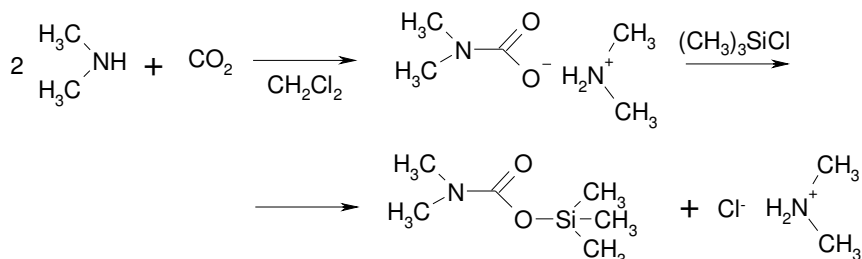
Észteresítést leginkább karbonsavaknál használnak, amit alkohol feleslegben, savkatalízissal hajtanak végre. Néhány anyag oldhatósága a nagyobb szénatomszámú alkoholokban kicsi, ilyenkor pl. metanollal észteresítik, majd a metilésztert átészteresítik a megfelelő alkohollal.

A keto-csoport általában nem jelent gondot a gázkromatográfiában, de némely származékképző reagens hatására enollá alakulás, vagy autokondenzáció következhet be. Ilyenkor érdemes az oxo-csoportot előzetesen oximmá alakítani.

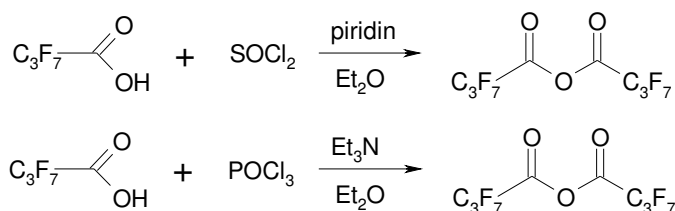
A gyűrűzárást bifunkciós vegyületeknél alkalmazzák. Legelterjedtebb reagensek a bórsav-származékok, de használnak karbamidot és perhalogénezett-acetont is



³ A vegyületek előállítása az alábbi reakciók segítségével történt:



Kiegészítés: Megpróbáltuk előállítani a heptafluoro-butánsavanhidridet is az alábbi reakciókkal [28], de nem sikerült:



3.2. Vizsgált anyagok

| anyag | jel | anyag | jel | anyag | jel |
|---|------------|--|------------|--|------------|
| CH ₃ (CH ₂) ₆ OH | 1a | CH ₃ (CH ₂) ₆ OSi(CH ₃) ₃ | 2a | CH ₃ (CH ₂) ₆ OCOCH ₃ | 3a |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ OH | 1b | CH ₃ (CH ₂) ₇ OSi(CH ₃) ₃ | 2b | CH ₃ (CH ₂) ₇ OCOCH ₃ | 3b |
| CH ₃ (CH ₂) ₈ OH | 1c | CH ₃ (CH ₂) ₈ OSi(CH ₃) ₃ | 2c | CH ₃ (CH ₂) ₈ OCOCH ₃ | 3c |
| CH ₃ (CH ₂) ₉ OH | 1d | CH ₃ (CH ₂) ₉ OSi(CH ₃) ₃ | 2d | CH ₃ (CH ₂) ₉ OCOCH ₃ | 3d |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OH | 1e | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OSi(CH ₃) ₃ | 2e | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OCOCH ₃ | 3e |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH | 1f | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSi(CH ₃) ₃ | 2f | CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OCOCH ₃ | 3f |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₂ OH | 1g | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ OSi(CH ₃) ₃ | 2g | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ OCOCH ₃ | 3g |
| CH ₃ (CH ₂) ₆ OCOCF ₃ | 4a | CH ₃ (CH ₂) ₆ OCOC ₂ H ₅ | 5a | CH ₃ (CH ₂) ₆ OCOC ₂ F ₅ | 6a |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ OCOCF ₃ | 4b | CH ₃ (CH ₂) ₇ OCOC ₂ H ₅ | 5b | CH ₃ (CH ₂) ₇ OCOC ₂ F ₅ | 6b |
| CH ₃ (CH ₂) ₈ OCOCF ₃ | 4c | CH ₃ (CH ₂) ₈ OCOC ₂ H ₅ | 5c | CH ₃ (CH ₂) ₈ OCOC ₂ F ₅ | 6c |
| CH ₃ (CH ₂) ₉ OCOCF ₃ | 4d | CH ₃ (CH ₂) ₉ OCOC ₂ H ₅ | 5d | CH ₃ (CH ₂) ₉ OCOC ₂ F ₅ | 6d |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OCOCF ₃ | 4e | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OCOC ₂ H ₅ | 5e | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OCOC ₂ F ₅ | 6e |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OCOCF ₃ | 4f | - | - | - | - |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₂ OCOCF ₃ | 4g | - | - | - | - |
| C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OH | 11a | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OSi(CH ₃) ₃ | 12a | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OCOCH ₃ | 13a |
| C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OH | 11c | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OSi(CH ₃) ₃ | 12c | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OCOCH ₃ | 13c |
| C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OH | 11e | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OSi(CH ₃) ₃ | 12e | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OCOCH ₃ | 13e |
| C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OH | 11g | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OSi(CH ₃) ₃ | 12g | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OCOCH ₃ | 13g |
| C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OCOCF ₃ | 14a | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ H ₅ | 15a | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ F ₅ | 16a |
| C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OCOCF ₃ | 14c | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ H ₅ | 15c | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ F ₅ | 16c |
| C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OCOCF ₃ | 14e | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ H ₅ | 15e | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ F ₅ | 16e |
| C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OCOCF ₃ | 14g | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ H ₅ | 15g | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OCOC ₂ F ₅ | 16g |
| C ₄ F ₉ (CH ₂) ₃ OC(CF ₃) ₃ | 7a | - | - | - | - |
| C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₃ OC(CF ₃) ₃ | 7b | - | - | - | - |
| C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₃ OC(CF ₃) ₃ | 7c | - | - | - | - |
| C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₃ OC(CF ₃) ₃ | 7d | - | - | - | - |

4. táblázat Vizsgált anyagok

3.3. Mintaelőkészítés

A mérések során minden esetben oldatokat injektáltam. Az oldószer megválasztása gyakorlati megfontoláson alapult. Fontos volt, hogy viszonylag alacsony forráspontú anyag legyen, ami nem zavarja a kromatogram kiértékelését. Másrészt az a legjobb, ha eleve olyat választunk, ami nem ad túl nagy jelet a lángionizációs detektorban. Ezekon kívül az is fontos, hogy a komponensek oldódjanak benne. Így a választásom a kloroformra esett. Ebben az összes alkohol és az összes származék jól oldódott. Az egyetlen kivétel az éterek csoportja volt, amelyeket végül szén-tetrakloridban sikerült maradéktalanul feloldanom.

A vizsgált vegyületek nem igényeltek komolyabb mintaelőkészítést. Az alkoholokból Hamilton fecskendő segítségével bemértem 10 μ l mennyiséget. Egyszerre maximum öt homológot vizsgáltam. Ahol nem fért bele egy mérhető sorba az adott homológ sor (a magas forráspont miatt), ott két részre bontottam. A bontást úgy végeztem, hogy legyenek átfedő pontok. Például az alkoholoknál a két sorozat: n-heptanol, n-oktanol, n-nonanol, n-dekanol, n-undekanol és n-dekanol, n-undekanol, n-dodekanol, n-tridekanol, vagyis a dekanol és az undekanol mindkét sorozatban szerepelt. Ezt a 40-50 μ l térfogatú elegyet feloldottam 200 μ l kloroformban.

Ezután hozzáadtam még 10 μ l belső standardot. Erre azért volt szükség, mert ez segít az egyes csúcsok azonosításánál. Az alacsonyabb forráspontú sorozatoknál a dodekánt, míg a magasabb forráspontúaknál a tetradekánt használtam. Egyrészt ezek alkánok, amelyeket könnyen azonosíthatok egy szénhidrogén sorozattal az adott hőmérsékleten, másrészt retenciós idejük belesik a sorozatok retenciós idő tartományába. Minden nap a mérések megkezdése előtt injektáltam egy szénhidrogén sort, amiből egyrészt meghatároztam a gázkromatográf holtidejét és a belső standardom elhelyezkedését a kromatogramban, másrészt az ebből kapott adatokat használtam fel a Kováts indexek számításához.

A szilárd komponensek bemérése analitikai mérlegen történt. Igyekeztem olyan tömeget választani, hogy a bemért mennyiség körülbelül megegyezzen a folyékony komponensek anyagmennyiségével.

A terciér-butil-étereknél az alkoholoknál leírtak szerint jártam el, azzal a különbséggel, hogy oldószerként szén-tetrakloridot használtam.

Az így elkészített oldatokból Hamilton fecskendővel 0,3 μ l-t injektáltam.

A detektálhatóságbeli különbségek méréséhez az ECD detektor érzékenysége miatt nagyon kis koncentrációjú (30-50 ppm) oldatokat kellett készítenem. Oldószerként n-hexánt használtam.

3.4. Származékképzés

A származékokat minden esetben úgy készítettem, hogy a fent említett alkohol-oldatokhoz tízszeres anyagmennyiségű származékképzőszert adtam. A reakció szobahőmérsékleten való lejátszódása után közvetlenül injektáltam a mintákat.

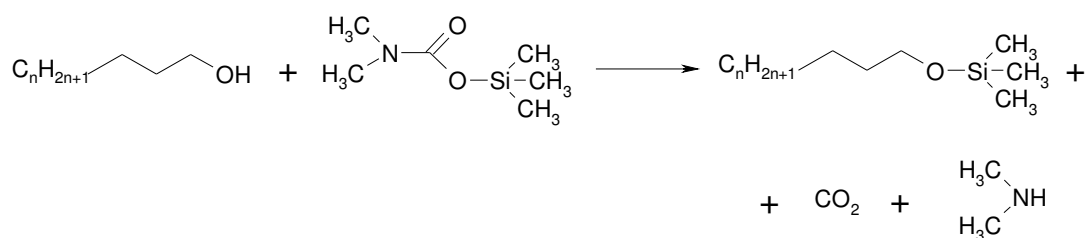
A szililezett származékok könnyen acilezhetők, mert az acilcsoport minden esetben leszorítja a trimetil-szilil-csoportot. Ha az oldatban jelen van a szililezett származék és az alkohol is, akkor az acilezőszer inkább a származékkal reagál és csak utána a szabad komponenssel.

A nem fluorozott alkoholok származékai jól eltarthatók, ha megóvjuk őket a levegő nedvességtartalmától. A fluorozott alkoholok származékai sokkal érzékenyebbek a nedvességre, így jól záró edényben is csak viszonylag rövid ideig (1-2 hónap) tárolhatók.

3.4.1. Alkoholok származékai

3.4.1.1. Szililezés

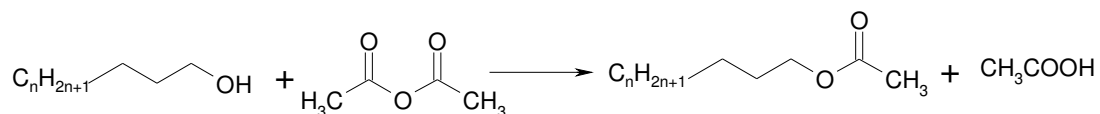
2a-g: n = 4,5,6,7,8,9,10



A reakció 1-2 óra alatt játszódott le. A melléktermékek illékonyak, így nagyrészt eltávoztak az oldatból.

3.4.1.2. Acilezés

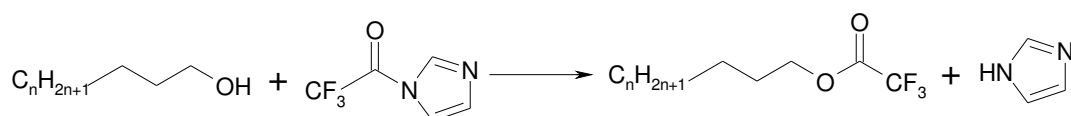
3a-g: n = 4,5,6,7,8,9,10



A reakció körülbelül 4 nap alatt lett teljes. A képződő ecetsav nem zavart a méréseknél.

3.4.1.3. Trifluor-acilezés

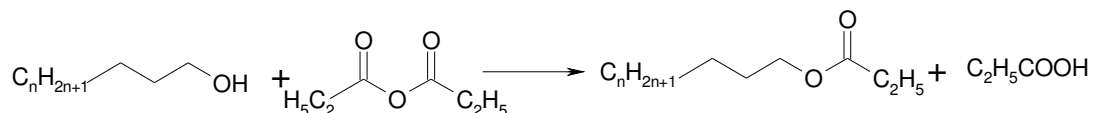
4a-g: n = 4,5,6,7,8,9,10



A reakció pillanatszerűen játszódik le. A képződő imidazol nem jelent meg a kromatogramban. Trifluoracetil-imidazol helyett trifluoecetsav-anhidrid is használható, de úgy valamivel lassabb a reakció.

3.4.1.4. Acilezés propionsav-anhidriddel

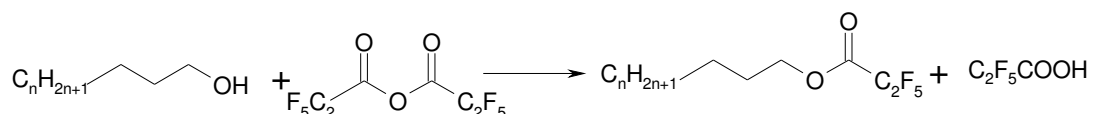
5a-e: n = 4,5,6,7,8,9,10



Körülbelül 3 nap alatt lett teljes az átalakulás. A propánsav megjelent a kromatogram elején, de nem zavart a kiértékelésnél.

3.4.1.5. Acilezés pentafluor-propionsav-anhidriddel

6a-e: n = 4,5,6,7,8,9,10

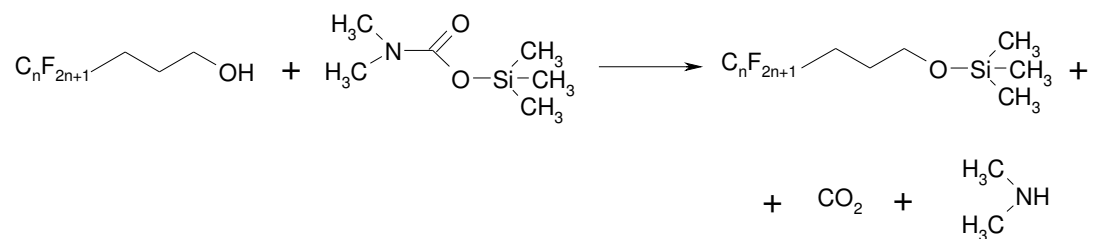


Pillanatszerűen játszódott le a reakció. A perfluor-propánsav illékonyágánál fogva nem zavarta a kiértékelést.

3.4.2. Fluoros-alkoholok származékai

3.4.2.1. Szililezés

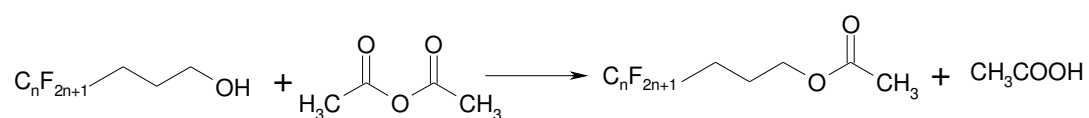
12a-g: n = 4,6,8,10



A szililezés néhány óra alatt végbement. A melléktermékek eltávoztak az oldatból.

3.4.2.2. Acilezés

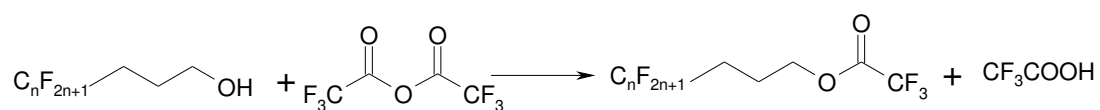
13a-g: n = 4,6,8,10



A teljes átalakulás kb. 4 napot vesz igénybe. A képződő ecetsav nem zavarta a kiértékelést.

3.4.2.3. Trifluor-acilezés

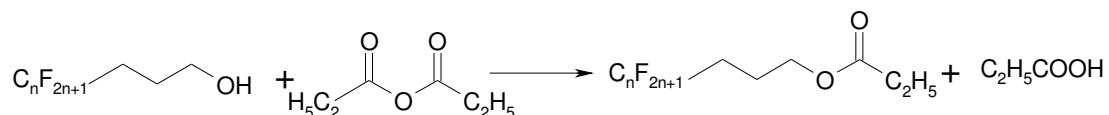
14a-g: n = 4,6,8,10



A reakció a reagens hozzáadása után azonnal végbement. A melléktermékként képződő trifluor-acetsav nem zavarta a kiértékelést.

3.4.2.4. Acilezés propionsav-anhidriddel

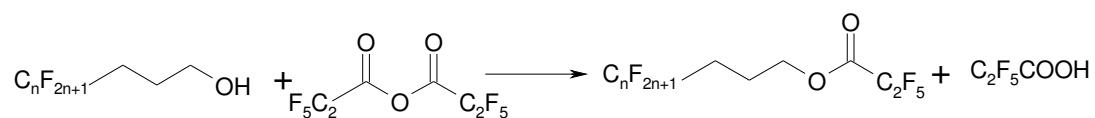
15a-g: n = 4,6,8,10



4 nap után vált teljessé az átalakulás. A képződő propánsav a kromatogram elején jelent meg.

3.4.2.5. Acilezés pentafluoro-propionsav-anhidriddel

16a-g: $n = 4,6,8,10$



A pentafluor-propánsav-anhidrid reakciója a fluorozott alkohollal eléggé gyors (10-15 perc). A melléktermék illékonyaságánál fogva nem zavarta a kiértékelést.

3.5. Gázkromatográfiai körülmények

3.5.1. Indexek meghatározása

Chrompack CP-9000 gázkromatográf, oszlop: HP Ultra-1 (poli-dimetil-sziloxán), 35m x 0,2mm x 0,33 μ m, split-splitless injektor, splitarány: 107, p=125 kPa, He mozgófázis, lángionizációs detektor. Injektor hőmérséklet 260 °C, a detektor hőmérséklet 290 °C volt.

A kromatogramokat a HP Chemstation programmal értékeltem ki.

Az indexek meghatározásához, illetve hőmérsékletfüggésük vizsgálatához több mint 300 kromatogramot vettem fel. A különböző anyagokat más-más hőmérsékletprogram alkalmazásával mértem, így itt nem mellékelem mindegyiket külön-külön. Az izoterm méréseket 90-180 °C-os tartományban indítottam, ezen a hőmérsékleten annyi ideig tartottam, hogy lehetőleg minden komponens elhagyja az oszlopot (5-17 perc), majd ezután egy gyors kifűtést alkalmaztam (25 °C/perc, 260 °C-ig), a végén egy 5 perces izoterm szakasszal.

A hőmérsékletprogramozott-indexek meghatározásakor alacsonyabb hőfokról indítottam a méréseket (60-100 °C), majd 10 °C/perc felfűtést alkalmazva 260 °C-ig melegítettem, ahol még 5 percet tartottam az oszlophőmérsékletét.

3.5.2. Detektálhatóság vizsgálata

Agilent 6890N GC, HP-5 oszlop, 30m x 0,32mm x 0,25 μ m, split/splitless injektor. Az oszlop végén egy szelep a gázáramot 1:1 arányban megosztotta a lángionizációs és elektronbefogási detektor között. A kísérleteket az EKOL laboratóriumában végeztük.

A kromatogramokat Agilent Chemstations programmal értékeltem ki.

Alkalmazott hőmérsékletprogram: 60 °C (0 perc) / 10 °C/perc / 260 °C (5 perc).

3.5.3. Tömegspektrometriás mérések

Fisons TRIO 1000 GC-MS, az ionforrás hőmérséklete: 200 °C, az interface hőmérséklete: 180 °C, a GC-ben Rtx-5 oszlop, 5 % fenil-metil-sziloxán, 20m x 0,28mm x 0,4 μ m. A méréseket Frigyes Dávid végezte a Kémiai Intézet MS-laboratóriumában.

