

Анне ОРАВ, Кай КУНИНГАС,
Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ *n*-АЛКЕНОВ C₁₀—C₁₃ НА 1,2,3-трис(2-ЦИАНЭТОКСИ)ПРОПАНЕ

В настоящей статье приведены индексы удерживания и рассмотрены их корреляции с молекулярной структурой *n*-алкенов C₁₀—C₁₃ на высокополярном 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропане) (ТЦЭП). Работа является продолжением цикла исследований [1–3], проводимых с целью изучения применения капиллярной газовой хроматографии для разделения и установления структуры изомеров моноолефинов.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на хроматографе Хром-2 с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка (нерж. сталь, 0,25 мм × 100 м) была покрыта с помощью динамического метода. Давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку составляло ≈ 1,7 кг/см², объемная скорость 0,16—0,20 мл/мин, распределение потоков на входе в колонку 1 : 200. Температура колонки измерялась с точностью 0,2 °С. Эффективность колонки при 80° по транс-2-додецену составляла ≈ 80 000 ТТ. Времена удерживания *n*-алкенов измерялись в течение одного месяца. Характеристики колонки за это время не изменились.

Мертвый объем колонки и индексы удерживания (*I*) рассчитаны известным методом [4, 5].

Воспроизводимость измерений, рассчитанная как средняя квадратичная ошибка по пяти (не менее) измерениям при каждой температуре, составляла в среднем ± 0,5 ед. (единиц индекса удерживания).

Значения *I* для *n*-алкенов C₁₀—C₁₃ и температурные инкременты индекса 10(δ*I*/δ*T*) приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Изменение индексов удерживания *n*-алкенов в зависимости от длины цепи и температуры. Значения *I* *n*-алкенов C₁₀—C₁₃ увеличиваются линейно с увеличением числа атомов углерода *n* в молекуле согласно уравнению (1): $I = a + bn$ (константы *a* и *b* см. в табл. 2). Значения *b* соответствуют инкрементам *I*_{CH₂} (вклад метиленовой группы в индекс удерживания) и уменьшаются по мере перемещения двойной связи к центру молекулы (табл. 3). На ТЦЭП величины *I*_{CH₂} *n*-алкенов C₁₀—C₁₃ на 4—7 ед. меньше, чем на менее полярных жидких фазах (полифени-

Таблица 1

Индексы удерживания и температурные инкременты
n-алкенов C₁₀—C₁₃

Углеводород	Температура, °C			10($\delta I/\delta T$)
	60	70	80	
1-Децен	1079,2	1084,8	1090,6	5,7
транс-2-Децен	1088,2	1093,8	1099,4	5,6
цис-2-Децен	1111,1	1118,5	1126,3	7,7
транс-3-Децен	1065,5	1069,9	1073,7	4,1
цис-3-Децен	1082,8	1090,6	1096,9	7,0
транс-4-Децен	1059,0	1063,5	1066,6	3,8
цис-4-Децен	1079,2	1086,4	1091,0	5,9
транс-5-Децен	1062,4	1066,0	1068,9	3,3
цис-5-Децен	1077,6	1085,5	1089,7	5,8
1-Ундецен	1172,1	1180,0	1185,6	6,8
транс-2-Ундецен	1181,5	1188,0	1193,8	6,2
цис-2-Ундецен	1205,6	1211,7	1219,2	6,8
транс-3-Ундецен	1159,8	1165,3	1169,0	4,6
цис-3-Ундецен	1176,2	1183,7	1190,0	7,0
транс-4-Ундецен	1152,4	1158,0	1161,7	4,7
цис-4-Ундецен	1169,6	1176,4	1183,5	7,0
транс-5-Ундецен	1154,6	1158,2	1163,0	4,2
цис-5-Ундецен	1168,5	1175,5	1181,5	6,5
1-Додецен		1273,6	1280,2	6,6
транс-2-Додецен		1281,8	1287,8	5,9
цис-2-Додецен		1305,4	1311,8	6,4
транс-3-Додецен		1259,8	1264,1	4,3
цис-3-Додецен		1276,4	1283,3	6,9
транс-4-Додецен		1252,2	1256,7	4,5
цис-4-Додецен		1270,3	1276,4	6,1
транс-5-Додецен		1251,5	1256,8	5,3
цис-5-Додецен		1265,4	1272,8	7,4
транс-6-Додецен		1251,2	1255,4	4,2
цис-6-Додецен		1264,9	1271,8	6,9
1-Тридецен		1369,3	1375,4	6,1
транс-2-Тридецен		1375,9	1382,2	6,3
цис-2-Тридецен		1398,8	1404,8	6,0
транс-3-Тридецен		1354,9	1359,3	4,4
цис-3-Тридецен		1369,4	1376,5	7,1
транс-4-Тридецен		1346,5	1351,8	5,3
цис-4-Тридецен		1361,6	1368,6	7,0
транс-5-Тридецен		1344,1	1351,0	6,9
цис-5-Тридецен		1355,4	1364,9	9,5
транс-6-Тридецен			1349,2	
цис-6-Тридецен			1362,7	

