

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.06>

УДК 547.31 . 543.544.45

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

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОВ И ЦИКЛОГЕКСЕНОВ C_8-C_{15} НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ 20М

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможностей идентификации изомеров монозамещенных циклопентеновых и циклогексеновых углеводородов и соответствующих цикланов C_8-C_{15} при помощи капиллярной газовой хроматографии на колонке с полиэтиленгликолем (ПЭГ) 20М и сопоставлении результатов с данными, полученными на термически менее стабильном ПЭГ 4000 [1-3].

Экспериментальная часть

Опыты проводились на «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (нерж. сталь, 0,25 мм × 100 м) при температуре 80—160°C через 10-градусные интервалы. Давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку 1,7—2,0 кг/см², скорость 0,2—0,3 мл/мин, распределение газовых потоков на входе в колонку 1 : 200. Эффективность колонки по 3-н-гексил-1-циклопентену при 120° составляла ~100 000 ТТ. Характеристики колонки за время экспериментальной работы (пять месяцев) не изменились. Средняя квадратичная ошибка измерений I составляла $\pm 0,5$ ед. (единиц индекса удерживания). Рассчитаны структурные инкременты H , δH , ΔI и $\delta(\Delta I)$ [3] для n -алкилцикленов и -цикланов C_8-C_{15} при 100°.

Обсуждение результатов

Зависимость индексов удерживания I от числа атомов углерода n в молекуле и от температуры. Величины I n -алкилцикленов и -цикланов на ПЭГ 20М (табл. 1) примерно на 9—16 ед. меньше чем соответствующие значения I на ПЭГ 4000 [3] из-за меньшей полярности ПЭГ 20М по сравнению с ПЭГ 4000 (константы Мак-Рейнольдса для бензола соответственно 322 и 325 ед., а для 1-бутанола — 536 и 551 ед. [4]).

Зависимости I от n выражены уравнениями:

$$I = A + Bn, \quad (1)$$

$$I = A' + B'n + C'n^2. \quad (2)$$

Различия между экспериментальными и расчетными по уравнению (1) значениями I (табл. 2) не превышают в среднем 0,04 отн. % ($\pm 0,5$ ед.), а по уравнению (2) — 0,02 отн. % ($\pm 0,3$). Видно, что уравнение (2) дает несколько лучшие результаты, однако в пределах использованной температуры (80—160°) можно употреблять и уравнение (1).

Индексы удерживания *n*-алкилциклоленов и -цикланов C₈—C₁₅

Номер пика	Углеводород	Температура, °C									
		80	90	100	110	120	130	140	150	160	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	<i>n</i> -Алкил-1-циклопентены										
1	3-пропил-	926,3	930,6	933,3	937,7	940,8					
2	1-пропил-	954,0	958,4	961,0	964,9	968,1					
3	3-бутил-	1022,9	1027,5	1031,6	1035,7	1039,1	1042,6				
4	1-бутил-	1051,9	1056,2	1060,0	1064,0	1067,5	1071,3				
5	3-пентил-	1121,1	1125,0	1128,9	1132,2	1136,0	1140,5	1143,6			
6	1-пентил-	1147,5	1151,5	1155,4	1159,5	1163,2	1166,8	1171,4			
7	3-гексил-	1220,7	1225,1	1229,1	1233,3	1237,2	1241,7	1245,5			
8	1-гексил-	1244,2	1248,2	1252,0	1255,7	1259,3	1262,9	1266,0			
9	3-гептил-			1326,9 *		1334,7 *					
10	1-гептил-			1350,6	1354,6	1358,1	1362,2	1365,6	1368,6	1372,4	
	<i>n</i> -Алкил-1-циклогексены										
11	3-пропил-	1070,8	1076,4	1082,2	1087,2	1091,8					
12	4-пропил-	1073,4	1079,4	1084,7	1089,7	1094,3					
13	1-пропил-	1075,8	1081,4	1086,4	1090,8	1094,0					
14	3-бутил-	1167,2	1172,9	1178,6	1183,8	1188,8	1194,8				
15	4-бутил-	1169,6	1175,3	1181,0	1185,9	1191,8	1196,0				
16	1-бутил-	1172,3	1177,8	1182,7	1188,0	1192,7	1196,8				
17	3-пентил-	1264,6	1270,4	1275,9	1281,6	1287,0	1292,3	1298,0			
18	1-пентил-	1265,8	1271,5	1276,8	1282,0	1287,2	1292,0	1297,0			
19	3-гексил-			1375,2	1381,0	1386,7	1392,3	1397,9	1402,8	1409,2	
20	1-гексил-			1373,0	1378,6	1384,2	1389,1	1394,6	1399,2	1404,3	
21	3-гептил-			1473,4 **	1480,3	1486,2	1492,2	1497,3	1503,2	1508,9	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
22	1-гептил-			1470,3 **	1476,8	1482,5	1488,2	1493,4	1499,1	1503,9	
23	3-октил-			1571,6 **		1585,5	1591,6	1597,7	1603,5	1609,2	
24	1-октил-			1567,2 **		1580,5	1586,3	1592,0	1598,1	1602,8	
25	3-нонил-			1670,1 **			1691,1	1697,3	1703,4	1709,1	
26	1-нонил-			1665,1 **			1685,0	1690,9	1696,9	1702,0	
	<i>n</i> -Алкилциклопентаны										
27	пропил-	890,6	894,0	898,0	903,0	907,1					
28	бутил-	988,9	993,8	996,7	1000,5	1004,5					
29	пентил-	1088,1	1092,5	1097,1	1099,1	1103,7	1108,3	1113,7			
30	гексил-	1187,5	1192,0	1196,2	1199,7	1204,4	1208,5	1112,4			
31	гептил-			1295,8 *		1302,6 *					
	<i>n</i> -Алкилциклогексаны										
32	этил-	905,5	910,1	915,0	920,0	925,2					
33	пропил-			1009,2 *		1020,3 *					
34	бутил-	1091,2	1096,7	1101,7	1107,6	1113,2	1118,1	1123,3			
35	пентил-			1201,0 *		1212,5 *					
36	гексил-	1287,6	1293,2	1298,6	1304,1	1309,4	1315,1	1320,4			