Alkalmazott hőmérsékletprogram: 100 °C (2 perc) / 15 °C/perc / 200 °C (10 perc).

4. Kiértékelés

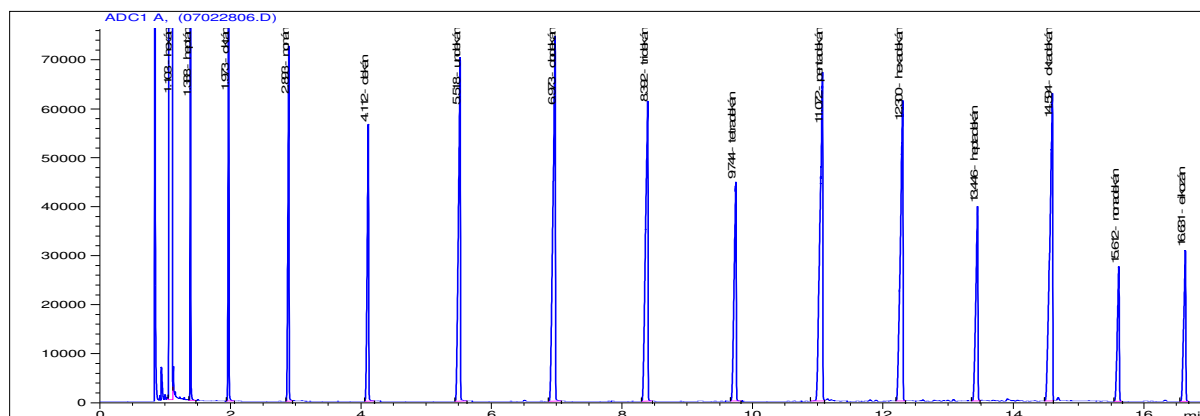
4.1. A perfluorozás hatása a gázkromatográfias viselkedésre

Kutatásom elsődleges célja az volt, hogy a perfluorozás hogyan hat az alkoholok és származékaik gázkromatográfias viselkedésére. Másrészt azt is vizsgáltam, hogy a CF₂-csoportok számának növekedése, miként befolyásolja az egész molekula tulajdonságait a gázkromatográfias rendszerben.

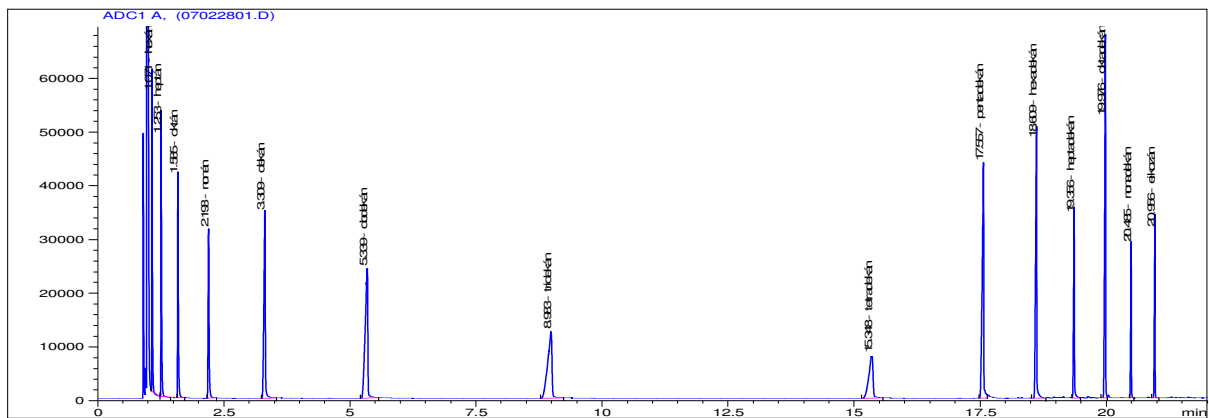
Mint az az irodalomból tudható és a bevezetőben már részletesen tárgyaltam, kétféleképpen mérhetők meg a retenciós indexek. Izoterm körülmények között, illetve hőmérsékletprogram alkalmazásával. Mivel az így kapott adatok különböznek, ezért dönteni kellett, hogy melyiket válasszam.

Mindkét esetre adatsorokat vettem fel. Rögtön a mérések megkezdésekor szembetaláltam magam azzal a problémával, hogy egyes sorozatok nem mérhetőek meg izoterm körülmények között. Az általam vizsgálni kívánt alkoholsorozat a n-heptántól a n-tridekánig tartott, amit nem lehetett izoterm körülmények között megmérni. Ha túl alacsony hőfokot választok, akkor a magasabb forráspontú alkoholok már nem jönnek le az oszlopról, ha pedig túl magasat, akkor a kromatogram elején található csúcsok értékelhetetlenek az oldószer-csúcs és egymás zavarása miatt. Ugyanezek a problémák a többi homológ sorozat nagy részénél is felmerültek.

A 4. és a 5. ábra a két különböző módon felvett kromatogramot szemlélteti. Jól látható, hogy hőmérsékletprogramozás esetében a csúcsok jól elválnak, míg izoterm mérésnél a kromatogram eleje nehezen értékelhető és a mérés végén itt is hőmérsékletprogramozásra van szükség, hogy a kevésbé illékony komponensek is eljussanak a detektorba.



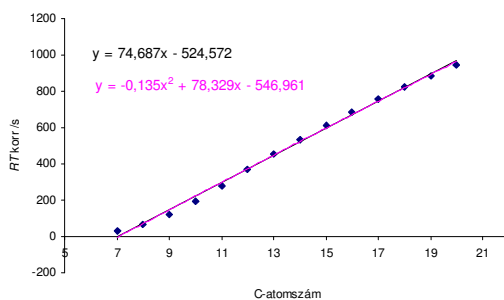
4. ábra Hőmérsékletprogramozottan felvett szénhidrogén-sorozat



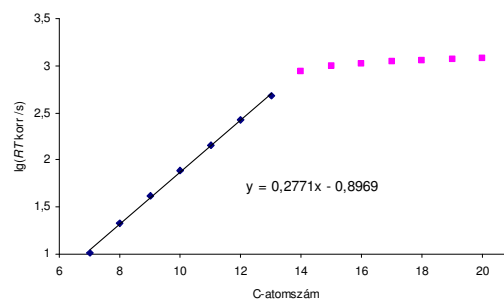
5. ábra Izotermen felvett szénhidrogén-sorozat

A 5. ábrán látható kromatogramot úgy vettem fel, hogy 110 °C-on tartottam az oszlop hőmérsékletét 15 percen át, majd felfűtöttem 260 °C-ig. Jól látható, hogy az izoterm szakasz vége felé elnyúlt csúcsokat találhatunk, illetve, hogy a tetradekán már kívül esett az állandó hőmérsékletű tartományon.

A 6. ábra a n-alkánok retenciós idejét ábrázolja az egyes alkánok szénatomszámának függvényében és ebből határoztam meg hőmérsékletprogramozott esetben a Kováts indexet. A 7. ábra a retenciós idők logaritmusát tünteti fel a szénszám függvényében. Az illesztett egyenes az izoterm szakaszban van. Az indexek meghatározásához az irodalmi bevezetésben leírt egyenleteket használtam.



6. ábra T-programozott retenciós idők

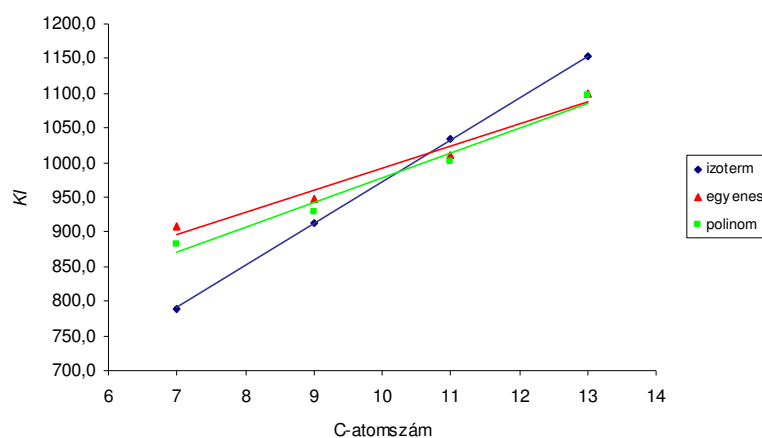


7. ábra Izotermen kapott retenciós idők

A hőmérsékletprogramozott méréseknél észrevettem, hogy ha a pontokra egyenest illeszttek, akkor nem megfelelő az illeszkedés, ezért megpróbáltam a polinomillesztést is. A 6. ábrán megadtam mindkét egyenletet.

A 8. ábra három esetet szemléltet. A négy vizsgált perfluorozott alkohol retenciós indexét háromféleképpen számoltam. Az egyik az izotemen felvett adatokból számolt indexeket, a másik kettő a T-programozással kapott adatokat szemlélteti, mégpedig egyenes,

illetve polinom illesztésével. Az ábra áttekinthetőségének megkönnyítésére mindhárom esetben az összetartozó pontokat egyenessel kötöttem össze. Jól látható, hogy ezek nagymértékben eltérnek egymástól.



8. ábra A fluoros alkoholok Kováts indexei

A 8. ábrából látszik ugyan, hogy a polinomillesztéssel kapott indexek jobban közelítik az izoterm indexeket, de még ezek is nagyon eltérhetnek tőlük. Így végül az izoterm indexszámítás mellett döntöttem, habár az ebben az esetben nehézséget okozott, hogy bizonyos homológ sorokat nem tudtam egyszerre megmérni. Az irodalomban is elsősorban ezt ajánlják és kísérleti tapasztalataim is ezt erősítették meg, mivel az így meghatározott indexek reprodukálhatóbbak, mint hőmérsékletprogramozás esetében.

Összesen 13 homológ sornál határoztam meg a Kováts indexeket. A nem fluorozott alkoholok és ötféle származékuk, a fluorozott alkoholok és az ugyanezen öt származékaik, valamint fluorozott éterek (4. táblázat).

4.1.1. Nem-fluoros-alkoholok

| n= | C_nH_{2n+2} | $C_nH_{2n+1}-O-H$ | $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ |
|---------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 7 | 700 | 954,3 | 1081,9 | 1089,6 | 937,7 | 1177,5 | 968,5 |
| 8 | 800 | 1051,3 | 1177,0 | 1189,4 | 1037,8 | 1278,3 | 1064,6 |
| 9 | 900 | 1154,6 | 1275,4 | 1290,1 | 1137,9 | 1379,8 | 1161,7 |
| 10 | 1000 | 1256,7 | 1373,8 | 1390,9 | 1237,2 | 1481,0 | 1260,2 |
| 11 | 1100 | 1358,3 | 1472,4 | 1490,7 | 1337,7 | 1583,2 | 1359,2 |
| 12 | 1200 | 1461,5 | 1571,6 | - | - | - | - |
| 13 | 1300 | 1562,5 | 1667,2 | - | - | - | - |
| $KI_n-KI_{n(alkán)}$ (átlag) | | 257,0 | 374,2 | 390,1 | 237,7 | 480,0 | 262,8 |
| $KI_n-KI_{n-1(átl)}$ | 100 | 101,4 | 97,5 | 100,3 | 100,0 | 101,4 | 97,7 |

5. táblázat A homológok Kováts indexei

A 5. táblázatban az általam vizsgált homológ sorok tagjainak Kováts indexei láthatóak. A kék adatokat 130 °C-on, a pirosakat 150 °C-on mértem. Az utolsó előtti sorban az ugyanazon szénatomszámú alkánhoz képesti átlagos indexnövekedést tüntettem fel, ami arra jellemző, hogy egy adott funkciós csoport hogyan befolyásolja az indexet, ill. a molekula illékonyágát. Az utolsó sorban pedig az látható, hogy egy CH₂-csoport beépítése átlagosan mennyivel növeli meg a retenciós indexeket. A hiányzó adatpontokat nem mértem meg.

Az –OH funkciós csoport átlagosan 257-el növeli a Kováts indexeket a n-alkánok indexeihez képest. Tehát a retenciós idők jelentősen eltolódtak.

A szilil-éterek esetében az eltolódás átlagosan 374. Tehát ezen éterek lényegesen nagyobb retenciós időknél eluálódnak az oszlopról, mint akár a megfelelő alkánok, akár az alkoholok. Ez összhangban áll a várt értékkel, hiszen ezeknek a származékoknak sokkal nagyobb a moláris tömege, mint a kiindulási vegyületeké.

Az acil-csoport 390-el emeli a retenciós indexeket. Ha figyelembe vesszük, hogy az acil-csoportok között jelentős másodrendű kötések lépnek fel, akkor nem meglepő, hogy ennél a csoportnál még a szilil-étereknél is nagyobb retenciós indexeket kaptam, annak ellenére, hogy moláris tömegük kisebb.

A fluoracil-csoport esetében az alkánokhoz képest 238-al kaptam nagyobb indexeket. Ez azt jelenti, hogy a származékképzés körülbelül 20-al csökkenti a Kováts indexet, annak ellenére, hogy a fluoratomokat tartalmazó csoportnak jóval nagyobb a moláris tömege, mint a megfelelő alkoholnak, vagy acil-származéknak.

A propionsav-észterek retenciós idejében és így retenciós indexében is nagymértékű növekedést tapasztaltam. Az indexnövekedés átlagosan 480, ami az általam vizsgált homológok között a legnagyobb. Mind a tömegnövekedés, mind a másodrendű kötések hatása érvényesül, akár csak az acil-csoportnál.

A perfluor-propionsav-észtereknél az indexnövekedés körülbelül 263 az alkánokhoz képest. Ez azt jelenti, hogy a származékképzés alig változtatott a retenciós időken annak ellenére, hogy ezen vegyületek móltömege sokkal nagyobb, mint bármelyik más álatlam vizsgált sorozatnál.

Elmondható, hogy az alkoholmolekulán a perfluorozott-származékképző-szerekkel végrehajtott módosítás alig változtatja meg a Kováts indexeket és így a retenciós időket. A funkciós-csoportba beépített CF₂-csoport a nagy moláris tömeg változás ellenére sem változtatja meg jelentősen az indexet. Azaz trifluoracetil-, pentafluoropropionil-csoportok nagymértékben növelik az alkoholok illékonyágát.

Ez nem mondható el a fluoratomot nem tartalmazó acilszármazékokról. A CH₂-csoportok bevitelével járó móltömegnövekedés jelentősen csökkenti az alkoholok illékonyágát.

A szilil-csoport ugyan növeli az illékonyágot, de nagy moláris tömege miatt a retenciós időket is növeli.

Ha az egy homológ soron belüli indexnövekedést vizsgálom, azaz, hogy egy CH₂-csoport mennyivel járul hozzá a retenciós index növekedéséhez, akkor elmondható, hogy a várt értéket tapasztaltam. Hibahatáron belül 100-al nőnek az indexek.

4.1.2. Fluoros-alkoholok

| n= | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -OH | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -O- Si(CH ₃) ₃ | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -O- CO-CH ₃ | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -O- CO-CF ₃ | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -O- CO-C ₂ H ₅ | C _{n-3} F _{2n-5} - (CH ₂) ₃ -O- CO-C ₂ F ₅ |
|--|---|--|---|---|---|---|
| 7 | 745.5 | 883.3 | 886.0 | 764.3 | 965.3 | 869.3 |
| 9 | 876.0 | 988.1 | 988.6 | 867.2 | 1073.5 | 979.4 |
| 11 | 995.3 | 1095.3 | 1100.8 | 976.5 | 1185.3 | 1092.1 |
| 13 | 1112.0 | 1205.7 | 1214.2 | 1087.7 | 1299.0 | 1214.0 |
| KI _{n(átl)} -KI _{n-1(átl)} | 61.1 | 53.7 | 54.7 | 53.9 | 55.6 | 57.4 |

6. táblázat A fluorozott homológok Kováts indexei

A 6. táblázatban a fluorozott alkoholok és származékaik retenciós idexeit tüntettem fel. Piros színnel a 130 °C-on mért adatok, kékkel a 120 °C-on mérteteket jelöltem. Az utolsó sorban azt mutattam be, hogy egy CF₂-csoport bevitele átlagosan mennyivel emeli az indexeket az adott homológnál. Mivel ezekből az alkoholokból csak minden második állt rendelkezésre, így a különbségeket osztottam kettővel és azután vettem az átlagot.

Megfigyelhető, hogy itt egy homológ soron belül 100 helyett átlagosan csak 56 a különbség, vagyis egy CF₂-csoport bevitele az adott molekulába ennyivel növeli meg az adott molekula indexét szemben a nem fluoros vegyületekkel, ahol egy CH₂ bevitele 100-at jelentett.

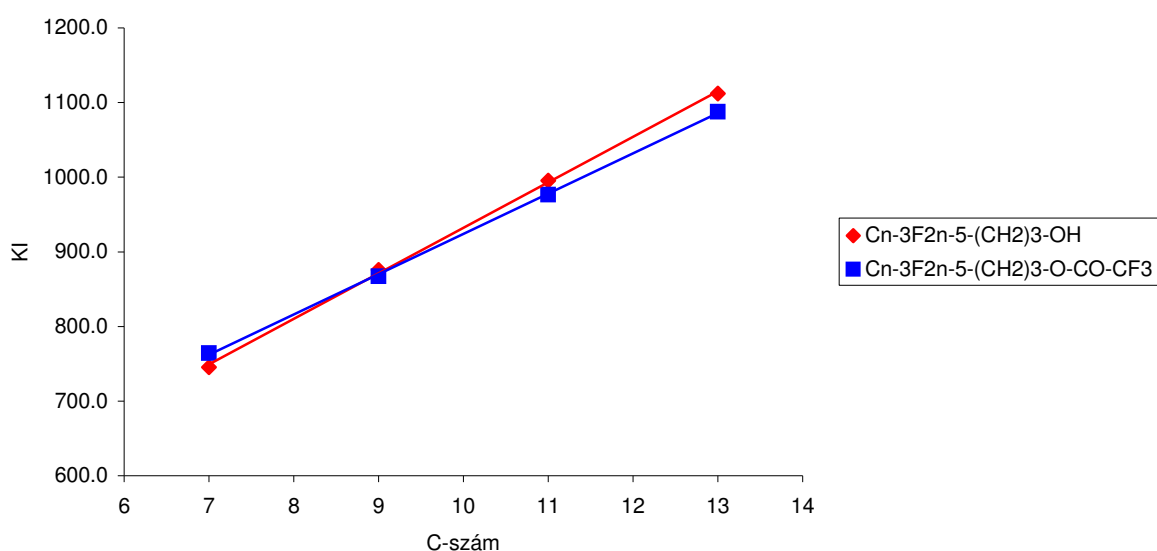
Míg a nem fluoros-alkoholoknál és származékaiknál funkciós csoport egy bizonyos értékkel növeli az indexet, addig ez a fluoros vegyületeknél nem ilyen egyszerű.

| n= | KI(alábbi származék)-KI(alkohol) | | | | |
|-------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| | $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ |
| 7 | 137.8 | 140.5 | 18.9 | 219.8 | 123.8 |
| 9 | 112.1 | 112.7 | -8.8 | 197.5 | 103.4 |
| 11 | 100.0 | 105.5 | -18.8 | 190.0 | 96.7 |
| 13 | 93.6 | 102.2 | -24.4 | 187.0 | 101.9 |
| átlag | 55.4 | 57.6 | -4.1 | 99.3 | 53.2 |

7. táblázat A származékok és a megfelelő szénszámú alkohol indexkülönbsége

A 7. táblázatban ezeket az értékeket ábrázoltam. Az adott származék Kováts indexéből kivontam a megfelelő szénatom-számú kiindulási alkohol indexét. Tájékoztató jelleggel az utolsó sorban az egy homológon belüli értékek átlagát adtam meg és osztottam kettővel, mert csak minden második állt rendelkezésre.

