

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

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ *n*-АЛКИНОВ НА 1,2,3-трис(2-ЦИАНЭТОКСИ)ПРОПАНЕ

В настоящей статье продолжено изучение разделения *n*-алкинов с использованием высокополярной жидкой фазы — 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропана (ТЦЭП). Представлены индексы удерживания I , изучены их корреляции с температурой и структурой изомеров *n*-алкинов $C_6—C_{14}$, а также проведено сравнение полученных результатов с данными [1–4], где для разделения *n*-алкинов применялись менее полярные жидкие фазы, в частности, полифениловый эфир (ПФЭ), полиэтиленгликоли (ПЭГ) 4000 и 20М и сквалан (СК).

Экспериментальная часть

Опыты проводили на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка из нержавеющей стали (100 м × 0,25 мм) была покрыта жидкой фазой динамическим методом.

Рабочие условия колонки:

давление газа-носителя (азота) на входе в колонку	— 1,7—2,2 кг/см ²
деление газовых потоков на входе в колонку	— 1 : 200
скорость газа-носителя	— 0,18—0,22 мл/мин
температура колонки	— 30—100 ± 0,2 °С
эффективность по 2-децину при 90°	— 156 000 ТТ

Характеристики колонок в течение проведения опытов (3 месяца) не изменились. Мертвый объем колонки и индексы удерживания I рассчитывались по временам удерживания *n*-алканов с помощью ЭВМ 1010В. Стандартное отклонение, определенное по не менее чем пяти измерениям при каждой температуре, составляло ±0,5 ед.

Обсуждение результатов

Разделение позиционных изомеров. Индексы удерживания I *n*-алкинов $C_6—C_{14}$ на ТЦЭП (табл. 1) заметно превышают соответствующие значения на менее полярных жидких фазах [1–4] в результате более сильного диполь-дипольного взаимодействия. *n*-Алкины с n углеродными атомами в молекуле элюируются вблизи *n*-алканов с $n+3$ и $n+4$ углеродными атомами (напр., *n*-децины при 100° выходят вблизи *n*-тетрадекана).

На рис. 1 изображены хроматограммы *n*-алкинов $C_{10}—C_{14}$ вместе с *n*-алканами $C_{13}—C_{17}$. Видно, что изомерные *n*-алкины элюируются в порядке: 7-, 6-, 5-, 4-, 3-, 1- и 2-алкины, т. е. так же, как на ПЭГ