* Рассчитаны по формуле $I = A + B/n$.** Рассчитаны по формуле $I = a + b/n$.

Таблица 2

Коэффициенты A , B , A' , B' и C' уравнений (1) и (2)
для n -алкилциклоленов и -циклопанов C_8-C_{15}

Углеводород	100 °C		120 °C				
	A	B	A	B	A'	B'	C'
n -3-Алкил-1-циклопентен	145,3	98,5	151,5	99,6	216,0	84,8	0,725
n -1-Алкил-1-циклопентен	184,6	97,1	191,4	97,2	185,8	98,3	-5,71
n -3-Алкил-1-циклогексен	202,9	97,6	200,7	98,9	186,8	83,4	0,825
n -1-Алкил-1-циклогексен	228,1	95,4	220,1	97,1	129,2	92,0	0,298
n -Алкилциклопентан	101,8	99,5	113,4	99,1	247,1	92,3	0,209
n -Алкилциклогексан	146,1	95,9	155,4	96,1			

Таблица 3

Коэффициенты a , b , a' и b' уравнений (3) и (4)
для n -алкилциклоленов и n -циклопанов C_8-C_{15}

Углеводород	a	b	a'	b'
n -Алкил-1-циклопентены				
3-пропил-	1068,1	-50096	897,6	0,361
1-пропил-	1090,6	-48192	926,6	0,347
3-бутил-	1181,5	-55974	992,0	0,393
1-бутил-	1207,2	-54892	1021,3	0,385
3-пентил-	1276,3	-54988	1090,9	0,377
1-пентил-	1309,3	-57324	1116,0	0,393
3-гексил-	1391,0	-60306	1187,7	0,414
1-гексил-	1394,8	-53243	1215,3	0,365
1-гептил-	1506,6	-58279	1314,8	0,360
n -Алкил-1-циклогексены				
3-пропил-	1278,5	-73369	1028,8	0,528
4-пропил-	1278,6	-72410	1032,1	0,521
1-пропил-	1256,7	-63752	1039,8	0,458
3-бутил-	1386,7	-77623	1123,7	0,545
4-бутил-	1384,3	-75868	1127,3	0,533
1-бутил-	1371,1	-70234	1133,2	0,493
3-пентил-	1492,8	-80794	1220,4	0,554
1-пентил-	1479,5	-75587	1224,7	0,518
3-гексил-	1617,1	-90473	1319,3	0,560
1-гексил-	1597,6	-84028	1321,4	0,520
3-гептил-	1726,3	-94378	1417,8	0,569
1-гептил-	1712,4	-90348	1417,1	0,544
3-октил-	1842,2	-100980	1514,1	0,593
1-октил-	1824,7	-96072	1512,9	0,564
3-нонил-	1951,4	-104950	1613,0	0,601
1-нонил-	1931,9	-99567	1611,0	0,570
n -Алкилциклопентаны				
пропил-	1054,7	-58188	856,5	0,420
бутил-	1138,1	-52626	959,0	0,379
пентил-	1256,7	-59751	1055,1	0,411
гексил-	1358,0	-60367	1154,5	0,414
n -Алкилциклогексаны				
этил-	1098,6	-68360	865,9	0,493
бутил-	1312,7	-78455	1048,2	0,538
гексил-	1512,5	-79677	1243,9	0,546