Az adatokból látszik, hogy nem figyelhető meg egyértelmű összefüggés az egyes homológokon belül. Ez azzal magyarázható, hogy a származékképzés eltolja a retenciós indexet (általában növeli), de ugyanakkor az alkilánc fluorozása is befolyásolja azt, mégpedig nagymértékben csökkenti. A két hatás más-más mértékű, így előfordult az az eset, hogy a homológ két tagjának retenciós ideje is ugyanazon két alkán retenciós ideje közé esett. A 9. ábrán a kiindulási alkoholok és ugyanezen alkoholok trifluoracil-származékainak Kováts indexeit ábrázoltam. Jól látható, hogy ha egyenest illeszttek a pontokra akkor a két egyenes metszi egymást.



9. ábra A kiindulási alkoholok és trifluoracil-származékaik KI-je

Általánosságban elmondható a kapott adatok alapján, hogy a szilil-, az acil-, és a pentafluoropropionil-származékok esetében az alkoholok indexeitől való eltérések nagyjából megegyeznek (az utóbbi talán nagyon kicsit kisebb). A trifluoracil-származékok esetében az indexek alig különböznek a kiindulási alkoholok indexeitől (ez látszik a 9. ábrán is). A propionsav-észterek indexei pedig jóval magasabbak, mint a többi vegyületé.

Észrevehető egy trend is a 7. táblázatban. Az alaplánc szénatomszámának növekedésével csökken a különbség a származék és a megfelelő alkohol retenciós indexei között. Ennek az lehet az oka, hogy a hosszabb láncoknál a funkciós csoport egyre kevésbé hat a retenciós indexekre, ugyanakkor az alaplánc fluorossága válik uralkodóvá.

4.1.3. Fluoros-éterek

| n | KI(alkohol) | KI(éter) | Különbség |
|----|-------------|----------|-----------|
| 7 | 751.7 | 698.5 | 53.2 |
| 9 | 879.2 | 817.1 | 62.1 |
| 11 | 1000.1 | 935.5 | 64.6 |
| 13 | 1118.9 | 1054.8 | 64.2 |
| | | átlag | 61.0 |

8. táblázat A fluoros éterek Kováts indexei

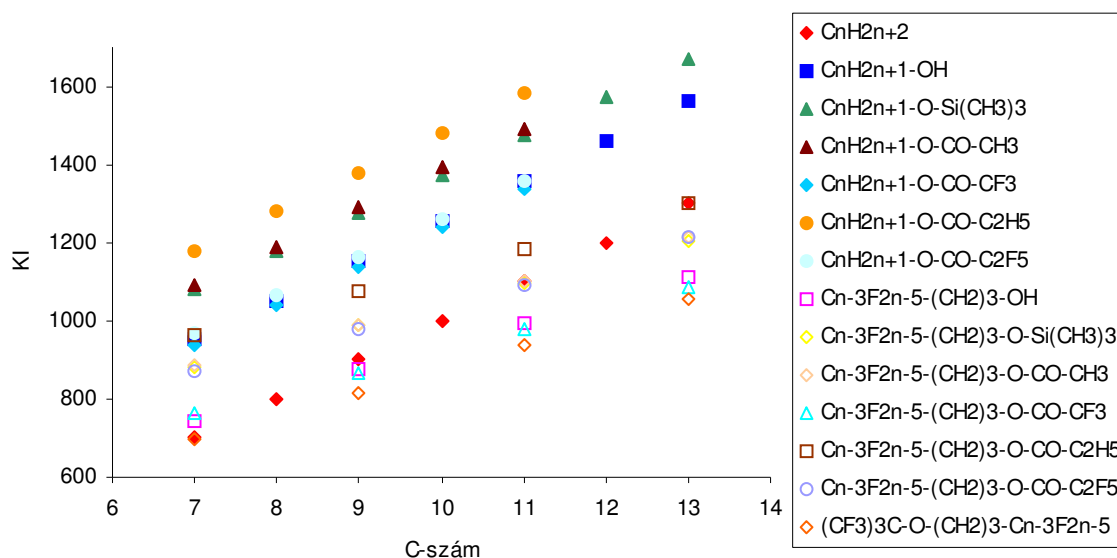
A 8. táblázatban a $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ összegképletű éterek retenciós indexeit adtam meg (120 °C-on). Ez a vegyületcsoport is a fluoros-alkoholok egyfajta származékának tekinthető.

A méréseknél problémát jelentett, hogy sok esetben a jelalak nem volt megfelelő. Ezen segített ugyan a hőmérséklet megemlése, de ezzel együtt nagymértékben csökkentek a retenciós idők is, ami a kiértékelést nehezítette.

Bár a származékképzés indexekre gyakorolt hatása a fluoros-alkoholok csoportjához hasonlóan itt sem egyértelmű, ennek ellenére tájékoztató jelleggel itt is megadtam az átlagukat. Ennek alapján elmondható, hogy a perfluoro-tercier-butyl-csoport körülbelül 61-el csökkenti az indexeket. Ha megvizsgáljuk, hogy egy CF_2 -csoport mennyivel járul hozzá az indexek emelkedéséhez, akkor megállapíthatjuk, hogy átlagosan 59-el növeli azt.

4.1.4. Összegzés

A 10. ábrán összegeztem az összes általam meghatározott retenciós indexet. A különböző homológokat különböző színnel és szimbólum jelöltem. A nem fluoros főláncú vegyületeknél teli szimbólumot, míg a fluorosaknál üreset használtam.



10. ábra Az összes általam meghatározott *KI*

Az ábrából jól látszik, hogy az egyes homológ sorok tagjai egy egyenes mentén helyezkednek el, hiszen a moláris tömeggel együtt nőnek a retenciós indexek. Az is látszik, hogy míg a sima-alkoholok esetében ezek az egyenesek párhuzamosak, addig a fluoros-vegyületeknél metszik egymást.

Általánosságban az is elmondható, hogy a fluoratomot nem tartalmazó vegyületek esetében magasabb indexeket kaptam, mint a fluort tartalmazóaknál, akár a főláncban akár a funkciós csoportban is található meg a halogénatom. A legmagasabbak az indexei a sima-alkoholok propionsav-észtereinek. A legalacsonyabbak a perfluoro-terc-butyl-étereknek.

A származékképzés egy járulékos tagot ad még ehhez, ami bizonyos esetekben növeli, míg másokban csökkenti az indexeket (9. táblázat). A fluoros-funciós csoportok kevésbé növelik meg az alkoholok Kováts indexét, mint nem fluoros analógjaik. Nem szabad elfelejteni, hogy a táblázat alsó részében lévő adatok (a fluoros főláncú vegyületekre vonatkozó) csak szemléltetésre valók, hiszen ezeknek az átlagoknak nagy a szórása.

| homológ | ΔI (szárm-kiind) |
|---|--------------------------|
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | 117 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | 135 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | -17 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | 225 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | 8 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | 55 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | 58 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | -4 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | 99 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | 53 |
| $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ | -61 |

9. táblázat A származékképzés hatására bekövetkező átlagos indexváltozás

A 10. táblázat azt mutatja, hogy homológ sorban előrehaladva a szénlánc növekedése hogyan hat az indexekre. A megadott számok az egy CH_2 -, vagy CF_2 -csoport beépítésével járó indexváltozást jelentik.

| homológ | $KI_{n(átl)}-KI_{n-1(átl)}$ |
|---|-----------------------------|
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | 101 |
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | 98 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | 100 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | 100 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | 101 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | 98 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-OH$ | 61 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | 54 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | 55 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | 54 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | 56 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | 57 |
| $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ | 59 |

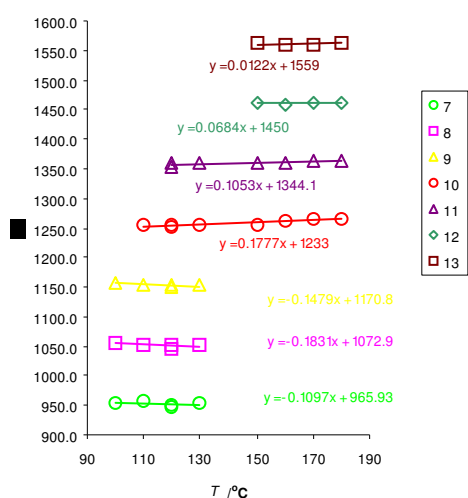
10. táblázat A szénlánc növekedésével járó átlagos indexváltozás

Elmondható, hogy fluort a főláncukban nem tartalmazó vegyületeknél a homológ sorban előrehaladva 100-al nőnek az indexek. A fluoros főláncú vegyületek indexei pedig csak 55-60-al nőnek átlagosan. Ez arra vezethető vissza, hogy az utóbbiak illékonyabbak.

4.2. A Kováts indexek hőmérsékletfüggése

Az irodalmi bevezetőben részleteztem, hogy a vegyületek retenciós indexei kismértékben függenek a hőmérséklettől. Amikor bizonyos homológokat két részre bontottam, akkor számolnom kellett azzal, hogy más hőmérsékleten eltolódást fogok tapasztalni az indexekben. Ezért az összes vegyületcsoportban, amelyeknél indexeket számoltam meghatároztam a hőmérsékletfüggést is.

4.2.1. Alkoholok és származékaik hőmérsékletfüggése



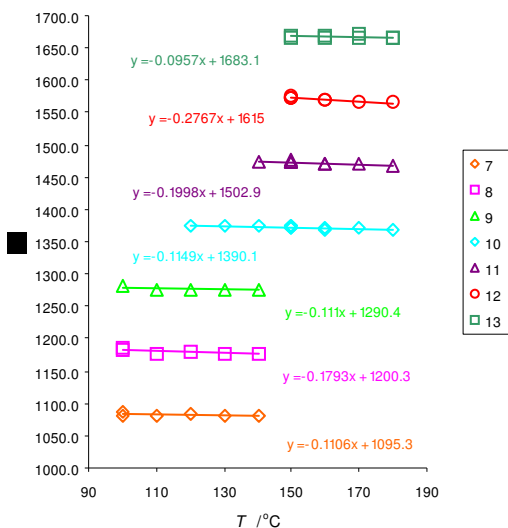
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | |
|------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0.1097 |
| 8 | -0.1831 |
| 9 | -0.1473 |
| 10 | 0.1777 |
| 11 | 0.1053 |
| 12 | 0.0684 |
| 13 | 0.0122 |
| átlag | -0.0109 |

11. táblázat A T-függés meredeksége

11. ábra Az alkoholok indexeinek T-függése

A 11. ábra a nem fluoros alkoholok Kováts indexeit tartalmazza a hőmérséklet függvényében. A jelmagyarázatban lévő számok az összegképletben szereplő n-t adják meg. Különböző színnel jeleztem a rájuk illesztett egyenesek egyenletét. A 11. táblázatban külön megadtam az egyenesek meredekségét és azok átlagát.

Az alkoholok esetében az mondható el, hogy az indexeknek hibahatáron belül nincs hőmérsékletfüggése. A meredekségek jól láthatóan nulla körül szórnak.

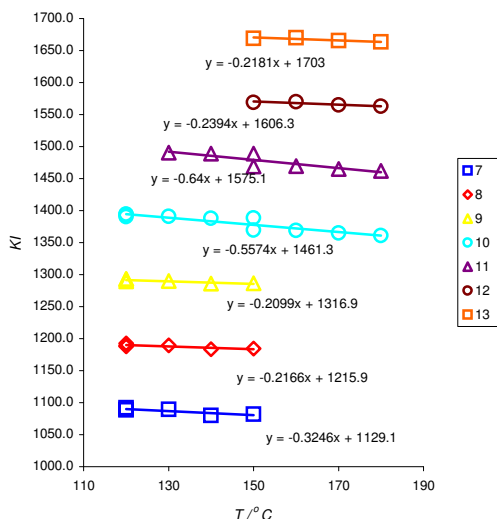


| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | |
|----------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0.1106 |
| 8 | -0.1793 |
| 9 | -0.111 |
| 10 | -0.1149 |
| 11 | -0.1998 |
| 12 | -0.2767 |
| 13 | -0.0957 |
| átlag | -0.1554 |

12. táblázat A T-függés meredeksége

12. ábra A szilil-éterek indexeinek T-függése

A 12. ábrán az alkoholok KI-jének hőmérsékletfüggését vettem fel. A hozzá tartozó 12. táblázatba az egyenesek meredekségeit gyűjtöttem ki. Látható, hogy ennél a vegyületcsoportnál egyértelmű trend fedezhető fel. Az indexek a hőmérséklet növekedésével enyhe csökkenést mutatnak. Az értékek átlaga is nagyon enyhe indexbeli csökkenést jelez.



| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | |
|-------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0.3246 |
| 8 | -0.2166 |
| 9 | -0.2099 |
| 10 | -0.5574 |
| 11 | -0.6400 |
| 12 | -0.2394 |
| 13 | -0.2181 |
| átlag | -0.3437 |

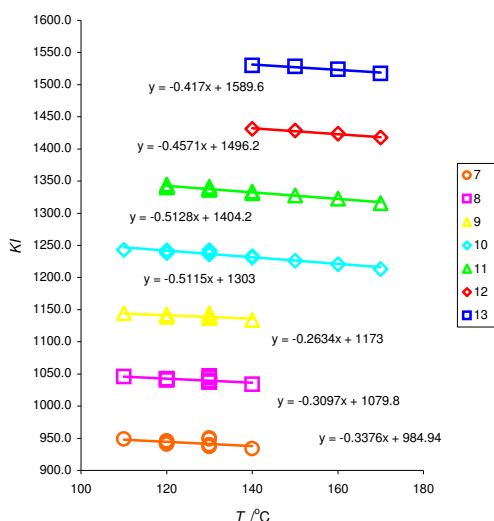
13. táblázat A T-függés meredeksége

13. ábra Az acil-származékok Kováts indexeinek hőmérsékletfüggése

A 13. ábrán az alkoholok acilezésével kapott származékok indexeit tüntettem fel a hőmérséklet függvényében. Jól látszik, hogy a több ponton felvett adatsor meredeksége

nagyobb, mint ahol kevesebb pontot vettem fel. Így a 10 és 11 szénatomot tartalmazó homológok indexeinek nagyobb a T-függése, mint a többinek. Ezek az eltérések hibahatáron belül vannak, így a végén a 13. táblázatban az egész sornak vettem az átlagát.

Elmondható, hogy az acil-származékok indexei a hőmérséklet növekedésével valamelyest csökkennek. Ez a csökkenés valamivel nagyobb mértékű, mint a szilil-étereknél.

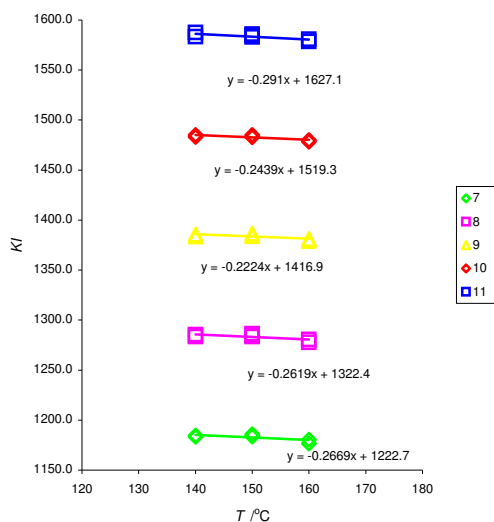


| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | |
|-------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0.3376 |
| 8 | -0.3097 |
| 9 | -0.2634 |
| 10 | -0.5115 |
| 11 | -0.5128 |
| 12 | -0.4571 |
| 13 | -0.4170 |
| átlag | -0.4013 |

14. táblázat A fluoracil-származékok T-függésének meredeksége

14. ábra A fluoracil-származékok T-függése

A 14. ábrán a fluoracil-származékok hőmérsékletfüggés-adatait foglaltam össze. A 14. táblázatból látható, hogy a meredekségek hibahatáron belül megegyeznek. A hőmérsékletfüggésről az állapítható meg, hogy ennél a homológnál is csökkennek az indexek a hőmérséklet növekedésével. Az egyenesek meredekségének átlagaira most még nagyobb értéket kaptam, mint a sima acil-származékokra. Ez azonban nagyjából hibahatáron belül van. Ha az értékeket egyesével is megnézem, akkor azért látható, hogy általánosan valamivel nagyobb a T-függés, mint az előző vegyületcsoportnál.

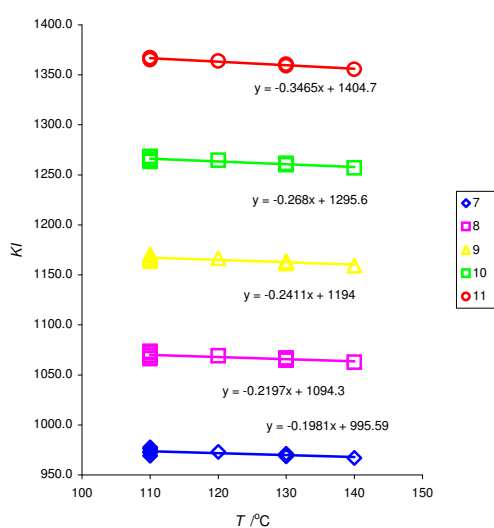


| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | |
|---------------------------|----------------|
| n= | m |
| 7 | -0.2669 |
| 8 | -0.2619 |
| 9 | -0.2224 |
| 10 | -0.2439 |
| 11 | -0.2910 |
| átlag | -0.2572 |

15. táblázat Az egyenesek meredekségei

15. ábra A propionsav-származékok indexeinek T-függése

A 15. ábrán a propionsav-észterek Kováts indexeinek hőmérsékletfüggése látható. A méréseket csak 3 hőmérsékleten végeztem, de az egyenest vegyületenként 7 pontra illesztettem, mert ugyanazon a hőmérsékleten többször is mértem. Így a különböző homológoknál nagyon hasonló eredményeket kaptam a hőmérsékletfüggésre. A 15. táblázat mutatja a meredekségek hibahatáron belüli szórását. Elmondható, hogy ezen vegyületcsoporton belül is csökkennek az indexek a hőmérséklet emelkedésével. Ez a csökkenés kevésbé meredek, mint az acil-, vagy fluoracil-származékoknál, és valamivel nagyobb a meredekség, mint a szilil-étereknél.



| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | |
|---------------------------|----------------|
| n= | m |
| 7 | -0.1981 |
| 8 | -0.2197 |
| 9 | -0.2411 |
| 10 | -0.2680 |
| 11 | -0.3465 |
| átlag | -0.2547 |

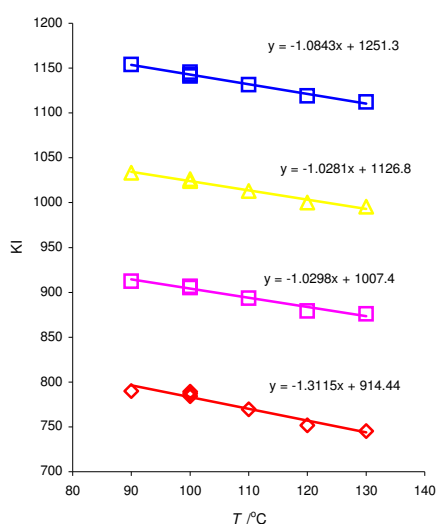
16. táblázat Az egyenesek meredekségei

16. ábra A pentafluoro-propionsav-származékok indexeinek T-függése

A pentafluoro-propionsav-anhidriddel végzett származékképzés után kapott indexek hőmérsékletfüggése a 16. ábrán látható. A 16. táblázatban összefoglaltam a kapott meredekségeket és azok átlagát. Elmondható, hogy nagyon hasonló eredményeket kaptam a homológok különböző tagjainál. Átlagosan ugyanazt az értéket kaptam a meredekségre, mint az előző vegyületcsoportnál. A hőmérséklet emelkedésével itt is csökkennek az indexek. Érdekes, hogy úgy tűnik, mintha a főlánc szénatom-számának növekedésével nőne a meredekség.