ловый эфир — ПФЭ, полиэтиленгликоль 4000 — ПЭГ [3]). Индексы удерживания *n*-алкенов линейно зависят также от обратной величины температуры (I/T). Константы A и B уравнения (2) $I=A+B/T$ приведены в табл. 4.

Различия между экспериментальными и рассчитанными по формулам (1) и (2) значениями I не превышают 0,1% (отн.), средняя погрешность 0,2—0,3 *ед.*

Температурные инкременты индексов удерживания $10(\delta I/\delta T)$ на ТЦЭП (табл. 1) значительно больше (3,3—9,5 *ед.*), чем на сквалане (СК), ПФЭ и ПЭГ (от —0,4 до 1,2 *ед.* [3, 6]).

На ТЦЭП температурные инкременты обнаруживают большую зависимость от положения двойной связи, чем на менее полярных жидких

Таблица 2

Коэффициенты a и b уравнения $I = a + bp$ n -алкенов $C_{10}-C_{13}$

Углеводород	Температура, °C			
	70		80	
	a	b	a	b
1-Алкены	141,06	94,39	141,60	94,90
<i>транс</i> -2-Алкены	153,86	94,00	157,53	94,19
<i>цис</i> -2-Алкены	183,91	93,45	198,33	92,80
<i>транс</i> -3-Алкены	120,55	94,95	122,33	95,14
<i>цис</i> -3-Алкены	161,66	92,90	164,90	93,20
<i>транс</i> -4-Алкены	120,05	94,34	116,13	95,05
<i>цис</i> -4-Алкены	166,25	91,95	165,56	92,54
<i>транс</i> -5-Алкены	138,31	92,75	128,93	94,00
<i>цис</i> -5-Алкены	186,01	89,95	172,66	91,70

Таблица 3

Значения $I_{C_{nH_2}}$ n -алкенов $C_{10}-C_{13}$ при 80 °C

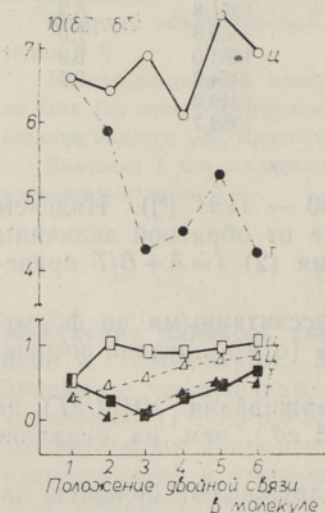
n	Положение двойной связи					
	1	2	3	4	5	6
1- и <i>цис</i> -изомеры						
10 → 11	95,0	92,9	93,2	92,5	91,8	
11 → 12	94,6	92,6	93,2	92,9	91,3	
12 → 13	95,2	93,0	93,2	92,2	92,1	90,9
<i>транс</i> -Изомеры						
10 → 11		94,4	95,3	95,1	94,1	
11 → 12		94,0	95,1	95,0	93,8	
12 → 13		94,4	95,2	95,1	94,2	93,8