Таблица 4

Значения $10(\delta I/\delta T)$ *n*-алкилциклоленов и -циклоленов C₈—C₁₅

Заместитель	<i>n</i> -Алкил-1-циклопентены			<i>n</i> -Алкилциклопентаны
	1-	3-	4-	
Пропил-	3,47	3,61		4,20
Бутил-	3,85	3,93		3,79
Пентил-	3,93	3,77		4,11
Гексил-	3,65	4,14		4,14
Гептил-	3,60	3,90		
	<i>n</i> -Алкил-1-циклогексены			<i>n</i> -Алкилциклогексаны
	1-	3-	4-	
Этил-				4,93
Пропил-	4,58	5,28	5,21	5,55
Бутил-	4,93	5,45	5,33	5,38
Пентил-	5,18	5,54		5,57
Гексил-	5,20	5,60		5,46
Гептил-	5,44	5,69		
Октил-	5,64	5,93		
Нонил-	5,70	6,01		

1-, 3-, 4- положение заместителя

Температурные зависимости *I* описываются уравнениями:

$$I = a + b/T, \quad (3)$$

$$I = a' + b' \cdot t, \quad (4)$$

где *t* и *T* — температура колонки соответственно в °C и K, коэффициенты которых приведены в табл. 3. Различия между экспериментальными и расчетными по этим уравнениям значениями не превышают в среднем 0,02 отн. % ($\pm 0,3$).

Величины температурных инкрементов *I*, $10(\delta I/\delta T)$ [рассчитанные по коэффициенту *b'* уравнения (4)] изученных соединений на ПЭГ 20М колеблются в пределах 3,5—6,0 ед. (табл. 4), а на ПЭГ 4000 3,2—6,2 ед. [3], т. е. мало отличаются. Изменение *I* с повышением температуры на 10° более заметно для углеводородов с шестичленным циклом (4,6—6,0 ед.) чем для соединений с пятичленным циклом (3,5—4,2 ед.). При равном *n* 3-замещенные циклены в отличие от 1-замещенных производных обладают высшими значениями $10(\delta I/\delta T)$. Такие же закономерности изменения *I* от температуры были обнаружены и на ПЭГ 4000 [3].

Структурные инкременты индексов удерживания. *n*-Алкилциклогексены и -циклогексаны обладают более высокими инкрементами *I* чем соответствующие *n*-алкилциклопентены и -циклопентаны (табл. 5, рис. 1). Удлинение *n*-алкильного заместителя приводит к уменьшению значений *H*. Спад в значениях *H* более заметен для 1-изомеров *n*-алкилциклоленов. Область значений *H* для 1- и 3-алкилциклопентенов широкая (~23—28 ед.) и эти изомеры хорошо разделяются, для 1- и 3-алкилциклогексенов она значительно уже (до 5 ед.).

Значения δH (вклад двойной связи цикла в *H*) на ПЭГ 20М мало отличаются от соответствующих значений на ПЭГ 4000 (в среднем 1,9 ед.) [3] и колеблются в пределах 31,8—81,0 ед. (табл. 5). Вклад двойной связи 1-замещенных циклопентенов в межмолекулярное взаи-

Структурные инкременты H , ΔI , δH и $\delta(\Delta I)$ для n -алкилциклопанов и -циклопанов C_8-C_{15} при $100^\circ C$