4.2.2. A perfluorozott alkoholok és származékaik hőmérsékletfüggése

A következő vegyületcsoport, amelyben a retenciós indexek hőmérsékletfüggését vizsgáltam a perfluorozott alkoholok homológ sora. Itt is ugyanazokat a származékokat állítottam elő, mint a nem fluorozott alkoholoknál. Csak minden második alkohol állt rendelkezésemre a homológok közül, így csak azokat és származékaikat tudtam vizsgálni. Az utolsóként tárgyalt tercier-butil-étereket nem én állítottam elő, azonban ezek is a perfluorozott alkoholok származékainak tekinthetők, ezért ebbe a csoportba soroltam azokat is.

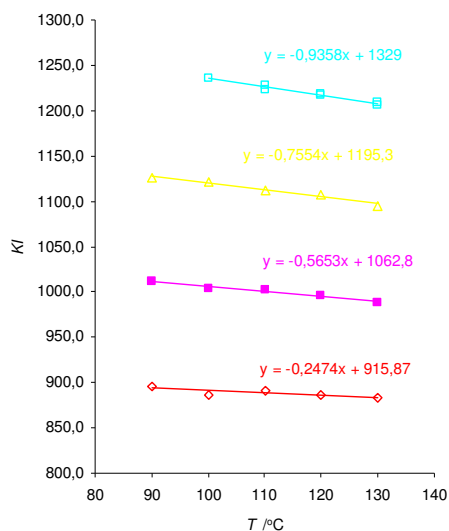


| $C_{n-3}F_{2n-5}(CH_2)_3-OH$ | |
|------------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -1.3115 |
| 9 | -1.0298 |
| 11 | -1.0281 |
| 13 | -1.0843 |
| átlag | -1.1134 |

17. táblázat Az egyenesek meredeksége

17. ábra A fluoros-alkoholok retenciós indexeinek T-függése

A fluoros-alkoholoknál is indexcsökkenést tapasztaltam a hőmérséklet emelkedésével. Ez jól látszik a 17. ábrán. Ez a csökkenés sokkal kifejezettebb, mint a főláncban fluoratomot nem tartalmazó vegyületeknél. Az egyenesek szinte párhuzamosak, ami 17. táblázatból látható igazán.

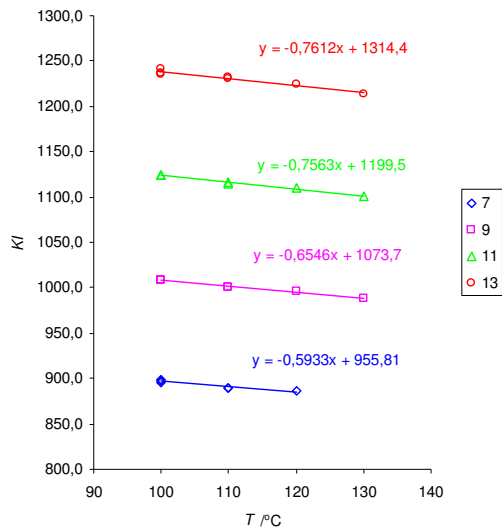


| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | |
|---|---------|
| n= | m |
| 7 | -0,2474 |
| 9 | -0,5653 |
| 11 | -0,7554 |
| 13 | -0,9358 |
| átlag | -0,6260 |

18. táblázat Az egyenesek meredeksége

18. ábra A szilil-éterek indexeinek T-függése

A 18. ábrán a perfluorozott alkoholok szililszármazékainak a retenciós indexét ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. A 18. táblázat összefoglalja a meredekségeket. Ez alapján elmondható, hogy a trimetil-szili-csoport bevitele a molekulákba csökkenti a Kováts indexek T-függését. A nem fluoros alkoholoknál ezzel éppen ellentétes volt a hatás. Érdekes, hogy a főlánc szénatomszámának növekedésével együtt nő a hőmérsékletfüggés is.

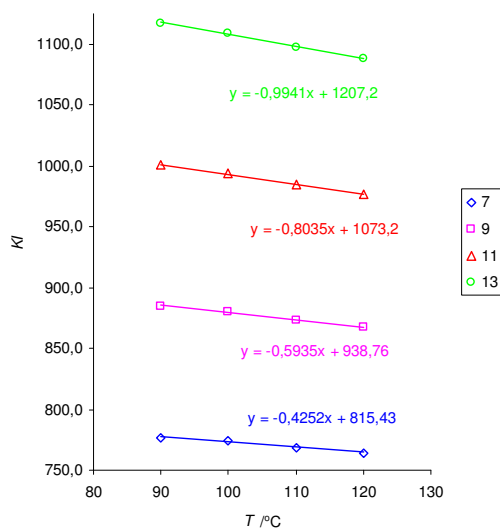


| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | |
|--------------------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0,5933 |
| 9 | -0,6546 |
| 11 | -0,7563 |
| 13 | -0,7612 |
| átlag | -0,6914 |

19. táblázat Az egyenesek meredeksége

19. ábra A perfluorozott-alkoholok acil-származékainak az indexeinek a T-függése

A 19. ábrán az acilszármazékok Kováts indexei láthatóak különböző hőmérsékleteken. A homológ különböző tagjainál nagyon szép párhuzamos egyeneseket kaptam. Ez olvasható ki a 19. táblázatból is. A származékképzés ennél a vegyületcsoportnál is csökkentette a hőmérsékletfüggést. A mérték körülbelül megegyezik a szili-csoportnál tapasztalttal. Itt is megfigyelhető, hogy a szénatomszám növekedésével egyre inkább nő az indexek T-függése.

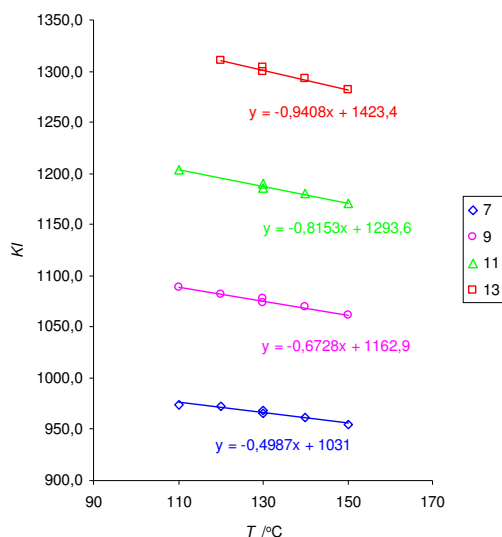


| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | |
|--------------------------------------|---------|
| n= | m |
| 7 | -0,4252 |
| 9 | -0,5935 |
| 11 | -0,8035 |
| 13 | -0,9941 |
| átlag | -0,7041 |

20. táblázat Az egyenesek meredeksége

20. ábra A fluoracil-származékok indexeinek T-függése

A fluoracil-származékok hatása az indexek hőmérsékletfüggésére megegyezik az előző két származéknál tapasztaltal, azaz csökkenti azt. A 20. táblázatban egyértelmű trend figyelhető meg a szénszám növekedése és a meredekségek között. A hőmérsékletfüggés valamivel nagyobb, mint a sima acil-származékoknál.

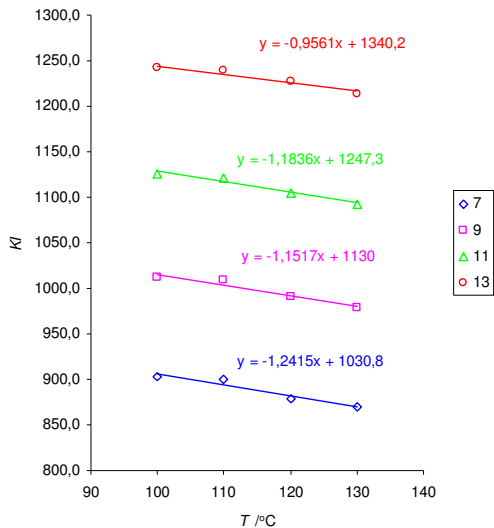


| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | |
|--|---------|
| n= | m |
| 7 | -0,4987 |
| 9 | -0,6728 |
| 11 | -0,8153 |
| 13 | -0,9408 |
| átlag | -0,7319 |

21. táblázat A meredekségek

21. ábra A propionsav-észterek indexeinek T-függése

A 21. ábrán feltüntetett adatok alapján gyakorlatilag ugyanazt az eredményt kaptam, mint az előző esetben a fluoracil-származékoknál. A 21. táblázatban összegyűjtött meredekségek hibahatáron belül megegyeznek a 20. táblázat adataival, így ugyanazok a következtetések vonhatóak le.

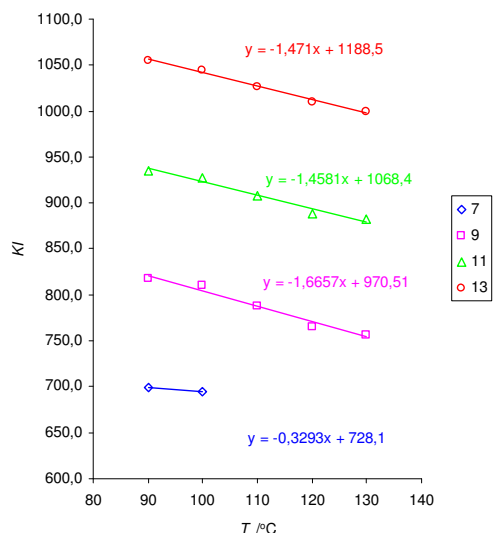


| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | |
|--|---------|
| n= | m |
| 7 | -1,2415 |
| 9 | -1,1517 |
| 11 | -1,1836 |
| 13 | -0,9561 |
| átlag | -1,1332 |

22. táblázat Az egyenesek meredksége

22. ábra A pentafluoro-propionil-származékok indexeinek T-függése

A 22. ábrán a pentafluoro-propionil-származékok indexeinek T-függését ábrázoltam. A 22. táblázatból jól látszik, hogy az eredmények több szempontból is eltérnek az eddigiekben tapasztaltaktól. Egyrészt a beépített funkciós csoport átlagosan nem csökkenti, hanem növeli az indexek hőmérsékletfüggését, másrészt a főlánc szénatomszámának növekedésével nem nő, hanem csökken a hőmérsékletfüggés a homológ soron belül.



| $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ | |
|--|---------|
| n= | m |
| 7 | -0,3293 |
| 9 | -1,6657 |
| 11 | -1,4581 |
| 13 | -1,4710 |
| átlag | -1,5316 |

23. táblázat Az egyenesek meredksége

23. ábra A terc-butil-származékok indexeinek T-függése

A 23. ábrán az utolsó általam vizsgált csoport indexeit ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. Az $n=7$ esetben csak két értékelhető pontom volt, mert nagyon kicsi a komponens retenciós ideje, így többnyire nem tudtam az oldószertől egyértelműen elválasztani. Erre a két pontra is illesztettem egyenest és megadtam a meredekségét a 23. táblázatban (piros színnel jelöltem), de az átlagszámításánál nem vettem figyelembe, mert nem megbízható a két pontra való egyenes illesztés.

A csoportról elmondható, hogy növeli az indexek hőmérsékletfüggését. A hőmérséklet növekedésével csökkennek az indexek. Megállapítható, hogy az összes általam vizsgált homológ közül itt a legkifejezettebb a csökkenés.

4.2.3. Az eredmények összegzése

| homológ | meredekség |
|---|------------|
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | -0,0109 |
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | -0,1554 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | -0,3437 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | -0,4013 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | -0,2572 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | -0,2547 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-OH$ | -1,1134 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | -0,6260 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | -0,6914 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | -0,7041 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | -0,7319 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | -1,1332 |
| $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ | -1,5316 |

24. táblázat A homológokra illesztett egyenesek meredekségeinek az átlaga

Összefoglalva a kapott eredményeket általánosan elmondható, hogy az általam vizsgált vegyületek Kováts indexe függ a hőmérséklettől. A T növekedésével csökkennek az indexek. Az is elmondható, hogy a származékképzés változtat ezen a hőmérsékletfüggésen. A nem fluorozott alkoholok esetében a származékképzés minden esetben növeli a hőmérsékletfüggést. A főláncban fluort tartalmazó vegyületek esetében a növelés és a csökkenés is megfigyelhető. Általánosságban igaz, hogy a fluoros láncú vegyületeknek eleve nagyobb a hőmérsékletfüggése, mint a fluort nem tartalmazóké.

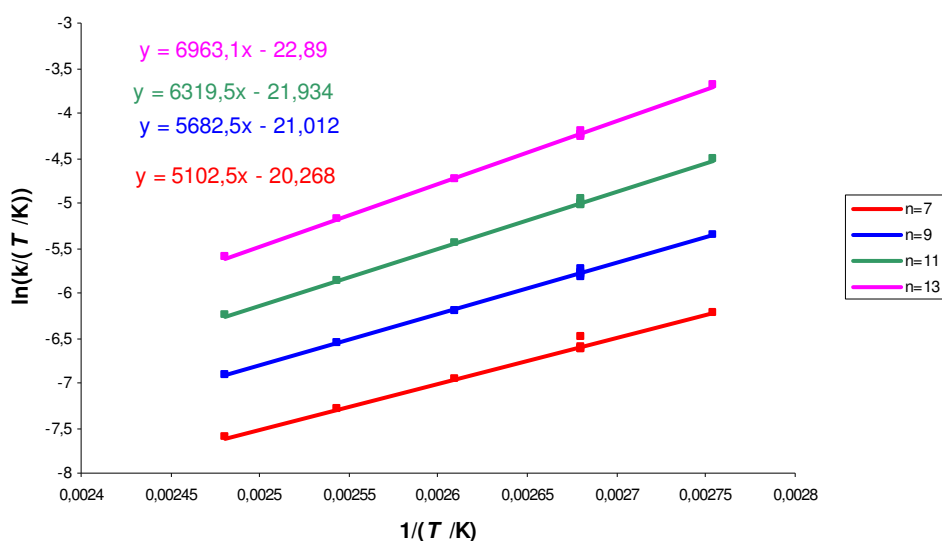
A kapott adatokból nem tudok következtetést levonni, arról, hogy a funkcióscsoportok általánosan milyen irányba és mennyivel módosítják a vegyületek indexeinek hőmérsékletfüggését.

4.3. Perfluorozott alkoholok és éterek párolgáshőjének meghatározása

4.3.1. Eredmények

A Kováts Indexek meghatározásához és hőmérsékletfüggésük vizsgálatához sok adatpontot mértem, amelyeket felhasználhattam a párolgáshő számolásánál. Az egyes anyagok párolgáshőjének meghatározása minimum 4 különböző hőmérsékletre tartozó retenciós időkon alapul, de az is előfordult, hogy 16 adatpontra illeszttem az egyenest. Sokszor ugyanahhoz a hőmérsékletre több pont tartozik, ami hozzájárul a párolgáshő pontosabb számolásához.

A számoláshoz szükség volt az egyes kromatogramoknál a holtidőre, valamint az adott komponensek retenciós idejére adott hőmérsékleteken. Ezekből az irodalmi bevezetőben vázolt módon megkaptam a kapacitásfaktort. [20] Végül $1/T$ függvényében ábrázoltam $\ln(k/T)$ -t. A 24. ábra egy konkrét mérést ábrázol, a perfluorozott alkoholok párolgáshőjének meghatározásához kapott egyeneseket. A különböző színek, a különböző szénatomszámú alkoholokat jelölik. A bal felső sarokban feltüntettem az egyes egyenesek egyenletét.



24. ábra Mintadiagram a párolgáshő számítására

Az így kapott egyenes meredekségének és az egyetemes gázállandónak a szorzatából megkaptam a párolgáshőt, amelyeket a 25. táblázat tartalmaz kJ/mol-ban. A táblázat üres helyein azért nincsenek adatok, mert vagy nem állt rendelkezésre az adott vegyület, vagy nem vizsgáltam az adott vegyületet, mert nem fért volna bele a kromatogram izoterm szakaszába.

| | n= | | | | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| C_nH_{2n+2} | 33,0 (35,2) | 36,6 (38,6) | 39,4 (43,8) | 43,0 (45,7) | 46,8 (48,0) | 50,6 (49,6) | 54,3 (54,4) |
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | 41,7 (58,2) | 46,4 (59,7) | 50,3 (57,9) | 52,8 (58,8) | 56,6 | 58,8 (63,5) | 62,4 |
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | 46,7 | 50,4 | 53,6 | 58,7 | 62,9 | 63,9 | 67,2 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | 51,5 | 54,7 | 58,1 | 61,9 | 64,6 | 62,6 | 66,1 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | 44,2 | 47,5 | 51,1 | 56,1 | 59,6 | 63,2 | 66,4 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | 52,1 | 55,4 | 58,9 | 62,5 | 66,5 | - | - |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | 44,2 | 47,9 | 51,8 | 55,6 | 59,4 | - | - |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-OH$ | 42,4 | - | 47,2 | - | 52,5 | - | 57,9 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | 43,9 | - | 48,8 | - | 54,1 | - | 59,1 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | 48,0 | - | 51,2 | - | 56,4 | - | 61,8 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | 42,3 | - | 47,3 | - | 52,8 | - | 58,4 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | 46,9 | - | 51,3 | - | 56,3 | - | 61,8 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | 55,0 | - | 58,1 | - | 62,6 | - | 65,5 |
| $(CF_3)_3C-O-(CH_2)_3-C_{n-3}F_{2n-5}$ | 39,1 | - | 45,6 | - | 50,4 | - | 55,6 |

25. táblázat A párolgáshők (zárójelben az irodalmi adatokat tüntettem fel [+e])

Az elvárásokkal összhangban kitűnik, hogy a szénszám, illetve a moláris tömeg, döntően meghatározza a párolgáshő értékét.

Általánosságban elmondható, hogy a legkisebb értékeket az alkánoknál és a fluoros-étereknél kaptam. Az azonos szénszámú vegyületek között mindig a sima-alkoholok propionsav-anhidriddel képzett származékainak a legnagyobb a párolgáshője.

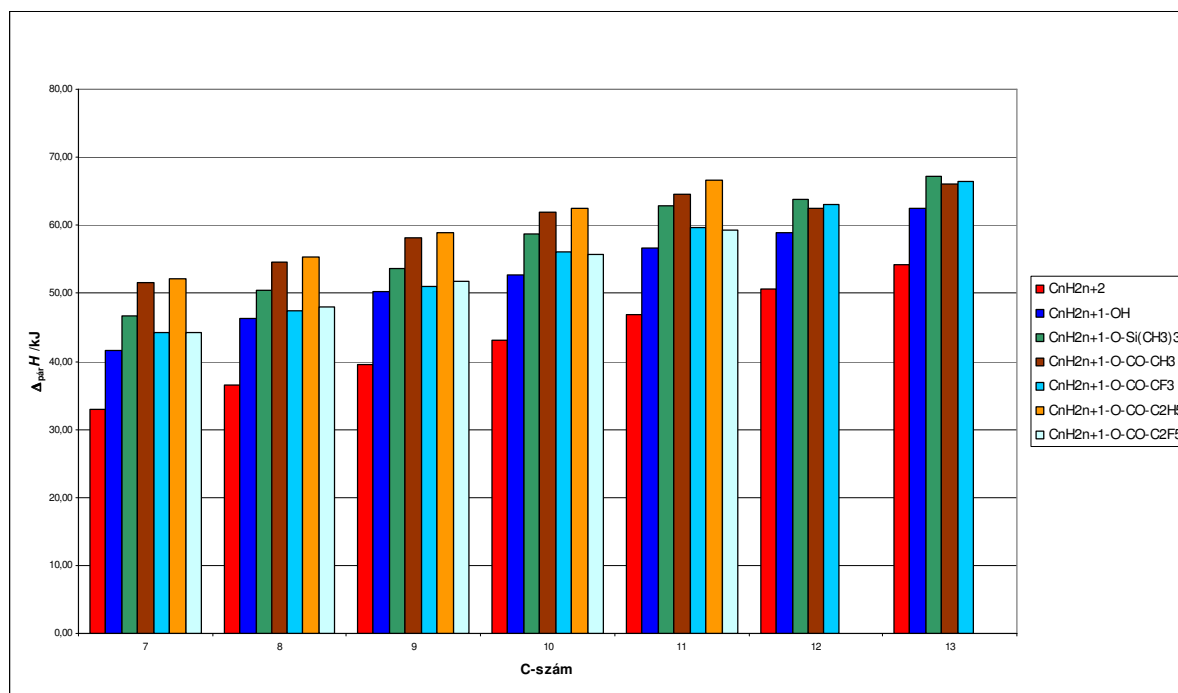
4.3.2. Az eredmények értelmezése

4.3.2.1. Nem-fluoros alkoholok

Először a 25. táblázat felső hét sorát hasonlítottam össze. Itt találhatóak az alkánok, a nem fluorozott alkoholok, és ezek származékai. Ezen a csoporton belül a fluoros származékképző-szerekkel képzett származékoknak kisebb a párolgáshője (azonos szénszám

esetén), mint a nem-fluoros származékoké. A legnagyobb a párolgáshő a propionsavésztereknél.