Таблица 4

Коэффициенты A и B уравнения $I = A + B/T$ n -ундеценов

Углеводород	A	B
1-Ундецен	1131,9	0,6750
<i>транс</i> -2-Ундецен	1144,7	0,6150
<i>цис</i> -2-Ундецен	1164,5	0,6799
<i>транс</i> -3-Ундецен	1132,5	0,4599
<i>цис</i> -3-Ундецен	1134,6	0,6950
<i>транс</i> -4-Ундецен	1124,8	0,4649
<i>цис</i> -4-Ундецен	1127,8	0,6950
<i>транс</i> -5-Ундецен	1129,1	0,4200
<i>цис</i> -5-Ундецен	1129,6	0,6499

фазах (рис. 1). Наиболее низкими значениями $10(\delta I/\delta T)$ обладают *транс*-6- и *транс*-3-алкены, *цис*-алкены имеют на 1—5 ед. высшие $10(\delta I/\delta T)$, чем соответствующие *транс*-алкены.



Разделение изомеров n -алкенов. Порядок элюирования и разделение изомерных n -алкенов на ТЦЭП видны на рис. 2, где представлены хроматограммы n -алкенов $C_{10}-C_{13}$. Последовательность выхода следующая: *транс*-6-, *транс*-5-, *транс*-4-, *транс*-3-алкены, за ними следуют *цис*-6-, *цис*-5-, *цис*-4-, *цис*-3-алкены. 1-Изомеры элюируются совместно с *цис*-изомерами, место их выхода зависит от n : 1-алкены $C_{11}-C_{12}$ выходят перед *цис*-3-алкеном, а 1-тридецен совместно с *цис*-3-тридеценом.

Рис. 1. Зависимость температурного инкремента $10(\delta I/\delta T)$ n -додеценов от положения двойной связи в молекуле: \circ — 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропан), Δ — сквалан, \square — полиэтиленгликоль 4000.

Таблица 5

Разности между индексами удерживания *цис*- и *транс*-алкенов при 80 °С ($dI_{ч.т}$)

<i>n</i>	Положение двойной связи				
	2	3	4	5	6
10	26,9	23,2	24,2	20,8	
11	25,4	21,1	21,8	18,5	
12	24,0	19,2	19,7	16,0	16,4
13	22,6	17,2	16,8	13,9	13,5

Таблица 6

Разности между индексами удерживания характерных пар изомеров *n*-алкенов при 80 °С

<i>n</i>	Положение двойной связи			
	2/3	3/4	4/5	5/6
<i>цис</i> -Алкены				
10	29,4	5,9	1,3	
11	29,1	6,6	2,0	
12	28,5	6,9	3,6	1,0
13	28,3	7,9	3,7	2,2
<i>транс</i> -Алкены				
10	25,7	7,1	-2,3	
11	24,8	7,3	-1,3	
12	23,7	7,4	-0,1	1,4
13	22,9	7,5	0,8	1,8