Углеводород	H				δH				ΔI				$\delta(\Delta I)$			
	Положение заместителя															
	1-	3-	4-	1-	3-	4-	1-	3-	4-	1-	3-	4-	1-	3-	4-	
n -Алкил-1-циклопанены пропил- бутил- пентил- гексил- гептил-	161,0	133,3		63,0	35,3		120,5	114,7		61,9	56,1		61,9	56,1		
	160,0	131,6		64,3	34,9		120,4	115,2		60,9	55,7		60,9	55,7		
	155,4	128,9		58,3	31,8		118,9	113,7		58,3	53,1		58,3	53,1		
	152,0	129,1		55,8	32,9		117,2	113,5		56,0	52,3		56,0	52,3		
	150,6	126,9					115,9	112,8								
n -Алкил-1-циклогексены пропил- бутил- пентил- гексил- гептил- октил- нонил-	186,4	182,2	184,7	77,2	73,0	75,5	132,9	134,5	136,1	63,5	65,1	66,7	63,5	65,1	66,7	
	182,7	178,6	181,0	81,0	77,9	79,3	132,3	133,6	134,7	67,7	69,0	70,1	67,7	69,0	70,1	
	176,2	175,9		77,2	74,9		131,7	132,2		67,7	68,2		67,7	68,2		
	173,0	175,2		74,4	76,6		129,4	131,9		67,0	69,5		67,0	69,5		
	170,3	173,4					126,8	130,7								
	167,2	171,6														
	165,1	170,1														
n -Алкилциклопентаны пропил- бутил- пентил- гексил-	98,0						58,6									
	96,7						59,5									
	97,1						60,6									
	96,2						61,2									
n -Алкилциклогексаны этил- пропил- бутил- пентил- гексил-	114,5						67,5									
	109,2						69,4									
	101,7						64,6									
	101,0						64,0									
	98,6						62,4									

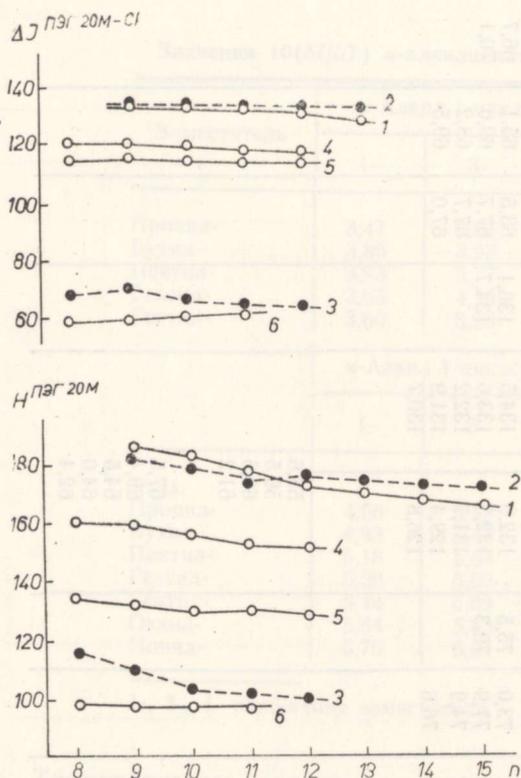


Рис. 1. Зависимость структурных индексов $H_{\text{ПЭГ 20М}}$ и $\Delta I_{\text{ПЭГ 20М-Ск}}$ 1- и 3-*n*-алкил-1-циклогексенов (1, 2) и -циклогексана (3), 1- и 3-*n*-алкил-1-циклопентенов (4, 5) и -циклопентанов (6) от числа атомов углерода n в молекуле.

модействие значительно больше (55,8—64,3 ед.) чем 3-замещенных изомеров (31,8—35,3 ед.).

Различия в значениях индексов удерживания на ПЭГ 20М и сквалане (Ск) ΔI (табл. 5) наивысшие для *n*-алкилциклогексенов и наименьшие для *n*-алкилцикланов (*n*-алкилциклогексаны и -циклопентаны обладают близкими значениями ΔI). Величины ΔI мало зависят от числа атомов углерода в заместителе (для *n*-алкилциклоленов C_8 — C_{12} спад значений $\Delta I \sim 2$ —6 ед.). 1-Алкилциклопентены проявляют более сильное специфическое взаимодействие жидкой фазы чем соответствующие 3-изомеры, значения ΔI у 1-изомеров на 3—6 ед. выше чем у 3-алкилциклопентенов C_8 — C_{12} . В ряду *n*-алкилциклогексенов значения ΔI мало зависят от положения заместителя (различия между величинами ΔI 1-, 3- и 4-изомеров *n*-алкилциклогексенов C_9 — C_{13} не превы-