Таблица 1

Индексы удерживания *n*-алкинов C₆—C₁₄

Углеводород	Температура, °C							
	30	40	50	60	70	80	90*	100*
1-Гексин	922,2	932,6	942,7	952,1	961,6			
2-Гексин	956,3	967,6	977,8	988,3	998,9			
3-Гексин	916,7	925,3	933,5	940,2	947,7			
1-Гептин	1010,2	1021,6	1033,5	1044,9	1055,8	1063,5	1076,2	
2-Гептин	1044,3	1056,2	1068,8	1081,3	1091,4	1101,4	1116,4	
3-Гептин	990,0	1000,1	1009,5	1018,8	1027,0	1035,2	1043,7	
1-Октин		1107,0	1120,2	1134,1	1145,7	1156,7	1169,0	1182,3
2-Октин		1140,7	1154,2	1168,7	1180,6	1192,3	1207,3	1215,5
3-Октин		1085,7	1097,1	1107,7	1116,8	1125,6	1135,5	1142,7
4-Октин		1074,1	1085,0	1095,6	1106,4	1112,5	1121,9	1131,2
1-Нонин			1206,7	1221,9	1235,0	1248,7	1262,6	1276,4
2-Нонин			1237,5	1252,5	1266,1	1280,8	1294,6	1309,3
3-Нонин			1180,8	1194,2	1205,8	1215,1	1226,4	1236,4
4-Нонин			1168,6	1181,6	1191,6	1204,6	1213,5	1222,4
1-Децин				1306,5	1321,6	1337,6	1353,8	1369,9
2-Децин				1336,8	1352,3	1369,0	1385,4	1401,3
3-Децин				1277,3	1290,0	1303,1	1316,4	1328,1
4-Децин				1264,1	1276,7	1289,4	1302,4	1313,5
5-Децин				1263,9	1276,0	1288,0	1301,3	1311,9
1-Ундецин					1406,9	1425,3	1444,1	1460,8
2-Ундецин					1435,9	1456,0	1474,0	1491,0
3-Ундецин					1375,3	1390,9	1406,4	1420,4
4-Ундецин					1361,0	1375,8	1390,2	1403,8
5-Ундецин					1358,3	1372,7	1388,6	1400,2
1-Додецин						1511,3	1532,4	1550,1
2-Додецин						1540,2	1561,5	1581,4
3-Додецин						1476,9	1495,4	1509,4
4-Додецин						1461,8	1478,8	1492,4
5-Додецин						1457,5	1474,8	1488,8
6-Додецин						1457,2	1474,1	1488,0
1-Тридецин							1619,7	1638,6
2-Тридецин							1648,1	1668,0
3-Тридецин							1583,1	1598,3
4-Тридецин							1566,6	1582,2
5-Тридецин							1561,8	1576,7
6-Тридецин							1558,5	1575,3
1-Тетрадецин							1706,8	1725,5
2-Тетрадецин							1735,0	1753,5
3-Тетрадецин							1670,7	1686,0
4-Тетрадецин							1652,8	1670,4
5-Тетрадецин							1648,2	1664,0
6-Тетрадецин								1661,8
7-Тетрадецин								1658,6

* *n*-Гептины и *n*-тетрадецины при 90° и *n*-октины при 100° рассчитаны по формуле (2).

4000 [1] и ПЭГ 20М [4]. Разделенными оказались все изомеры *n*-алкинов, кроме 4-, 5-децинов и 5-, 6-додецинов.

В табл. 2 приведены разности между индексами удерживания *dl* соседних пар *n*-алкинов при 90°. Величины $dl_{2/1}$ у *n*-алкинов C₇—C₁₄ уменьшаются на ~12 ед., а величины $dl_{1/3}$, $dl_{3/4}$ увеличиваются в то же время на ~4 ед., т. е. с удлинением углеродной цепи разделение этих изомеров улучшается (рис. 2).

Зависимость индексов удерживания от числа атомов углерода в молекуле и от температуры. Для выявления корреляций между *l* и *n* экспериментальные данные были обработаны по уравнениям

Таблица 2
 Величины dI для соседних пар *n*-алкинов C_7-C_{14} при $90^\circ C$

<i>n</i>	Положение тройной связи				
	2/1	1/3	3/4	4/5	5/6
7	40,2	32,5			
8	38,3	33,5	13,6		
9	32,0	36,2	12,9		
10	31,6	37,4	14,0	1,1	
11	30,1	37,7	16,2	1,6	
12	29,1	37,0	16,6	4,0	0,7
13	28,4	36,6	16,5	4,8	3,3
14	28,2	36,1	17,9	4,6	

Таблица 3
 Коэффициенты a' , b' и c' уравнения (2) для *n*-алкинов C_8-C_{14}

Углеводород	90°			100°		
	a'	b'	c'	a'	b'	c'
1-Алкин	391,8	101,7	-0,555	373,2	107,2	-0,761
2-Алкин	468,5	94,6	-0,298	405,4	107,8	-0,819
3-Алкин	381,7	97,1	-0,357	350,8	103,8	-0,603
4-Алкин	374,0	96,5	-0,368	379,4	96,3	-0,293
5-Алкин	423,9	88,5	-0,075	404,1	92,7	-0,193