A következő 25. ábra ezen anyagok párolgáshőjét tünteti fel a szénszám függvényében. A különböző színek a különböző homológokhoz tartozó vegyületeket jelölik.



25. ábra A nem-fluoros alkoholok és származékaik párolgáshője

Először hasonlítsuk össze az általam számított értékeket az irodalmi adatokkal. Az irodalomban csak az alkánok és az alkoholok párolgáshőjét találtam meg. Ezeket a 25. táblázatban feltüntettem. A 26. táblázatban külön kiemeltem az összetartozó adatkárokat, a hiányzó értékeket nem találtam meg az irodalomban.

| C_nH_{2n+2} | $\Delta_{pár}H / kJ/mol$ | | | az eltérés % - ban | $C_nH_{2n+1}OH$ | $\Delta_{pár}H / kJ/mol$ | | | az eltérés % - ban |
|---------------|--------------------------|---------------|----------|--------------------|-----------------|--------------------------|---------|-----------|--------------------|
| | ahol n= | számított | irodalmi | | | különbség | ahol n= | számított | |
| 7 | 33,0 | 35,2 | -2,2 | 6 | 7 | 41,7 | 58,2 | -16,6 | 28 |
| 8 | 36,6 | 38,6 | -2,0 | 5 | 8 | 46,4 | 59,7 | -13,3 | 22 |
| 9 | 39,4 | 43,8 | -4,3 | 10 | 9 | 50,3 | 57,9 | -7,7 | 13 |
| 10 | 43,0 | 45,7 | -2,7 | 6 | 10 | 52,8 | 58,8 | -6,0 | 10 |
| 11 | 46,8 | 48,0 | -1,2 | 3 | 11 | 56,6 | - | - | - |
| 12 | 50,6 | 49,6 | 0,9 | 2 | 12 | 58,8 | 63,5 | -4,6 | 7 |
| 13 | 54,3 | 54,4 | -0,1 | 0 | 13 | 62,4 | - | - | - |
| | | szórás | 1,7 | | | szórás | 5,1 | | |

26. táblázat Az irodalmi és a számolt párolgáshőadatok összehasonlítása

A szemléletesség kedvéért az adatok után feltüntettem az értékpárok különbségét és a különbségek szórását, valamint a százalékos eltérést. Ezekből kitűnik, hogy az alkánoknál az átlagos szórás alapján az általam számított adatok és az irodalomban fellelhetők között jó az egyezés, míg az alkoholoknál komoly eltérések tapasztalhatóak (lásd. 26. táblázat utolsó sora). Mindkét adatsopornál látszik, hogy a szénszám növekedésével egyre jobb az adatpárok egyezése, ami talán magyarázható azzal, hogy a gázkromatográfiás méréseknél a holtidőhöz közeli retenciós idők kevésbé pontosak, mint attól eltávolodva. Az viszont, hogy az eltérés miért sokkal nagyobb az alkoholoknál, már nem válaszolható meg ilyen könnyen.

Ez a probléma, már H. R. Ellison idézett cikkében is felmerült [20] és olvasható az irodalmi bevezetőben. A 26. táblázatban feltüntettem százalékosan is az irodalmi adatok eltérését az általam kapottaktól. Ezek az alkánoknál maximum 10 %, de átlagosan csak 5 %, az alkoholoknál ennél jóval nagyobb, az átlag 16 %, de 7-28 % között változik. Az utóbbi csoportnál tapasztalt nagy különbség miatt én is kiszámoltam a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján a megadott gőznyomásokból a párolgáshőt abban a hőmérséklettartományban, ahol a gázkromatográfiás méréseket végeztem.

Az általam mért adatok nagyon széles hőmérséklettartományból származnak (90-180 °C), az átlaghőmérsékletek az alkánoknál a 106-141 °C, az alkoholoknál a 116-165 °C tartományba esnek. Vettem a rendelkezésemre álló gőznyomásértékekhez tartozó hőmérsékletadatokat és ezek közül azokat vettem be a számolásba, amelyek átlaga közel esett az előzőekben meghatározott átlagokhoz.

A 27. táblázat az általam, a retenciós időkből számolt, az irodalomban fellelt és az irodalmi gőznyomásadatokról szintén általam számolt párolgáshőket tartalmazza. Az utolsó két oszlopban feltüntettem a retenciós időkből számolt és a gőznyomásokból kapott, valamint az irodalmi és a gőznyomásokból számolt értékek különbségét. Legalul a különbségek szórása látható az adott vegyületcsoportra.

| komponens | $\Delta_{\text{pár}}H$ /kJ/mol | | | a p_g -ből számolt eltérése | |
|-------------|--------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|
| | számolt (t_R -ből) | irodalmi | számolt (p_g -ből) | a t_R -ből számolttól | az irodalmitól |
| heptán | 33,0 | 35,2 | 33,1 | -0,1 | 2,1 |
| oktán | 36,6 | 38,6 | 36,9 | -0,3 | 1,7 |
| nonán | 39,4 | 43,8 | 41,3 | -1,8 | 2,5 |
| dekán | 43,0 | 45,7 | 44,4 | -1,3 | 1,3 |
| undekán | 46,8 | 48,0 | 48,0 | -1,2 | 0,0 |
| dodekán | 50,6 | 49,6 | 51,2 | -0,6 | -1,6 |
| tridekán | 54,3 | 54,4 | 53,4 | 0,9 | 1,0 |
| 1-heptanol | 41,7 | 58,2 | 56,5 | -14,9 | 1,7 |
| 1-oktanol | 46,4 | 59,7 | 60,2 | -13,8 | -0,6 |
| 1-nonanol | 50,3 | 57,9 | 58,9 | -8,7 | -1,0 |
| 1-dekanol | 52,8 | 58,8 | 59,2 | -6,4 | -0,3 |
| 1-dodekanol | 58,8 | 63,5 | 63,4 | -4,6 | 0,0 |
| | | szórás | alkánok | 0,9 | 1,4 |
| | | | alkoholok | 4,5 | 1,1 |

27. táblázat A gőznyomás alapján számolt párolgáshők elemzése

Látható, hogy az alkánok esetében nagyon jó az egyezés mind az irodalmi adatokkal, mind a retenciós időkből származó adatokkal. Sőt, az általam kapott párolgáshőkkel jobb az egyezés, mint amiket a CRC Handbook-ban találtam [21]. Valószínűleg azért, mert a gőznyomásokat abban a hőmérséklettartományban vizsgáltam, ahol a retenciós időket is mértem, az irodalmi adatokat pedig valószínűleg szélesebb spektrumból vették fel.

Az alkoholoknál a gőznyomásadatokról számolt és az irodalmi adat közötti eltérés körülbelül megegyezik az alkánoknál találtal, ugyanakkor a retenciós időkből származó adatokkal összehasonlítva viszont lényegesen nagyobb eltérés tapasztalható; a szórás 26. táblázatban lévőhöz hasonló. A Clausius-Clapeyron egyenlet alapján számolt értékek sokkal közelebb állnak az irodalmiakhoz (hiszen azokat is így számolták), mint az általam a retenciós időkből kapottakhoz.

A nagy különbség az irodalmi adatok és a kromatográfiai mérésekből származók között arra vezethető vissza, hogy a levezetés során végig ideális gázállapotot feltételeztek. A vizsgált anyagok azonban nem ideális gázok. Az alkánokra kapott értékek azért hasonlítottak jobban az irodalmiakra, mert azok sokkal inkább ideális gázt alkotnak, mint az alkoholok, ahol jelentősek a molekulák közötti kölcsönhatások. Pontosán ezek az eltérések adnak lehetőséget arra, hogy megbecsüljem a másodrendű kötések erősségét a molekulák között.

Mivel az irodalmi adatok az alkánok esetében jó egyezést mutatnak az általam számított adatokkal, így ezekhez viszonyíthatom az összes többi értéket. Megállapítható, hogy

a nagyobb szénatomszámú vegyületeknél, ahol az apoláris jelleg dominál, a kapott párolgáshő adatok jobban közelítik az irodalmi értékeket, mint a kisebb szénatomszámúaknál kapottak.

Ha alaposan szemügyre vesszük a kapott adatokat (25. ábra), akkor több helyen is észrevehető, hogy egy homológ soron belül nem minden esetben nő monoton a szénszám növekedésével a párolgáshő.

A 28. táblázatban az összes párolgáshő értéket az alkánokra kapott adatokhoz hasonlítottam, mégpedig úgy, hogy az egyes párolgáshő értékekből kivontam az azonos szénatomszámú alkánra vonatkozó párolgáshőt (az értékek kJ/mol-ban értendők). Az utolsó oszlopban ismét a különbségek szórását tüntettem fel.

| | $\Delta_{\text{pár}}H - \Delta_{\text{pár}}H_{\text{alkán}}$ | | | | | | | szórás |
|----------------------------|--|------|------|------|------|------|------|--------|
| | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | 8,7 | 9,8 | 10,8 | 9,8 | 9,8 | 8,3 | 8,2 | 1,0 |
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | 13,7 | 13,9 | 14,2 | 15,6 | 16,2 | 13,3 | 12,9 | 1,2 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | 18,6 | 18,1 | 18,7 | 18,8 | 17,8 | 12,0 | 11,8 | 3,2 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | 11,2 | 11,0 | 11,7 | 13,1 | 12,8 | 12,6 | 12,1 | 0,8 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | 19,1 | 18,9 | 19,4 | 19,5 | 19,8 | | | 0,3 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | 11,2 | 11,4 | 12,3 | 12,6 | 12,6 | | | 0,7 |

28. táblázat A sima-alkoholok és származékaik párolgáshőinek összehasonlítása az alkánok párolgáshőivel

Látható, hogy legkevésbé az OH-csoport beépülése, leginkább pedig a nem fluorozott acilcsoportok emelik meg a párolgáshőt.

A trimetilszilil-csoport a hidrogén-híd kötésekét ugyan megszünteti a molekulák között, de nagy moláris tömege miatt mégis csökkenti az illékonyt és ezáltal emelkedik a párolgáshő (átlagosan 5 kJ/mol-lal). A fluoros-acilcsoportok is megszüntetik ezeket a kötésekét, és bár a moláris tömegük jóval nagyobb, mint akár a szilil-csoport, akár az összes többi csoport, mégis ezeknél a vegyületeknél alig emelkedik a párolgáshő. Míg a sima-anhidridekkel képzett észterek párolgáshője több mint 7 kJ/mol-ban különbözik a megfelelő szénatomszámú alkohol párolgáshőitől, addig a fluoracil-származékoknál ez az adat csak alig több, mint 2 kJ/mol.

Megvizsgáltam, hogy egy adott vegyülettípuson belül egy CH_2 -csoport beépítése milyen változást okoz a párolgáshő értékében. A 29. táblázat az így kapott értékeket szemlélteti.

| n= | $\Delta_{\text{pár}}H_{n-1}-\Delta_{\text{pár}}H_n$ (kJ/mol) | | | | | | átlag | szórás |
|----------------------------|--|-----|-----|-----|------|-----|-------|--------|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | | |
| C_nH_{2n+2} | 3,6 | 2,9 | 3,6 | 3,8 | 3,8 | 3,7 | 3,6 | 0,3 |
| $C_nH_{2n+1}-OH$ | 4,7 | 3,9 | 2,5 | 3,8 | 2,3 | 3,6 | 3,5 | 0,9 |
| $C_nH_{2n+1}-O-Si(CH_3)_3$ | 3,7 | 3,2 | 5,0 | 4,3 | 0,9 | 3,3 | 3,4 | 1,4 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ | 3,1 | 3,5 | 3,7 | 2,7 | -2,0 | 3,5 | 2,4 | 2,2 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ | 3,4 | 3,6 | 5,0 | 3,5 | 3,6 | 3,3 | 3,7 | 0,6 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2H_5$ | 3,3 | 3,5 | 3,6 | 4,0 | | | 3,6 | 0,3 |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-C_2F_5$ | 3,8 | 3,8 | 3,9 | 3,7 | | | 3,8 | 0,1 |

29. táblázat A CH_2 -csoportok beépülésével járó párolgáshő-változás

Általánosan elmondható, hogy egy CH_2 -csoport beépülése 3,4 kJ/mol-lal növeli meg a párolgáshő értékét egy adott homológ soron belül.

Érdeemes megnézni a 28. és 29. táblázatok utolsó oszlopaiban feltüntetett szórásokat, amelyek kiemelik a várttól eltérő értékeket. Az $-O-CO-CF_3$ -, $-O-CO-C_2H_5$ - és $-O-CO-C_2F_5$ -csoportokat tartalmazó vegyületeknél nem tapasztaltam kiugró értéket, míg a hidroxil- és a szilil-csoportot tartalmazónál igen, a sima acil-csoportnál pedig igen jelentőset.

Az alkoholoknál nem túl nagy az eltérés, így abból nem is vonnék le messzemenő következtetéseket.

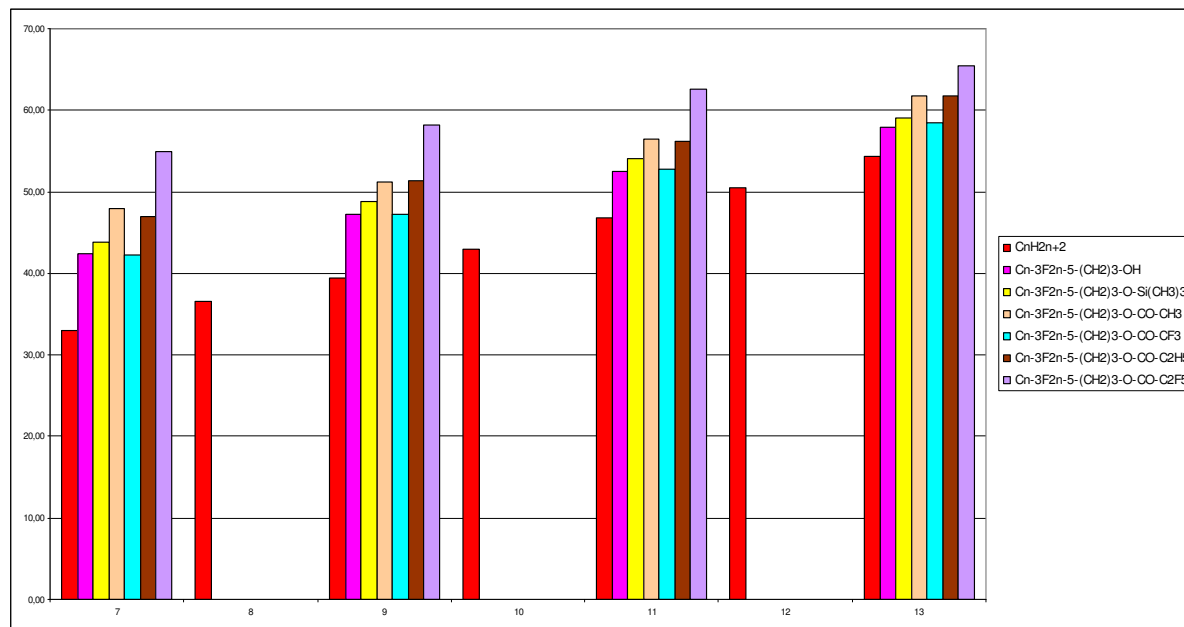
A szilil-származéknál a tizedik, és a tizenegyedik CH_2 -csoport beépülésekor lép fel anomália. Ezt tekinthetném mérési hibának is, de ha figyelembe vesszük, hogy az adott értékek 12, illetve 11 független mérésből származnak, akkor ez nem valószínű.

Igazán szembetűnő a változás az acil-származékoknál. Az utolsó két vegyület a homológ sorban nagymértékben eltér az eddigi eredményektől. Itt csak 4-4 mérési ponton alapulnak az adatok, de valószínűnek tartom, hogy nem mérési hibáról van szó. Sokkal inkább arról, hogy a tizenkettedik szénatom beépülésekor már a szénhidrogén jelleg kerül előtérbe és, ezért megnő az illékonyág, azaz lecsökken a másodrendű kötések erőssége a molekulák között.

4.3.2.2. Fluoros alkoholok

A vizsgált vegyületek másik nagy csoportja a perfluorozott alkoholok és származékaik csoportja. Ezen csoporton belül is, a legkisebb párolgáshőket a fluoros származékképző-ágensekkel képzett származékoknál kaptam, míg a legnagyobbakat a propionsav-észtereknél.

A 26. diagram ezt a vegyületcsoportot szemlélteti. A szénszám függvényében ábrázoltam a párolgáshőt a megfelelő homológoknál. Csak a páratlan szénatomszámú alkoholokat vizsgáltam, így a páros szénszámoknál csak a megfelelő alkán van feltüntetve.



26. ábra A perfluorozott-alkoholok és származékaik párolgáshője

A 25. táblázatban már feltüntettem az ezekre a vegyületekre vonatkozó párolgáshő értékeket. Az irodalomban nem találtam rájuk vonatkozó párolgáshő adatokat, így nem tudtam azokkal összehasonlítani, ezért ezeket a vegyületeket is az alkánokhoz viszonyítottam. A 30. táblázatban a megfelelő szénatomszámú alkán párolgáshőjét kivontam az ugyanolyan alapszénláncú vegyület párolgáshőjéből. Az adatok kJ/mol-ban értendők. Az utolsó oszlopban a különbségek szórása található.

| | $\Delta_{\text{pár}}H - \Delta_{\text{pár}}H_{\text{alkán}}$ | | | | szórás |
|---|--|------|------|------|--------|
| | 7 | 9 | 11 | 13 | |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$ | 9.4 | 7.8 | 5.7 | 3.6 | 2.5 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ | 10.9 | 9.4 | 7.3 | 4.8 | 2.6 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-CH}_3$ | 15.0 | 11.7 | 9.6 | 7.5 | 3.2 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-CF}_3$ | 9.3 | 7.8 | 6.0 | 4.1 | 2.2 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-C}_2\text{H}_5$ | 14.0 | 11.9 | 9.5 | 7.5 | 2.8 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-C}_2\text{F}_5$ | 22.0 | 18.7 | 15.8 | 11.2 | 4.6 |

30. táblázat A fluoros alkoholok és származékaik párolgáshőinek összehasonlítása az alkánok párolgáshőivel

Látható, hogy a legmagasabbak a párolgáshők a perfluorozott propionsav-észtereknél, a legalacsonyabbak pedig az alkoholoknál és fluoracil-származékoknál. A 31. táblázat azt mutatja meg, hogy a származékképzés hogyan befolyásolja a párolgáshőt. Ezt úgy kaptam meg, hogy a megfelelő alkohol párolgáshőjét kivontam az ebből képzett származék párolgáshőjéből (az értékek kJ/mol-ban vannak megadva).

| | $\Delta_{\text{pár}}H - \Delta_{\text{pár}}H_{\text{alkohol}}$ | | | | átlag |
|--|--|------|------|-----|-------|
| | 7 | 9 | 11 | 13 | |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.2 | 1.5 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-CH}_3$ | 5.6 | 3.9 | 3.9 | 3.9 | 4.3 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-CF}_3$ | -0.1 | 0.0 | 0.3 | 0.5 | 0.2 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-C}_2\text{H}_5$ | 4.5 | 4.1 | 3.7 | 3.9 | 4.1 |
| $\text{C}_{n-3}\text{F}_{2n-5}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO-C}_2\text{F}_5$ | 12.5 | 10.9 | 10.0 | 7.6 | 10.3 |

31. táblázat A fluorozott alkoholszármazékok párolgáshőinek összehasonlítása a kiindulási alkoholok párolgáshőivel

Érdekes, hogy a fluoracil-csoport a 7 szénatomos lánc esetében nem emeli a párolgáshőt, hanem csökkenti. A 9 szénatomos esetben ugyanannyi, a 10 és 11 szénatomos láncnál pedig növeli azt. A fluoracil-csoport beépítése során ugyan nő a molekula moláris tömege, de ugyanakkor a hidrogén-híd kötések is megszűnnek a molekulák között. Ennél a vegyületcsoportnál a két hatás nagyjából kiegyenlíti egymást.