Таблица 7

Структурные инкременты *H* и ΔI для *n*-алкенов C_{10} — C_{13} при 80 °С

Углеводород	1- и <i>цис</i> -алкены		<i>транс</i> -алкены	
	<i>H</i>	ΔI	<i>H</i>	ΔI
1-Децен	90,6	108,5		
1-Ундецен	85,6	108,7		
1-Додецен	80,2	97,9		
1-Тридецен	75,4	92,8		
2-Децен	126,3	125,4	99,4	102,7
2-Ундецен	119,2	118,4	93,8	97,3
2-Додецен	111,8	111,0	87,8	90,9
2-Тридецен	104,8	104,4	82,2	85,3
3-Децен	96,9	111,8	73,7	88,2
3-Ундецен	90,1	105,8	69,0	83,6
3-Додецен	83,3	99,5	64,1	79,1
3-Тридецен	76,5	93,2	59,3	74,5
4-Децен	91,0	109,1	66,6	83,7
4-Ундецен	83,5	104,2	61,7	81,2
4-Додецен	76,4	98,2	56,7	76,9
4-Тридецен	68,6	91,4	51,8	72,5
5-Децен	89,7	108,9	68,9	85,1
5-Ундецен	81,5	104,6	63,0	82,0
5-Додецен	72,8	98,7	56,8	77,3
5-Тридецен	64,9	92,7	51,0	72,4
6-Додецен	71,8	98,4	55,4	76,9
6-Тридецен	62,7	93,1	49,2	72,9

Разности между значениями *I* соответствующих *цис*- и *транс*-алкенов ($dI_{ч.т}$) * уменьшаются по мере перемещения двойной связи к центру молекулы и с удлинением углеродной цепи (табл. 5). Но значения $dI_{ч.т}$ на ТЦЭП у *n*-алкенов C_{11} — C_{13} гораздо больше (13,5—25,4 ед. при 80°), чем соответствующие величины на СК, ПФЭ и ПЭГ (0,1—15,5 ед.

* *ц, т* — *цис*- и *транс*-алкены. (Эти же обозначения приняты на рисунках.)

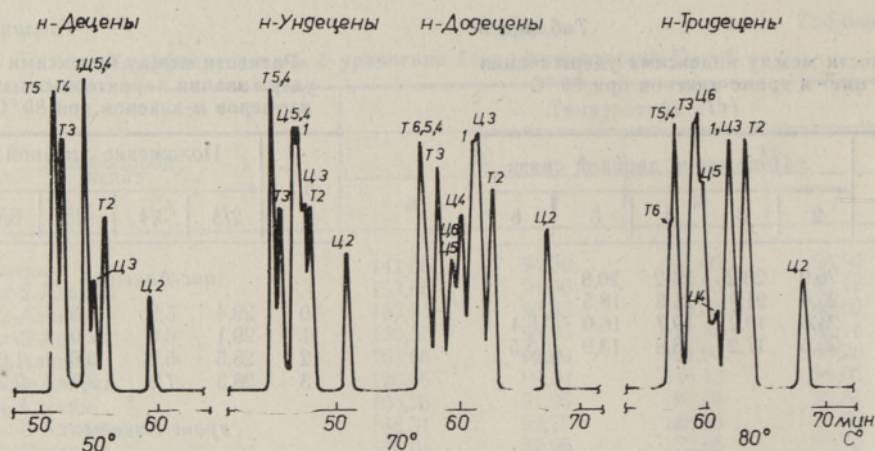


Рис. 2. Хроматограммы *n*-алкенов C_{10} — C_{13} на 1,2,3-трис(2-цианэтокс)пропане. Номера у пиков указывают положение двойной связи в молекуле.