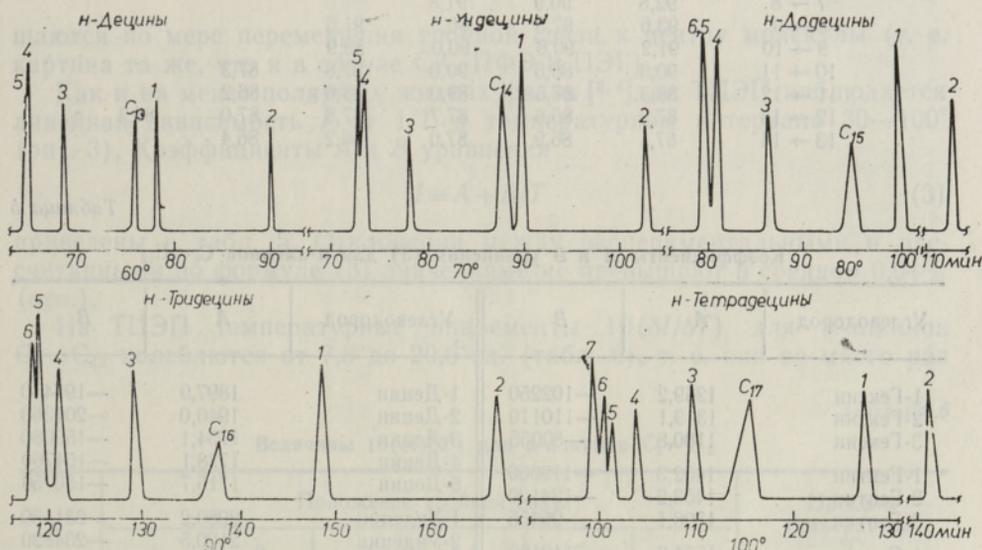


Рис. 1. Хроматограммы смесей *n*-алкинов $C_{10}-C_{14}$ и *n*-алканов $C_{13}-C_{17}$. Здесь и на рис. 2 и 3 номера у линии означают положение тройной связи в молекуле.

$$I = a + bn, \quad (1)$$

$$I = a' + b'n + c'n^2. \quad (2)$$

Сопоставление полученных значений с экспериментальными показывает,

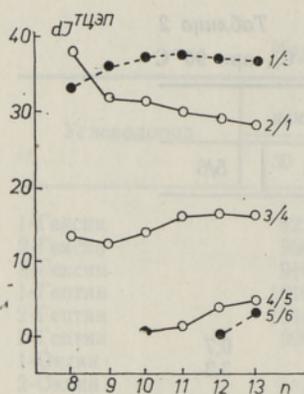


Рис. 2. Зависимость разностей между индексами удерживания dI соседних пар n -алкинов C_8-C_{13} от числа углеродных атомов n в молекуле при $90^\circ C$.

что более точным является уравнение (2). Отклонения между экспериментальными и рассчитанными по этому уравнению значениями I не превышают в среднем $0,05\%$ (отн.), а по уравнению (1) — $0,1\%$ (отн.), $> 1,0$ ед., т. е. больше, чем погрешность определения I ($0,5$ ед.). Следовательно, на высокополярной жидкой фазе ТЦЭП n -алкины обнаруживают нелинейную зависимость I от n . Коэффициенты a' , b' и c' уравнения (2), рассчитанные на ЭВМ 1010В, приведены в табл. 3.

На ТЦЭП инкременты I на CH_2 -группу (I_{CH_2}) n -алкинов C_7-C_{14} составляют $84,4-93,6$ ед. (табл. 4), что гораздо ниже, чем на менее полярных жидких фазах ($95,3-102,2$ ед. [1]). Величины I_{CH_2} умень-

Таблица 4

Величины I_{CH_2} для n -алкинов C_7-C_{14} при $90^\circ C$

n	Положение тройной связи					
	1	2	3	4	5	6
7 → 8	92,8	90,9	91,8			
8 → 9	93,6	87,3	90,9	91,6		
9 → 10	91,2	90,8	90,0	88,9		
10 → 11	90,3	88,6	90,0	87,8	87,3	
11 → 12	88,3	87,5	89,0	88,6	86,2	
12 → 13	87,3	86,6	87,7	87,8	87,0	84,4
13 → 14	87,1	86,9	87,6	86,2	86,4	