A trimetil-szilil-étereknek valamelyest magasabb a párolgáshője, mint a megfelelő alkoholoknak. Itt már egyértelműen a moláris tömeg növekedése került előtérbe a hidrogén-hidak megszűnésével szemben.

Mindkét nem fluoros észternél körülbelül ugyanannyival növekszik meg a párolgáshő (4 kJ/mol). Ez érdekes, hiszen a propionsav-észternek nagyobb a móltömege, mint az acil-származéknak. Ez egyértelműen a perfluorozott láncnak tudható be, hiszen a nem fluoros alkoholoknál ezt nem tapasztaltam. Úgy tűnik, hogy ilyen kis változás a moláris tömegben (14 g/mol) nem jelent változást a párolgáshőben.

A perfluorozott propionsav-észternél meglepő párolgáshőértéket kaptam. Átlagosan 10,3 kJ/mol-lal nőtt meg a párolgáshő a kiindulási alkoholokhoz képest. A várt eredmény az lett volna, hogy a nem perfluorozott propionsav-észternél kapom a legnagyobb értéket. Feltehetően arról van szó, hogy itt is a moláris tömeg növekedésének hatása került előtérbe, így a jóval nagyobb tömegű fluorozott származék a kevésbé illékony. Tehát a molekula

fluorofilítása szempontjából a funkciós csoportban lévő halogénatomok már nem jelentenek változást.

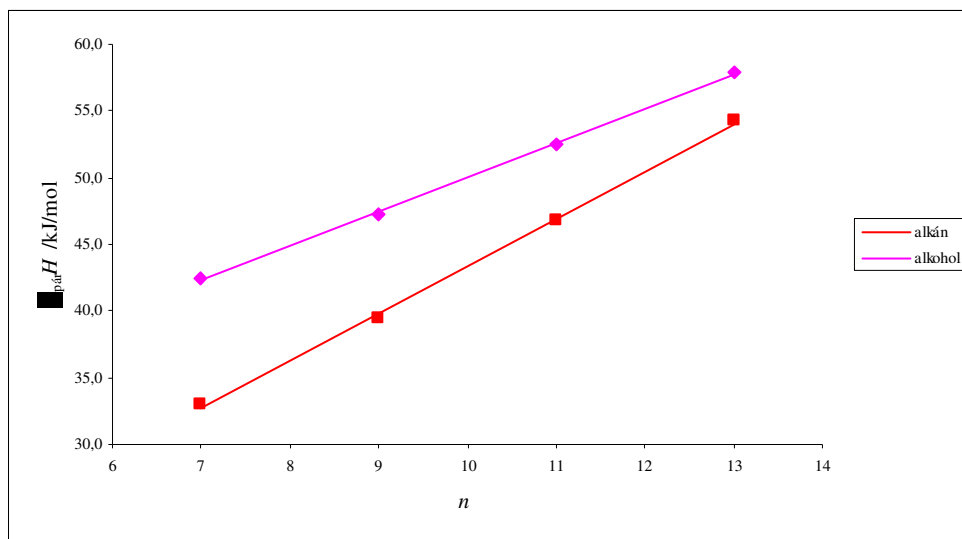
A 32. táblázatban az egyes homológokon belüli párolgáshő növekedést vettem össze (itt is kJ/mol-ban értendők az adatok). Az adatokat úgy kaptam meg, hogy egy sorozaton belül a nagyobb szénatomszámú vegyület párolgáshőjéből kivontam a kettővel kisebb szénatomszámú vegyület párolgáshőjét. Nem szabad elfeledkezni róla, hogy ezekből a vegyületekből csak minden második állt rendelkezésre. A végén a különbségek átlagát és szórását adtam meg.

| n= | $\Delta_{\text{pár}}H_{n-1}-\Delta_{\text{pár}}H_n$ | | | átlag | szórás |
|---|---|-----|-----|-------|--------|
| | 9 | 11 | 13 | | |
| C_nH_{2n+2} | 6.5 | 7.3 | 7.5 | 7.1 | 0.6 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-OH$ | 4.8 | 5.3 | 5.4 | 5.2 | 0.3 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-Si(CH_3)_3$ | 5.0 | 5.3 | 5.0 | 5.1 | 0.2 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ | 3.2 | 5.3 | 5.4 | 4.6 | 1.2 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ | 5.0 | 5.5 | 5.6 | 5.4 | 0.3 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2H_5$ | 4.4 | 4.9 | 5.5 | 5.0 | 0.6 |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-C_2F_5$ | 3.2 | 4.5 | 2.9 | 3.5 | 0.8 |

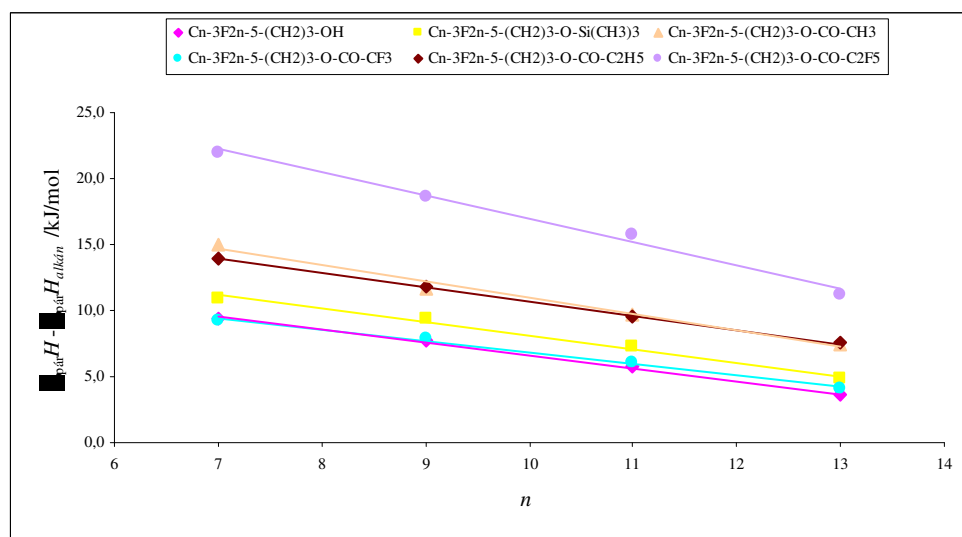
32. táblázat A párolgáshő változása a CF_2 csoportok számának növekedésével

Átlagosan egy CF_2 -csoport beépülése 2,4 kJ/mol (a táblázatban szereplő adatokat osztani kell még kettővel, mert csak minden második volt mérve) párolgáshő emelkedéssel jár ezeknél a vegyületeknél. Igazán kiugró adatot csak a perfluorozott propionsav-észtereknél tapasztaltam. Itt az átlagos emelkedés csak 1,8 kJ/mol. Van egy kiugró érték az acil-származéknál is, az n=9 esetben, de ez akár mérési hiba is lehet. Ha a szórásokat megnézzük (30. és 32. táblázat), akkor szintén azt találjuk, hogy ezen két vegyületcsoporton belül kaptam nagyobb értékeket.

A 30. táblázatban feltűnő, hogy a szénatomszám növekedésével egyre kisebb a különbség az adott vegyület és a megfelelő alkán párolgáshője között. A 27. ábrán a perfluorozott alkohol és az alkánsorozat párolgáshő értékeit tüntettem fel. Jól látszik, hogy a különböző meredekségek miatt a két egyenes a szénatomszám növekedésével összetart. A 28. ábra az alkánokhoz viszonyított különbségeket ábrázolja (a 30. táblázat alapján).



27. ábra A perfluorozott alkoholok és az alkánok párolgáshője



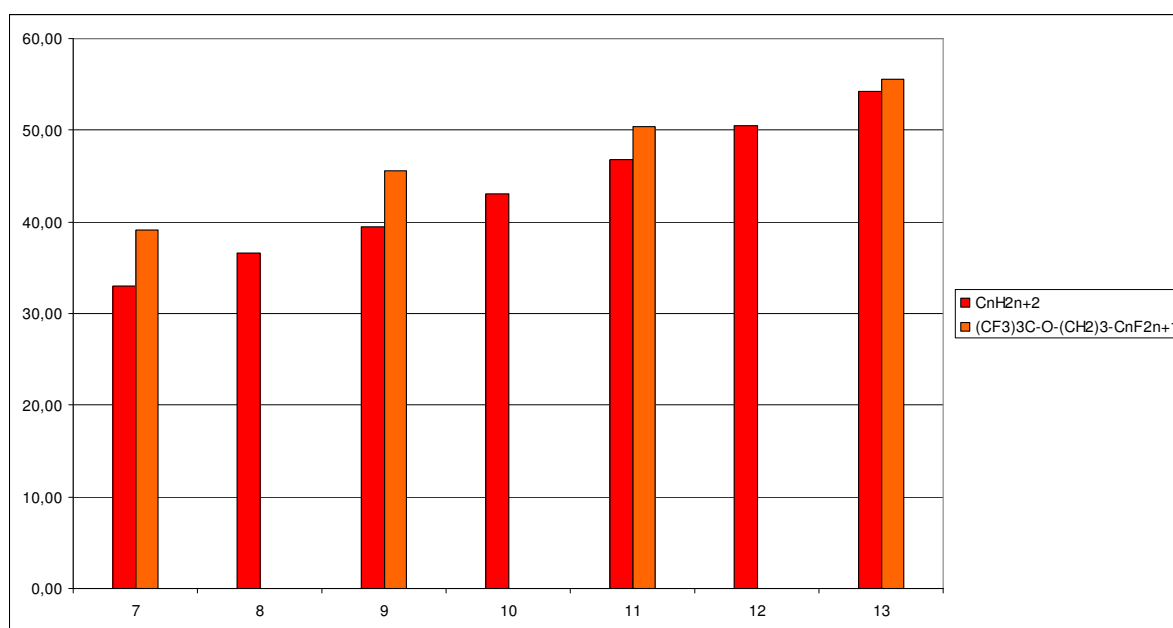
28. ábra A perfluorozott vegyületek és az alkánok párolgáshőjének különbsége

Ezt a jelenséget tapasztaltam a sima-alkoholok általam számított és az irodalomban talált adatainak az összevetésekor is. Egyrészt arról lehet szó, amit már egyszer megállapítottam, hogy a kis retenciós idők kevésbé mérhetők pontosan, mint a nagyobbak, de mivel ugyanezt a jelenséget a meglehetősen nagy moláris tömegű származékoknál is tapasztaltam, így nem lehet, hogy csak ez okozza. A másik lehetőség, hogy a szénszám növekedésével kezd el elveszíteni hatását a funkciós-csoport és előtérbe kerül a szénhidrogén jelleg.

Ezen a vegyületcsoporton belül az egyes homológoknál nem tapasztaltam eltérést a párolgáshő trendjében, azaz a szénatomok számának növekedésével rendre nőttek az értékek.

4.3.2.3. Fluorozott éterek

A perfluorozott tercier-butil-éterekből csak a fluorozott alkoholokból előállított csoportot vizsgáltam. A 25. táblázatban már szerepeltek az adatok. Ezeket tüntettem fel a 29. ábrán (a viszonyítás kedvéért mellettük az alkánok párolgáshője is látható).



29. ábra A perfluorozott éterek párolgáshője

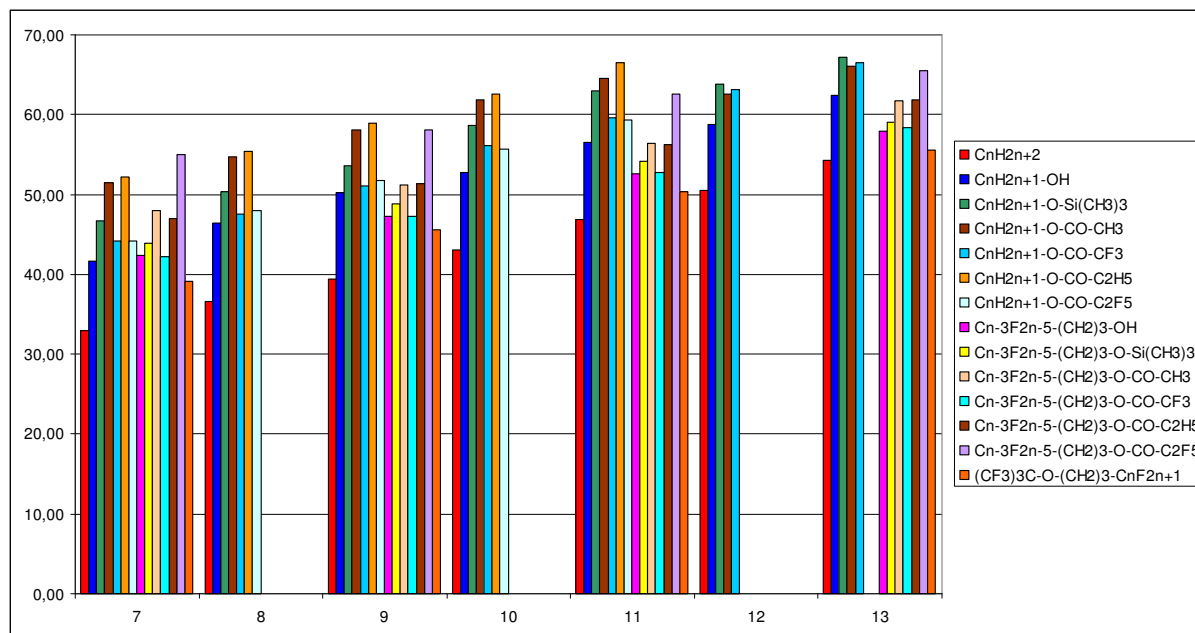
Ugyanazt tapasztaltam, mint a perfluorozott alkoholoknál, hiszen ez is azok egyik származéka. A szénatomok számának növekedésével nő a párolgáshő és előrehaladva egyre kisebb a különbség az alkánok és az éterek párolgáshője között (ez jól látszik a diagramból is). Ha a kiindulási vegyületeknek tekinthető fluorozott alkoholok párolgáshőivel hasonlítom össze a kapott adatokat, akkor az mondható el, hogy a perfluorozott-tercier-butil-csoport beépítése átlagosan 2,3 kJ/mol-al csökkenti a párolgáshőket. Ez egyáltalán nem meglepő, hiszen perfluorozott funkciós csoport került a molekulába, ami a hidrogénhíd-kötések mellett a dipólus-dipólus kölcsönhatásokat is megszünteti.

| n= | $\Delta_{\text{pár}}H_{n-1} - \Delta_{\text{pár}}H_n$ | | | átlag | szórás |
|---|---|-----|-----|-------|--------|
| | 9 | 11 | 13 | | |
| (CF ₃) ₃ C-O-(CH ₂) ₃ -C _{n-3} F _{2n-5} | 3,3 | 2,4 | 2,6 | 2,7 | 0,5 |

33. táblázat A CF₂-csoportok hozzájárulása a párolgáshőhöz

A 33. táblázat azt mutatja, hogy egy CF_2 -csoport beépítése mennyivel járul hozzá a párolgáshőhöz. Átlagosan 2,7 kJ/mol-al nő a párolgáshő egy ilyen csoport beépítésekor.

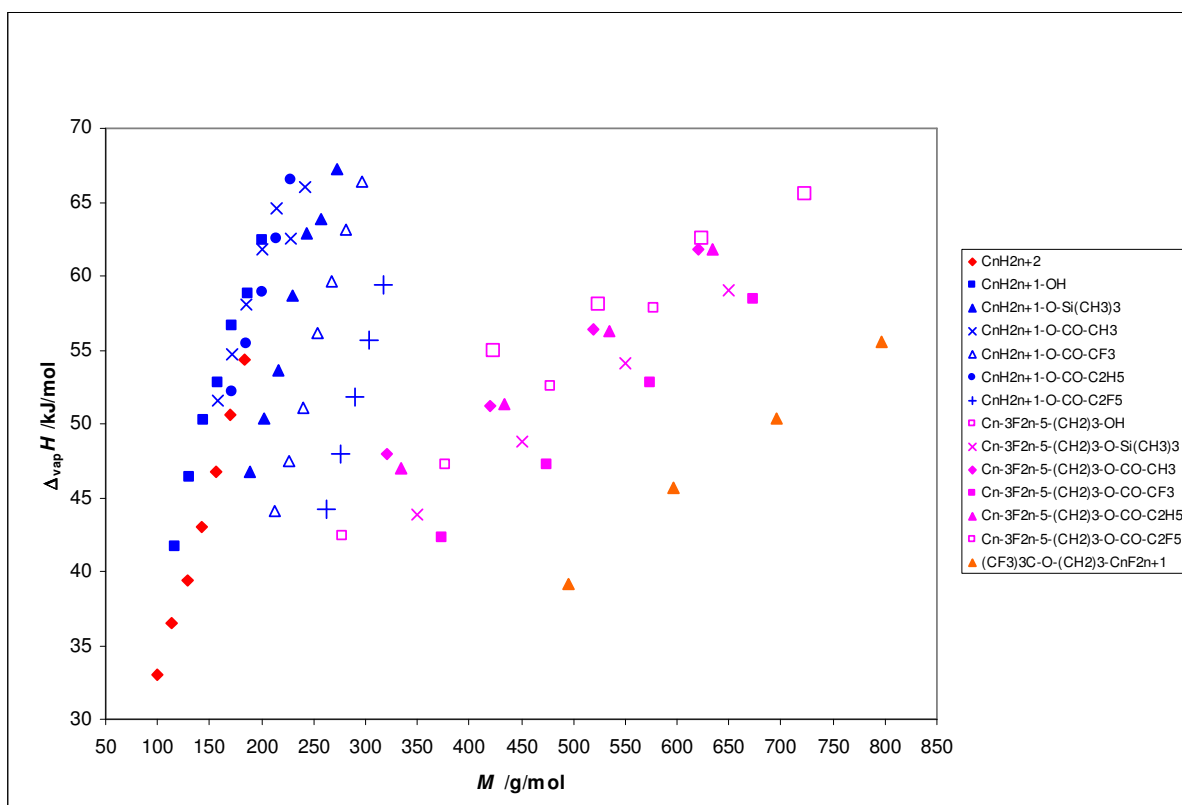
4.3.2.4. A három vegyületcsoport összehasonlítása



30. ábra A vizsgált vegyületek párolgáshője a szénatomszám függvényében

A 30. ábrán együtt ábrázoltam az összes, általam vizsgált vegyület párolgáshőjét a bennük lévő szénlánc szénatomszámának függvényében. Ez egy nehezen áttekinthető ábra, de az előzőekben már külön-külön vegyületcsoportonként is szerepeltek.

Talán jobban áttekinthető és több információt szolgáltat a következő, 31. ábra, ami ugyanezeket az adatokat szemlélteti, csak a szénszám helyett az x-tengelyen a moláris tömeget ábrázoltam.



31. ábra A vizsgált vegyületek párolgáshője a moláris tömeg függvényében

A különböző színek a különböző vegyületcsoportokat szemlélteti, míg a szimbólumok az egyes konkrét anyagokat.

Jól látható, hogy a fluorozott és a nem fluorozott vegyületcsoportok jól elkülönülnek a diagramon, hiszen az előbbiek jóval nagyobb móltömeg-tartományba esnek. Az is felfedezhető, hogy az egyes homológokhoz tartozó párolgáshők egy-egy egyenes mentén helyezkednek el, amelyeknek más-más a meredeksége.