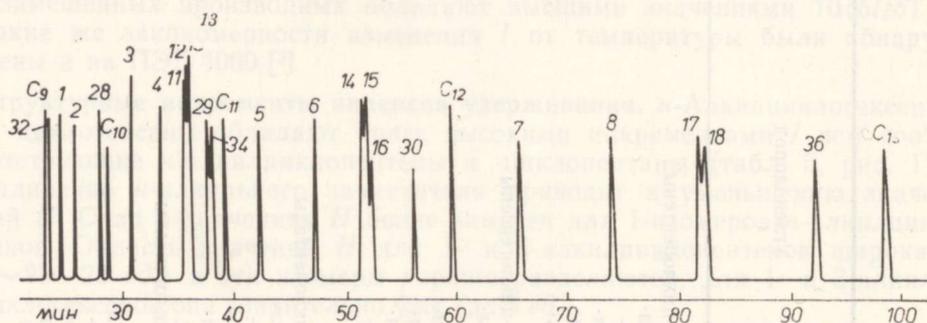


Рис. 2. Хроматограмма *n*-алкилциклогексенов и -циклогексанов, *n*-алкилциклопентенов и -циклопентанов C_8 — C_{11} и *n*-алканов C_9 — C_{13} при 80 °С. Обозначения пиков приведены в табл. 1.

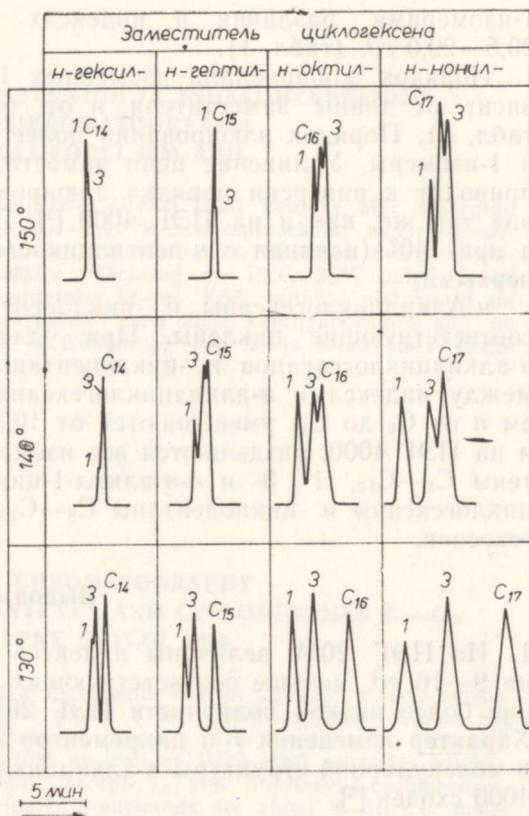


Рис. 3. Разделение 1- и 3-*n*-алкил-1-циклогексенов C_{12} — C_{15} и *n*-алканов C_{14} — C_{17} в зависимости от числа атомов углерода в заместителе и от температуры. 1, 3 — 1- и 3-изомеры *n*-алкил-1-циклогексенов.

Таблица 6

Значения dI *n*-алкил-1-циклогексенов C_8 — C_{15}

Число атомов углерода заместителя	Температура, °C				
	80	100	120	140	160
3	5,0	4,2	2,2		
4	5,1	4,1	3,9		
5	2,2	0,9	0,2	-1,0	
6		-2,2	-0,5	-3,3	-4,9
7		-3,1	-3,7	-3,9	-5,0
8		-4,4	-5,0	-5,7	-6,4
9		-5,0		-6,4	-7,1

шают 4 ед.). Наивысшими значениями ΔI обладают 4-изомеры, наименьшими — 1-изомеры.

Вклад двойной связи цикла в ΔI , значения $\delta(\Delta I)$ (табл. 5) так же, как и величины δH мало отличаются от соответствующих значений на ПЭГ 4000 [3], у циклогексенов они на 2—16 ед. выше чем у соответствующих циклопентенов.

Разделение *n*-алкилциклопентенов и -циклопентанов C_8 — C_{15} . Порядок элюирования и разделение изомеров *n*-алкилциклопентенов, -циклогексенов, -циклогексанов и -циклопентанов C_8 — C_{11} при 80° и *n*-алкилциклогексенов C_{12} — C_{15} при 130, 140 и 150° на ПЭГ 20М видны на рис. 2 и 3. В ряду *n*-алкилциклопентенов 3-изомеры элюируются неизменно перед

1-изомерами, различия в индексах удерживания (dI) составляют 20,5—29,0 ед. (табл. 1).