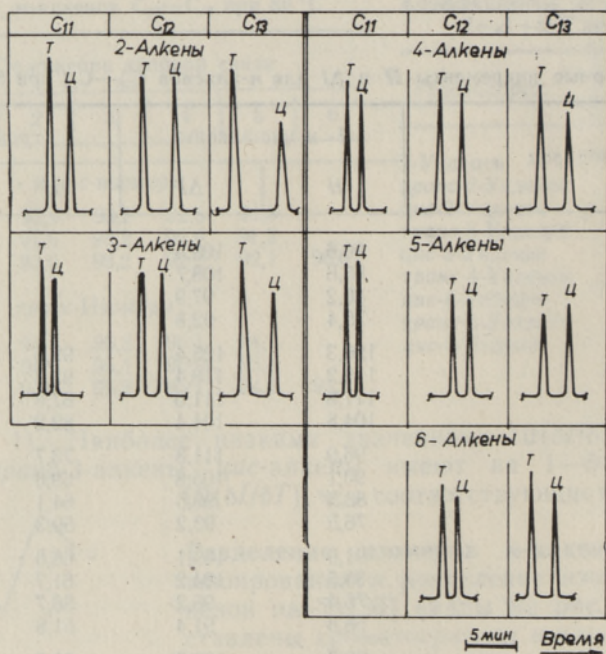


Рис. 3. Разделение *цис*- и *транс*-алкенов C_{11} — C_{13} в зависимости от положения двойной связи и числа атомов углерода в молекуле.

при 100° [3, 6]), т. е. высокополярная жидкая фаза хорошо разделяет пары *цис*- и *транс*-алкенов (рис. 3).

Различия в значениях I между соседними изомерами с одинаковой геометрией даны в табл. 6. Полностью разделяются 2-, 3- и 4-алкены. Наименьшие значения dI наблюдаются для *транс*-4- и *транс*-5-алкенов, плохо разделяются также 5- и 6-алкены.

Структурные инкременты H и ΔI . Значения H ($H = I_{n\text{-алкен}} - I_{n\text{-алкан}}$) *n*-алкенов C_{10} — C_{13} варьируются в пределах 49,2—126,3 ед. (табл. 7),

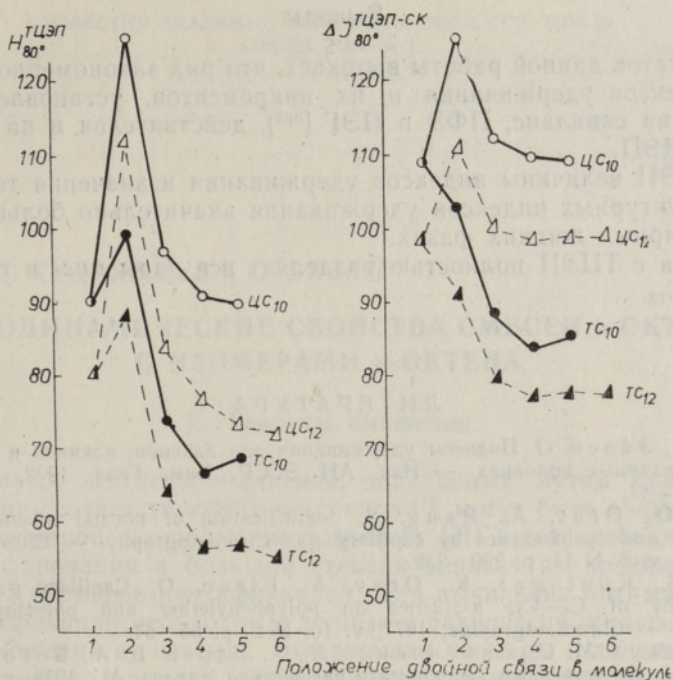


Рис. 4. Зависимость структурных инкрементов H и ΔI *n*-деценов (C_{10}) и додеценов (C_{12}) от положения двойной связи при 80°C .

на ТЦЭП они выше, чем на ПФЭ и ПЭГ, примерно на 30—40 ед. [3].

Наивысшими величинами H обладают 2-алкены, по мере перемещения двойной связи от второго углеродного атома к середине цепи структурные инкременты уменьшаются (рис. 4).

С увеличением n от C_{10} до C_{13} инкременты $H_{80^\circ}^{\text{ТЦЭП}}$ уменьшаются на 14—25 ед., на ПФЭ на 1,0—9,0 и на ПЭГ — 0,4—8,7 ед. при 100° [3]. Диапазон значений H для *цис*-алкенов C_{10} — C_{13} (63,6 ед.) больше, чем для *транс*-алкенов (50,2 ед.).