Összességében elmondható, hogy a perfluorozás nagymértékben csökkenti a párolgáshő értékét. Tehát a fluoros láncot tartalmazó vegyületek illékonyabbak, mint a fluort nem tartalmazók. Így nem meglepő, hogy míg a sima-vegyületeknél egy CH_2 -csoport beépítése a molekulába 3,4 kJ/mol párolgáshő emelkedéssel jár, addig ugyanez az érték a perfluorozott-vegyületeknél egy CF_2 beépítésével csak 2,4 kJ/mol.

Az utóbbi két adat gyakorlati jelentőségét az adja, hogy ilyen adatok segítségével a molekula szerkezete alapján ismeretlen vegyületek párolgáshőit lehet kiszámolni. Az irodalmi bevezetőben említettem, hogy a fluorofilitás számításához szükséges párolgáshőket Barton és de Wolf a csoporthozzájárulások alapján határozta meg. Ezeket összevettem az általam kísérletileg meghatározott adatokkal. Azt tapasztaltam, hogy a de Wolf által a MOD elmélet

alapján meghatározottak jobban közelítik az irodalmi párolgáshő értékeket, mint az általam kapottak. Elmondható, hogy a fluoros főláncú vegyületeknél a szénatom-szám növekedésével az éterek kivételével (szilil, illetve tercier-butil) közelítik egymást az adatok. A főláncukban fluort nem tartalmazó anyagoknál azt tapasztaltam, hogy a kiindulási alkoholok és a szilil-éterek kivételével mindenütt ugyanez a tendencia mutatkozott meg, bár az eltérések jóval nagyobbak.

A csoporthozzájárulások alapján számolt párolgáshők gyengeségére mutatnak rá a 30. táblázat adatai, ahol látható, hogy egy adott funkciós csoport hatása a szénatomszám növekedésével csökken, ugyanakkor a 31. táblázatban az alkoholokkal való összevetésből az tűnik ki, hogy a funkciós-csoport cseréje viszonylag állandó hozzájárulást eredményez a szénszámtól függetlenül.

A két nagy csoport viselkedésében az is eltérő, hogy a nem fluorozott vegyületeknél az egyes homológokon belül tapasztaltam kiugró értékeket a párolgáshőben, míg a fluorosaknál nem. Az utóbbiaknál egyértelműen nőnek a párolgáshők a szénlánc hosszának növekedésével. Szembetűnő még az a különbség is, hogy a fluorozott anyagok párolgáshője a bennük lévő szénlánc növekedésével egyre kisebb mértékben nőnek, míg a sima-alkoholoknál és annak származékainál nem fedeztem fel tendenciát.

Az is elmondható, hogy a fluoros alapláncú vegyületeknél kapott párolgáshőknél nem igazán játszik szerepet a funkciós-csoport fluorossága.

4.4. Detektálhatóságbeli különbségek FID és ECD alkalmazásakor

A fentiekben vizsgált összes homológ sort megvizsgáltam egy olyan Agilent 6890N típusú GC-vel, melyben a lángionizációs detektor mellett párhuzamosan egy elektronbefogásos detektor is volt. Ebben a fejezetben a kapott eredményeket értékeltem.

Először a retenciós idők alapján azonosítottam a komponenseket, majd a csúcsok területeit táblázatba gyűjtöttem. Ezután mindkét detektornál külön-külön meghatároztam a relatív moláris detektorválaszokat (R), mégpedig úgy, hogy a kapott csúcsterületet leosztottam a megfelelő komponens bemért anyagmennyiségével, majd a belső standard egy mol mennyiségű anyagra vonatkoztatott területével. Belső standardnak minden esetben a legkisebb szénatomszámú homológot vettem. Amennyiben a legrövidebb láncú komponens valamelyik detektornál nem volt értékelhető, akkor a következő tagot vettem belső standardnak. Ez például a fluorozott alkoholoknál fordult elő, ezért a két detektornál más-más a belső standard.

A 34. táblázatban példaként a nem fluoros alkoholok retenciós adatait valamint csúcsterületeit tüntettem fel. Látható még a táblázatban a bemért mólok száma, valamint a kapott relatív moláris detektorválaszok. Az utolsó oszlopban a két detektornál kapott csúcsterületek hányadosát adtam meg.

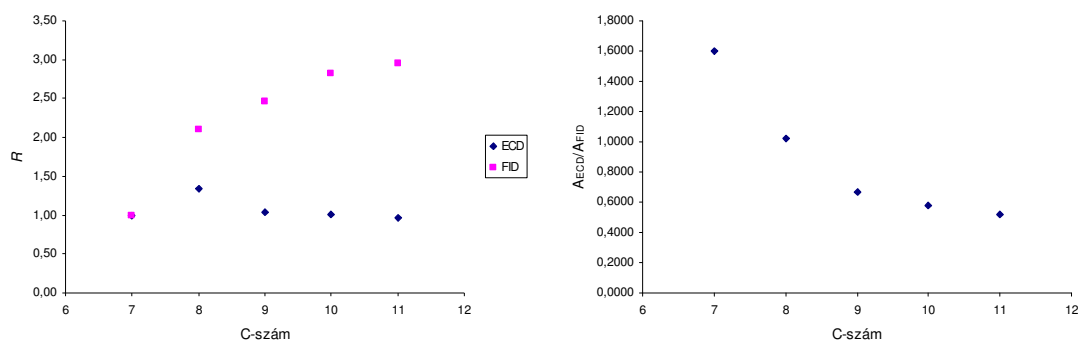
| C-szám | ECD | | | | FID | | | | A _{ECD} /A _{FID} |
|--------|-------|-----------|----------|------|-------|-----------|----------|------|------------------------------------|
| | RT | A | n/mol | R | RT | A | n/mol | R | |
| 7 | 3,957 | 117,34087 | 2,36E-10 | 1,00 | 3,933 | 73,45431 | 2,36E-10 | 1,00 | 1,5975 |
| 8 | 5,272 | 158,40086 | 2,37E-10 | 1,34 | 5,251 | 155,39771 | 2,37E-10 | 2,11 | 1,0193 |
| 9 | 6,641 | 121,74633 | 2,37E-10 | 1,03 | 6,623 | 181,75301 | 2,37E-10 | 2,47 | 0,6698 |
| 10 | 7,99 | 119,64614 | 2,37E-10 | 1,01 | 7,975 | 207,91299 | 2,37E-10 | 2,82 | 0,5755 |
| 11 | 9,286 | 114,03181 | 2,38E-10 | 0,97 | 9,272 | 218,49236 | 2,38E-10 | 2,96 | 0,5219 |

34. táblázat A nem fluoros alkoholok detektálhatóságának összehasonlítása

A fejezetben minden vegyületcsoporthoz két ábrát mellékeltem. Az első mindig a kétféle detektor relatív moláris detektorválaszát ábrázolja a vegyületekben lévő főlánc szénatomszámának függvényében. A második pedig a területek hányadosát mutatja szintén a szénszám függvényében. Az ábráknál a hiányzó pontok vagy abból adódtak, hogy az oldószercsúcs (FID-nél) eltakarta a komponens által adott csúcsot, vagy nem tudtam értékelni a jelalak miatt.

4.4.1. Nem fluoros alkoholok és származékaik

A sima alkoholok ECD-ben sokkal rosszabbul detektálhatóak, mint lángionizációs detektorral. A 32. ábrán a kapott relatív moláris detektorválaszokat, valamint az ECD-ben és a FID-ben kapott területek hányadosát ábrázoltam a szénatomszám függvényében.

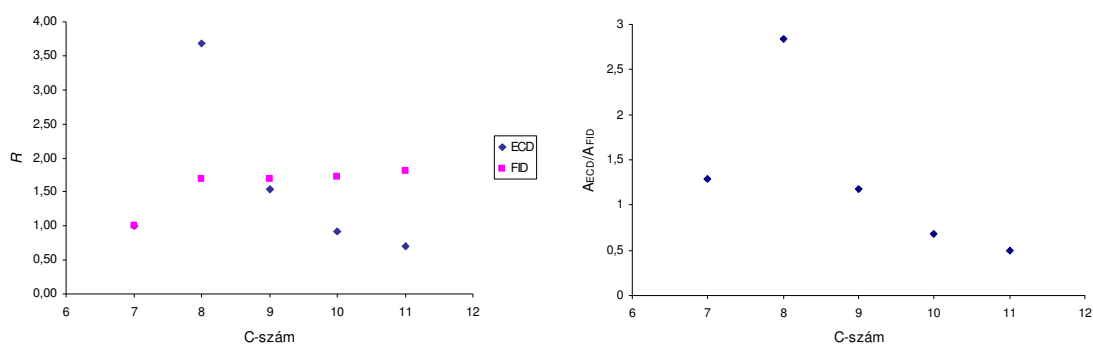


32. ábra

A 32. ábrából látható, hogy FID-nél a szénatomszám növekedésével nőnek a relatív detektóválaszok, míg ECD-ben kismértékben csökkennek. A relatív területek (ECD/FID) aránya csökken, tehát FID-ben sokkal jobban detektálhatóak az alkoholok, különösen ha hosszabb szénláncúak.

A szililezés és az acilezés nem kedvezett az ECD-beli detektálhatóságnak. Gyakorlatilag értékelhetetlen kromatogramok születtek. A lángionizációs detektor esetében, ahogyan az várható is volt, nagyon szép kromatogramokat kaptam.

A fluoracil-csoport beépítése azonban kedvez az elektronbefogásnak. Ezt a homológ sort szemlélteti a 33. ábra.

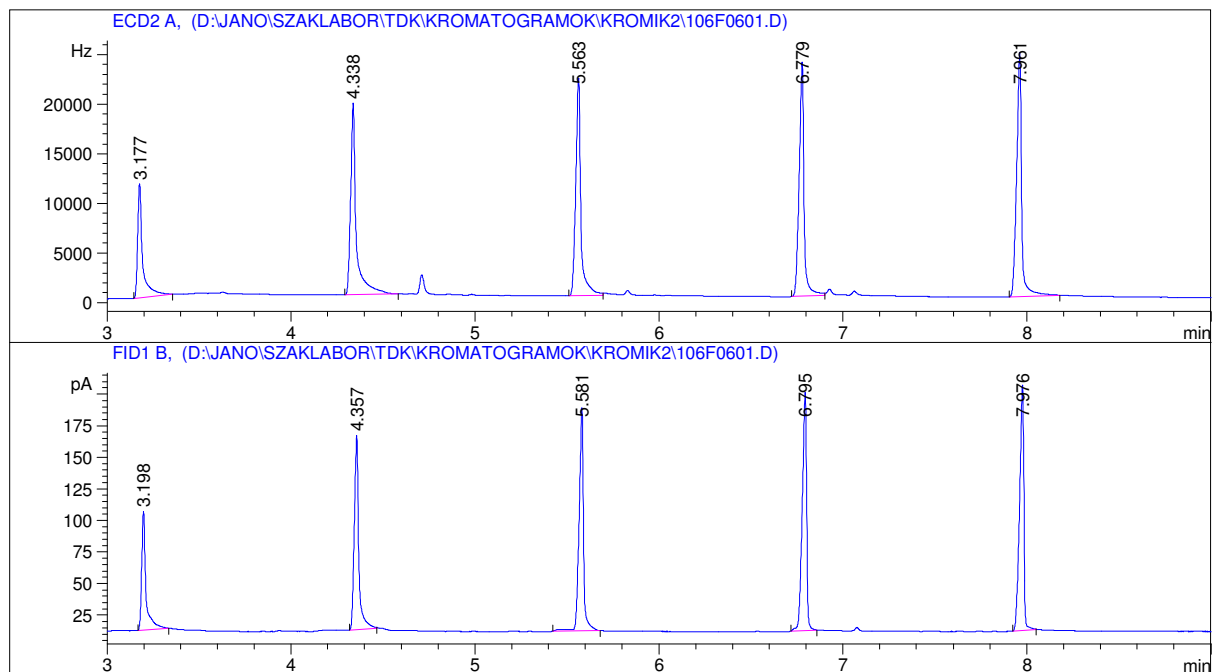


33. ábra

Vannak kiugró eredmények, de ezektől eltekintve elmondható, hogy a szénlánc hosszúságának növekedése rontja az ECD-beli detektálhatóságot, a FID-re pedig nincs különösebb hatással.

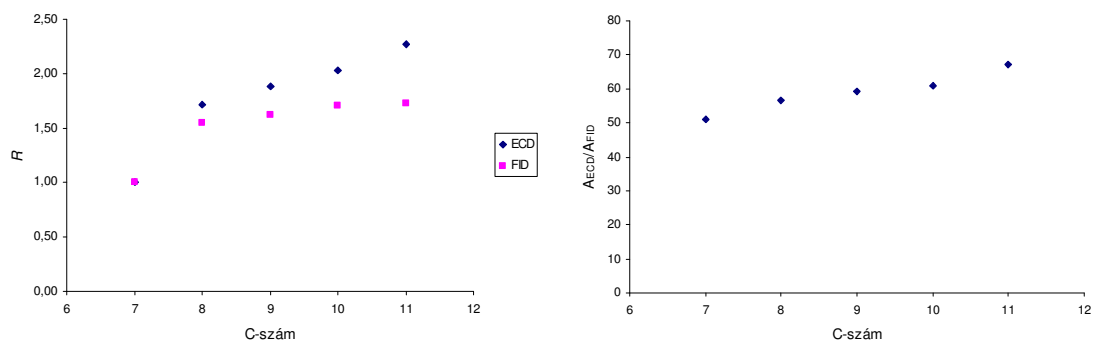
A propionsav-anhidriddel végzett származékképzés után szintén értékelhetetlen ECD-kromatogramot kaptam.

A perfluor-propionsav-származéknál mindkét detektálási módnál kiemelkedően szép kromatogramot kaptam, amint ez a 34. ábrán látható.



34. ábra A pentafluoro-propionil-származékok detektálhatósága

Felül az ECD-, alul a FID-kromatogram van. Nagyon szépek és könnyen integrálhatóak a csúcsok mindkét esetben.

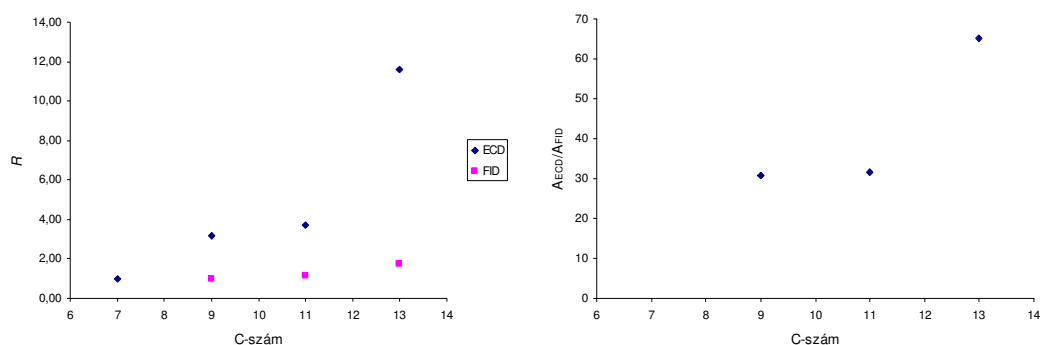


35. ábra

A 35. ábrán a kapott adatok láthatók. Az R -ek nagyjából megegyeznek a két detektor esetében és elmondható, hogy kismértékben nőnek a szénlánc növekedésével. A jobb oldali ábra alapján ez a vegyületcsoport sokkal jobban detektálható ECD-ben, mint FID-ben. Az eddig tárgyalt esetekben a két jel aránya egy körüli, vagy még kisebb, de ennél a vegyületcsoportnál ötven fölött volt.

4.4.2. Fluoros-alkoholok

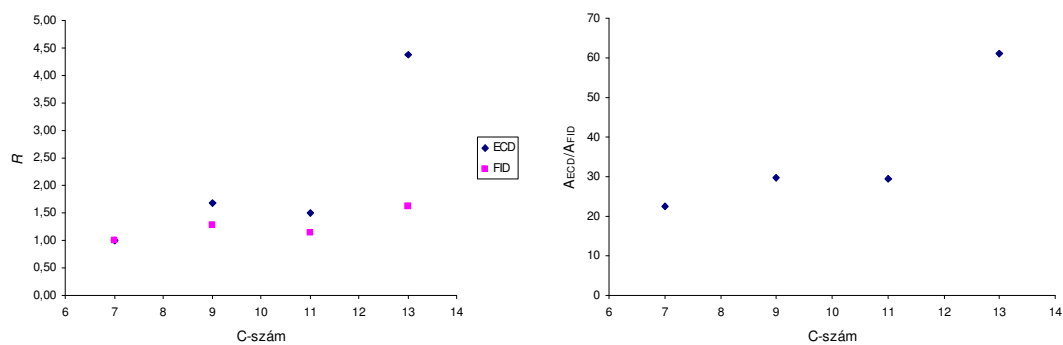
A fluoros főláncú alkoholoknál és azok származékainál lényegesen jobb ECD-beli detektálhatóságot tapasztaltam, mint a fluort nem tartalmazó analógoknál.



36. ábra

A 36. ábra a fluoros alkoholok sorozatára kapott eredményeket összegzi. Jól látható, hogy a relatív moláris detektorválaszok nőnek a szénlánc növekedésével, valamint hogy ezek a vegyületek 40-60-szor nagyobb jelet adnak ECD-ben, mint FID-ben.

A szilil-származékokra kapott adatokat a 37. ábra összegzi.

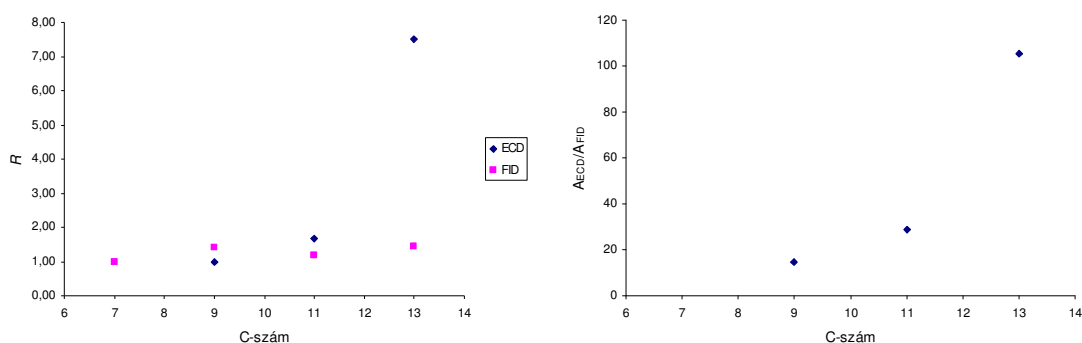


37. ábra

A lángionizációsban szép, míg az elektronbefogási detektorban elnyúlt, nehezen értékelhető jeleket kaptam. Ennek ellenére az ábrákból hasonló eredmények olvashatóak ki, mint az előző vegyületcsoportnál.

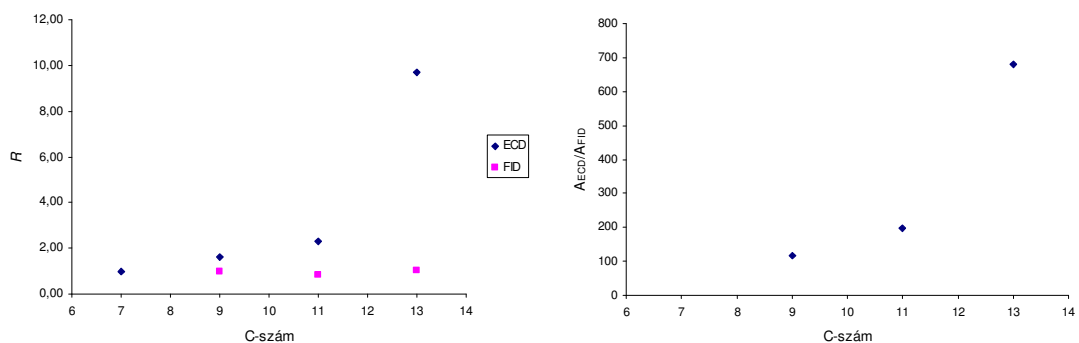
Az acil-származékoknál is nehezen értékelhető kromatogramot kaptam ECD-ben. A 38. ábrán a FID-nél a relatív detektorválaszok felváltva emelkednek és csökkennek, de

mindenképpen emelkedő trend figyelhető meg. A területarány körülbelül az előzőekhez hasonló nagyságú, habár van egy kiugró csúcs.