Порядок элюирования изомерных 1- и 3-*n*-алкилциклогексенов зависит от длины заместителя и от температуры колонки (рис. 3 и табл. 6). Порядок элюирования более низкокипящих гомологов: 3-, 4- и 1-изомеры. Удлинение цепи заместителя и повышение температуры приводит к инверсии порядка элюирования 1- и 3-*n*-алкилциклогексенов так же, как и на ПЭГ 4000 [3]. При 100° (начиная с *n*-гексил-), а при 140° (начиная с *n*-пентилциклогексенов) 1-изомеры элюируются первыми.

n-Алкилциклогексаны и -циклопентаны удерживаются слабее чем соответствующие циклены. При удлинении заместителя разделение *n*-алкилциклогексанов и -циклопентанов с равным *n* ухудшается (dI между индексами *n*-алкилциклогексана и -циклопентана с увеличением *n* от C_8 до C_{11} уменьшаются от 16,5 до 4,8 ед.). На ПЭГ 20М, как и на ПЭГ 4000, разделяются все изомерные 1- и 3-*n*-алкил-1-циклопентены C_8 — C_{12} , 1-, 3- и 4-*n*-алкил-1-циклогексены C_9 — C_{15} и *n*-алкилциклогексаны и -циклопентаны C_8 — C_{12} , кроме 1- и 3-*n*-гексил-1-циклогексенов.

Выводы

1. На ПЭГ 20М величины индексов удерживания и их инкрементов на 9—16 ед. меньше соответствующих значений на ПЭГ 4000 вследствие более низкой полярности ПЭГ 20М по сравнению с ПЭГ 4000. Характер изменения I и инкрементов I в зависимости от температуры и молекулярной структуры *n*-алкилциклопентанов и -циклопентанов на ПЭГ 20М и 4000 сходен [3].

2. Приведены коэффициенты корреляционных уравнений, позволяющие рассчитать I для высших гомологов при различных температурах с относительной погрешностью $\pm 0,05\%$ ($\pm 0,5$ ед.).

3. На ПЭГ 20М, как и на ПЭГ 4000, разделяются все изомерные 1- и 3-*n*-алкил-1-циклопентены C_8 — C_{12} , 1-, 3- и 4-*n*-алкил-1-циклогексены C_9 — C_{15} , *n*-алкилциклогексаны и -циклопентаны C_8 — C_{12} , кроме 1- и 3-гексил-1-циклогексенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орав 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., Orav, A., Kuningas, K., Eisen, O. Capillary gas chromatography of monosubstituted cyclopentenes and cyclohexenes. — Chromatographia, 1977, v. 10, N 3, p. 115—122.
4. McReynolds, W. O. Characterization of some liquid phases. — J. Chrom. Sci., 1970, v. 8, N 12, p. 685—691.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/III 1981

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

**MONOASENDATUD TSÜKLOPENTEENIDE JA TSÜKLOHEKSEENIDE
KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA
POLÜETÜLEENGLÜKOOLI 20M ABIL**

On esitatud 100 m pikkuse polüetüleenglükooli (PEG) 20M kolonni abil määratud *n*-alküülsüklaanide ja *n*-alküülsükleenide C₈—C₁₅ retentsiooniindeksid, nende temperatuuri- ja struktuuriinkremendid ning nimetatud suuruste korrelatsioon molekuli ehitusega. Uuritud ühendite retentsiooniindeksite väärtused on PEG 20M puhul 9—16 ühiku võrra väiksemad kui PEG 4000 kasutamise korral. Kõik esitatud sõltuvused on mõlema vedela faasi kasutamise puhul sarnased. PEG 20M kapillaarkolonni abil on võimalik eraldada kõik uuritud tsükleenid ja tsüklaanid, v. a. 1- ja 3-heksüül-1-tsüklohekseenid.

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

**CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY
OF MONOSUBSTITUTED CYCLOPENTENES AND CYCLOHEXENES C₈—C₁₅
ON POLYETHYLENE GLYCOL 20M**

Retention indices I, temperature and structural increments of I for C₈—C₁₅ *n*-alkyl substituted cyclenes and cyclanes on polyethylene glycol (PEG) 20M capillary column are presented and correlated with the structure of isomers. The results are compared with analogous data on PEG 4000. PEG 20M as well as PEG 4000 separates all isomers of the investigated cyclic compounds, except 1- and 3-*n*-hexyl-1-cyclohexenes. On PEG 20M the I values for the investigated compounds are about 9—16 i. u. lower than on PEG 4000. All presented relationships between gas-chromatographic quantities and molecular structure are similar in both PEG liquid phases.