Инкременты ΔI ($\Delta I = I_{\text{ТЦЭП}} - I_{\text{СК}}$; значения $I_{\text{СК}}$ взяты из [6]) *n*-алкенов C_{10} — C_{13} , как и предполагалось, на высокополярном ТЦЭП больше, чем на менее полярных фазах (в ед.):

$$\Delta I_{100^\circ}^{\text{ПФЭ-СК}} = 35,2 - 42,2 \text{ [3]},$$

$$\Delta I_{100^\circ}^{\text{ПЭГ-СК}} = 55,8 - 79,0 \text{ [3]},$$

$$\Delta I_{80^\circ}^{\text{ТЦЭП-СК}} = 72,4 - 125,4.$$

Как правило, *цис*-изомеры имеют большие на 19—23 ед. значения ΔI по сравнению с соответствующими *транс*-изомерами (рис. 4), в группе *цис*-изомеров с равным числом n наивысшими инкрементами ΔI обладают 2-изомеры. *n*-Алкены с более центральной двойной связью, чем положение 2 (т. е. 3-, 4-, 5- и 6-алкены), обладают близкими значениями ΔI как в группе *цис*-, так и *транс*-изомеров. С удлинением углеродной цепи от C_{10} до C_{13} инкременты ΔI уменьшаются: на 16—21 ед. для *цис*- и 1-алкенов и на 11—17 ед. для *транс*-алкенов.

Выводы

Из результатов данной работы вытекает, что ряд закономерностей изменения индексов удерживания и их инкрементов, установленных для *n*-алкенов на сквалане, ПФЭ и ПЭГ [3, 6], действителен и на высокополярном ТЦЭП.

На ТЦЭП величины индексов удерживания и значения температурных и структурных индексов удерживания значительно больше, чем на менее полярных жидких фазах.

Колонка с ТЦЭП полностью разделяет все пары *цис*- и *транс*-алкенов C₁₀—C₁₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ор ав А., Эйзен О. Индексы удерживания для алкенов, алкинов и цикленов на капиллярных колонках. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 1, с. 39—47.
2. Eisen, O., Orav, A., Rang, S. Identification of normal alkenes, cyclopentenes and cyclohexenes by capillary gas chromatography. — Chromatographia, 1972, v. 5, N 11, p. 229—239.
3. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of C₆—C₁₄ *n*-alkenes on polyphenylether and polyethylene glycol 4000. — Chromatographia, 1977, v. 10, N 2, p. 55—64.
4. Бигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. М., 1978, с. 34.
5. Kováts, E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Tl. 1: Retentionindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. — Helv. Chim. Acta, 1958, v. 41, N 7, p. 1915—1932.
6. Soják, L., Hrivňák, J., Majer, P., Janák, J. Capillary gas chromatography of linear alkenes on squalane. — Analyt. Chem., 1973, v. 45, N 2, p. 293—302.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/IV 1979

Anne ORAV, Kai KUNINGAS, Silvia RANG, O. EISEN

n-ALKEENIDE C₁₀—C₁₃ KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA
1,2,3-*tris*(2-TSÜANOETOKSU)PROPAANI ABIL

On esitatud *n*-alkeenide C₁₀—C₁₃ retentsiooniindeksid, temperatuuri- ja struktuuriinkrementid ning uuritud nende olenevust molekuli struktuurist 1,2,3-*tris*(2-tsüanoetoksü)propaani kapillaarkolonni abil. Tulemusi on võrreldud vähempolaarsete vedelate faaside kasutamise korral saadud tulemustega.

Anne ORAV, Kai KUNINGAS, Silvia RANG, O. EISEN

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF *n*-ALKENES
C₁₀—C₁₃ ON 1,2,3-*tris*(2-CYANOETHOXY)PROPANE

Retention indices *I* of C₁₀—C₁₃ *n*-alkenes, temperature and structural increments of *I* on 1,2,3-*tris*(2-cyanoethoxy)propane are presented and correlated with the structure of isomers. The results are compared with the data obtained previously on the less polar liquid phases.