38. ábra

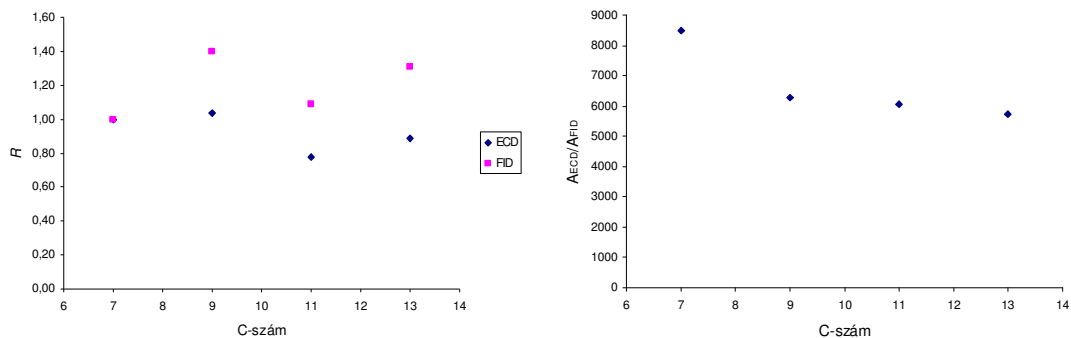
A 39. ábrán a fluor-acil- származékokra kapott adatokat ábrázoltam. A trendek az eddigiekkel egyeznek meg, azzal a kivétellel, hogy itt szemben az eddigi tízes nagyságrendbe eső területarányal, itt ez az arány a száz-as nagyságrendbe esik.



39. ábra

A propionsav észtereknél kapott ECD-kromatogramot nem tudtam értékelni a rossz jel/zaj arány miatt.

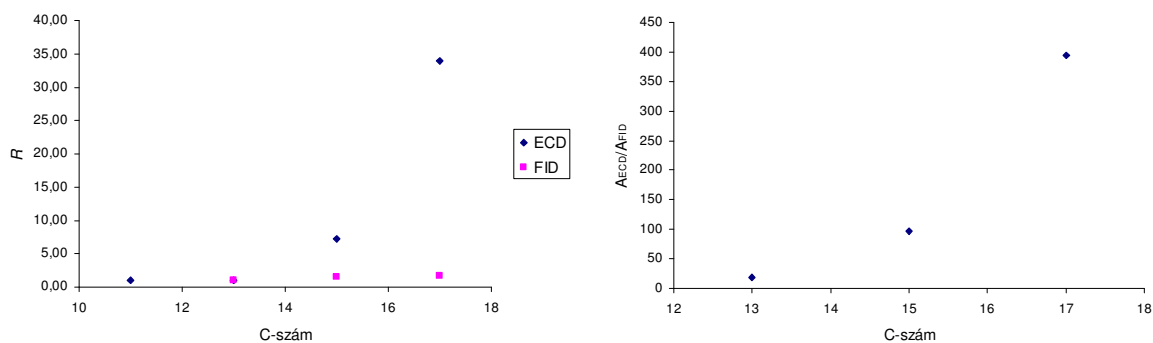
Ezzel szemben, ha fluorozott származékképzőszert alkalmaztam, akkor az elektronbefogásos detektálással is kiemelkedően szép kromatogramot kaptam. A 40. ábra az ezekből kapott adatokat szemlélteti.



40. ábra

Ha relatív moláris detektorválaszokat ábrázoljuk a szénatomszám függvényében, akkor ezek az adatok is szórnak akárcsak a többi homológnál, ennek ellenére a diagramok más képet mutatnak. Egyrészt az R -ek a két detektornál nagyon közel esnek egymáshoz, azaz egységnyi anyag bejuttatása ugyanannyira változtatja meg a jelet a két detektorban. Másrészt a kétféle detektorjel aránya az ezres nagyságrendbe esik, tehát ECD-ben ezek a vegyületek kiemelkedően jól detektálhatóak. Érdekes, hogy ennél az egy vegyületcsoportnál tapasztaltam, azt a fluoros vegyületek csoportján belül, hogy nem nő a területarány a szénatomszámmal együtt.

A terier-butyl-éterekre kapott adatok is beleillenek az eddigi trendbe (kivéve az előző vegyületcsoportot). Ezt mutatja a 41. ábra. Az adatok bizonytalansága ennél a vegyületcsoportnál nagyobb, mert a vegyületek nagy viszkozitása miatt komoly problémám adódott a beméréskor, másrészt nagyon nehezen oldódtak fel az oldószerben.



41. ábra

4.4.3. Összegzés

Összességében megállapítható, hogy a főlánc perfluorozása nagymértékben javítja az elektronbefogásos detektorral való gázkromatográfiás detektálhatóságot, de ez a hatás nem mérhető össze azzal, ha a molekulába olyan funkciós-csoportot építünk be, amely fluoratomokat is tartalmaz. Az olyan vegyületek, melyek alig, vagy egyáltalán nem voltak detektálhatóak ECD-ben azok jól azonosíthatóvá válnak az ilyen acilezés, illetve tercier-butilezés hatására. Ez a hatás fokozottan érvényesül akkor, ha trifluoracil-csoport helyett, pentafluoro-propionil csoportot alkalmazunk.

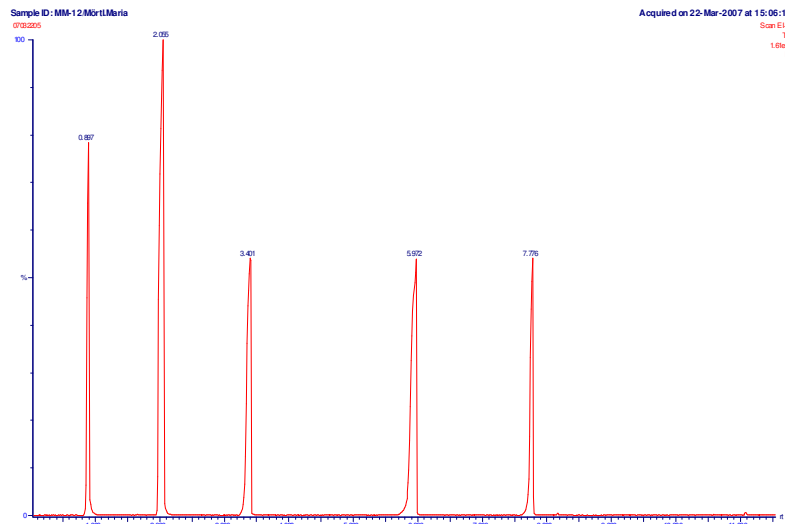
4.5. Tömegspektrometrás detektálás

Az 35. táblázatban található négy vegyületcsoportról GC-MS felvételt is készítettünk. Csupán egyetlen esetben, a harmadik sorban szereplő csoportnál kaptunk értékelhető spektrumokat, a másik három sorozatnál jellegtelenek a spektrumok (kis ionintenzitás, a nagyobb móltömegeknél alig vannak csúcsok).

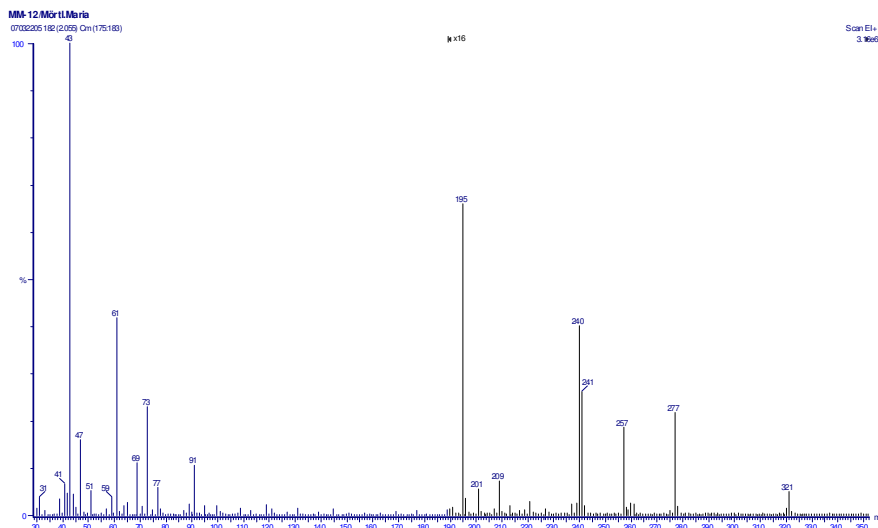
| |
|--------------------------------------|
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CH_3$ |
| $C_nH_{2n+1}-O-CO-CF_3$ |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CH_3$ |
| $C_{n-3}F_{2n-5}-(CH_2)_3-O-CO-CF_3$ |

35. táblázat A vizsgált sorozatok

A perfluorozott főláncú alkoholok acil-származékainál érdekes MS-spektrumot kaptunk valószínűleg annak az eredményeként, hogy nagyobb mennyiségű anyag került az ionforrásba és így elektron-ütközés mellett kismértékű auto-kémiai-ionizáció is történt. Ez egy kevésbé erélyes ionizációs módszer, amely karakteres fragmentációt okozhatott.



42. ábra A pentafluoro-propinsav-észterek totálion-kromatogramja

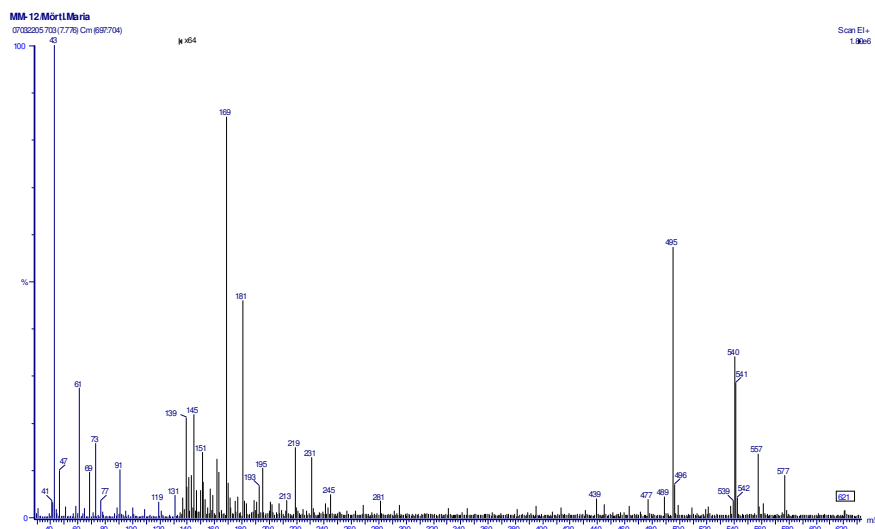


43. ábra A $F_3C-(CF_2)_3-(CH_2)_3-O-Ac$ tömegspektruma

Az 42. ábrán maga a kromatogram (a legmagasabb csúcs nem a sorozat része, hanem a belső standardhoz, a dodekánhoz tartozik), az 43. ábrán pedig az első csúcshoz tartozó tömegspektrum látható. A molekulaion 321-nél megjelent. Jellegzetes csúcsokat találtam még 277, 257, 240 és 195-nél (a csúcsoknak intenzitásának 16-szoros szorzója van). A fragmentáció a következőképpen képzelhető el: a 277-es fragmens úgy jött létre, hogy a 43 tömegű acilcsoport (-CO-CH₃) távozott a molekulából. A 257-es csúcsot HF veszteséssel kaphatjuk, ami megfigyelhető a 261-241 viszonylatban is. A 257-ből egy O-vesztéssel juthatunk a 241-es fragmenshez, amiből egy C₂H₃F egység kihalásával kapható a 195.

Ugyanezek a jellegzetes fragmentációs lépések megtalálhatók a másik három tömegspektrumban is. A fragmensek a -(CF₂)₂ moláris tömegének megfelelő 100 egységgel

eltolva jelennek meg, hiszen a sorozatnak csak minden második tagját vizsgáltam. Ezt illusztrálja az 44. ábrán látható tömegspektrum, amely a sorozat utolsó tagjához tartozik. Itt 621-nél van a molekulaion.



44. ábra A $F_3C-(CF_2)_9-(CH_2)_3-O-Ac$ tömegspektruma

5. Az eredmények összefoglalása

A Kováts indexek meghatározásánál az izoterm körülmények között mért adatok megbízhatóbbak, mint a hőmérsékletprogramozással kapottak. Ha a Kováts indexeket ábrázolom a szénszám függvényében, akkor az alkoholoknál egymással párhuzamos egyeneseket kapok, míg ha a főlánc fluorozott, akkor metszik egymást. Az indexek az alkoholoknál és származékaiknál minden esetben magasabbak, mint a megfelelő fluoros származékoknál. Legalacsonyabb a perfluoro-terc-butil étereknél, ahol a kiindulási fluorozott alkoholhoz képest mintegy hatvannal csökkent az index.

A származékképzés hatása az alkoholoknál additív, azaz a funkciós csoport egy adott értékkel járul hozzá az indexhez, míg a fluoros főláncúaknál nem az, hanem függ a lánc hosszától is a változás mértéke. A származékképzés az esetek többségében növelte az indexeket. A perfluoroacilezés csökkenti vagy helyben hagyja az indexet, és ez az illékonyaságnövelő hatás a nem fluorozott alkoholok esetében kifejezettebb.

Az alkoholok és származékainál a várakozásoknak megfelelően 100 az indexbeli növekedés a szénatomok számának növekedésével, míg a fluoros vegyületeknél ez az érték csupán 55-60.

Az általam vizsgált vegyületek Kováts indexe csökken a hőmérséklet növekedésével. A fluoros láncú vegyületeknél nagyobb hőmérsékletfüggés tapasztalható, mint a fluort nem tartalmazóknál. A nem fluorozott alkoholok esetében a származékképzés minden esetben növeli a hőmérsékletfüggést, ugyanakkor a főláncban fluort tartalmazó vegyületek esetében nem figyelhető meg egyirányú változás. Így a funkciós csoport hatásáról nem vonható le általánosan érvényes következtetés.

A párolgáshők mindkét vegyületcsoportnál ugyanabba a tartományba esnek annak ellenére, hogy a moláris tömeg más. Ennek növekedésével a párolgáshő egyenes arányban változik, és a szénlánc növekedésével CH_2 -csoport esetében 3,4 kJ/mol, CF_2 -csoportnál pedig 2,4 kJ/mol a változás.

A csoporthozzájárulások alapján számolt párolgáshők nem tekinthetők jó közelítésnek, mivel egy adott funkciós csoport hatása a szénatomszám növekedésével csökken. Jobb az egyezés akkor, ha az alkoholok párolgáshőihöz viszonyítjuk a változást. A funkciós-csoport cseréje viszonylag állandó hozzájárulást eredményez a szénszámtól függetlenül. Az is

elmondható, hogy a fluoros alapláncú vegyületeknél kapott párolgáshőknél kevésbé játszik szerepet a funkciós-csoport fluorossága.

A detektálhatóság szempontjából megállapítható, hogy a perfluor-alkillánc önmagában nem teszi alkalmasabbá a molekulákat az elektronbefogásra, bár a perfluorozott reagenseket előszeretettel alkalmazzák a származékképzésben, de ez sokszor nem is elég. Kísérleteim alátámasztották, hogy acil-jellegű funkciós-csoportok beépítése szükséges a molekulákba. A főlánc perfluorozása nagymértékben javítja az elektronbefogásos detektorral való gázkromatográfiás detektálhatóságot, de ez a hatás nem mérhető össze azzal, ha a molekulába fluoros funkciós-csoportot építünk be. Perfluoro-acilezés, illetve perfluoro-tercier-butilezés hatására az ECD-vel nem detektálható vegyületek is jól mérhetőek lesznek. Minél több fluoratomot tartalmaz a funkciós csoport, annál fokozottabban érvényesül ez a hatás.

A tömegspektrometriás fragmentáció mindkét alkoholsorozat acil- és trifluoracil-származékainál az elektronütközéses ionizáció esetében nagymértékű, ezért a nagyobb tömegszámú fragmensek, mint például a molekulaion nem láthatók a spektrumban. Csak a kis tömegszámú tartományban vannak kis intenzitású csúcsok, amelyek nem alkalmasak ezen vegyületek azonosítására.

6. Irodalmi hivatkozások

- 1, T. Kremmer, K. Torkos, Gy. Szókán: *Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata*
- 2, E. Kováts (1958) *Helv. Chim. Acta* **41**, 1915-1932
- 3, J. Harangi (2003) *J. Chromatogr. A.* **993**, 187-195
- 4, L. S. Ettre (2003) *Chromatographia* **58**: 491-494
- 5, H. Van den Dool, P. D. Kratz, (1963) *J. Chromatogr.* **11**: 463-471
- 6, G. Guiochon (1964) *Anal. Chem.* **36**: 661-663
- 7, H. W. Habgood, W. E. Harris (1964) *Anal. Chem.* **36**: 663-665
- 8, F. P. Woodford, C. M. van Gent, *J. Lipid Res.*, **1**, 188-190 (1960)
- 9, T. K. Miwa, K. L. Mikoljczak, F. R. Earle, I. A. Wolf, *Anal. Chem.*, **32**, 1739-1742 (1960)
- 10, W. J. A. van den Heuvel, E. C. Horning, *Biochim. Biophys. Acta*, **64**, 41 (1962)
- 11, S. J. Hawkes, *J. Chromatogr., Sci.*, **10**, 535 (1972)
- 12, H. F. Dymond, K. D. Kilburn, in „*Gas Chromatography 1966*”, A. B. Littlewood, Ed., Institute of Petroleum, London, 1967, p 353.
- 13, R. G. Ackman, *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 536 (1972)
- 14, M. L. Lee, D. L. Vassilaros, C. M. White, M. Novotny (1979) *Anal. Chem.* **51**(6): 768-773
- 15, V. I. Babushok, P. J. Linstorm (2004) *Chromatogr.* **60**: 725-728
- 16, C. Bangije, P. Shaoyi, *Chromatographia* **25**. (1988) 8 731-734
- 17, L. S. Ettre, K. Billeb, *J. Chromatogr.* **30**, 1 (1967)
- 18, J. Takács, M. Rockenbauer, I. Olácsi. *J. Chromatogr.* **42**, 19 (1969)
- 19, S. Boneva, P. Toromanova-Petrova, *Chromatographia* **39**. (1994) 3/4 224-227
- 20, H. R. Ellison, *J. Chem. Edu.* (2005) **82**(7): 1086-1088
- 21, *Handbook of Chemistry and Physics* **57**. Ed. 1976-1977
- 22, J. Rábai, D. Szabó, E. K. Borbás, I. Kövesi, I. Kövesdi, A. Csámpai, Á. Gömör, V. E. Pashinnik, Yu. G. Shermolovich, *J. Fluorine Chem.* **114**.(2002) 199-207
- 23, D. Szabó, A. Bonto, I. Kövesdi, Á. Gömör, J. Rábai, *J. Fluorine Chem.* **126**. (2005) 641-652
- 24, E. de Wolf, P. Ruelle, J. van den Broeke, B.-J. Deelman, G. van Koten, *J. Phys. Chem. B.* **108** (2004) 1458-1466
- 25, M. Mörtl: *Kromatográfias származékképzés c. előadás*

- 26, Z. Szlávik, G. Tárkányi, Gy. Tarczay, Á. Gömöry, J. Rábai, *J. Fluorine Chem.* **98** (1999) 83-87
- 27, D. Knausz, A. Meszticzky, L. Szakács, B. Csákvári, K. Újszászy, *J. Organomet. Chem.* (1983) **256** 11-21
- 28, *Houben Weyl*, Band E5/Teil 1 635-636; a) W. Gerrard u. A. M. Trush, *J. Chem. Soc.* (1952) 741; b) R. Cabré-Castellvi, A. Palomo-Coll u. A. L. Palomo-Coll, *Synthesis* (1981) 616