Таблица 5

Коэффициенты A и B уравнения (3) для n -алкинов C_6-C_{12}

Углеводород	A	B	Углеводород	A	B
1-Гексин	1259,2	-102250	1-Децин	1897,9	-197450
2-Гексин	1319,1	-110110	2-Децин	1940,0	-201360
3-Гексин	1180,8	-80055	3-Децин	1754,1	-159080
1-Гептин	1402,3	-119060	4-Децин	1728,1	-154760
2-Гептин	1453,2	-124120	5-Децин	1715,7	-150750
3-Гептин	1308,1	-96455	1-Ундецин	2080,2	-231130
1-Октин	1554,3	-140160	2-Ундецин	2120,5	-234820
2-Октин	1616,1	-149130	3-Ундецин	1937,9	-193110
3-Октин	1442,6	-111740	4-Ундецин	1893,7	-182850
4-Октин	1420,0	-108200	5-Ундецин	1887,0	-181420
1-Нонин	1722,0	-166770	1-Додецин	2235,9	-255790
2-Нонин	1754,2	-167150	2-Додецин	2308,9	-271470
3-Нонин	1591,0	-132400	3-Додецин	2084,4	-214350
4-Нонин	1572,3	-130350	4-Додецин	2033,5	-201770
			5-Додецин	2042,2	-206370
			6-Додецин	2032,5	-203060

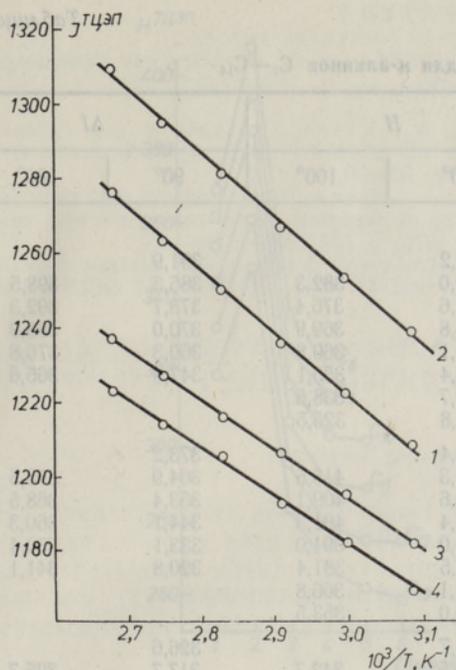


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания I *n*-нонинов от обратной температуры $1/T$.

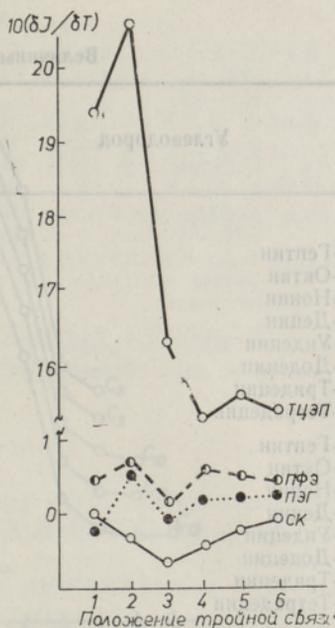


Рис. 4. Зависимости температурных инкрементов $10(\delta I/\delta T)$ *n*-додецинов от положения тройной связи в молекуле на различных жидких фазах.

шаются по мере перемещения тройной связи к центру молекулы (т. е. картина та же, что и в случае СК, ПФЭ и ПЭГ).

Как и на менее полярных жидких фазах [2, 4], на ТЦЭП наблюдается линейная зависимость I от $1/T$ в температурном интервале 30—100° (рис. 3). Коэффициенты A и B уравнения

$$I = A + B/T \quad (3)$$

приведены в табл. 5. Отклонения между экспериментальными и рассчитанными по формуле (3) значениями не превышают в среднем 0,04% (отн.).

На ТЦЭП температурные инкременты $10(\delta I/\delta T)$ для *n*-алкинов C_6 — C_{12} колеблются от 7,8 до 20,6 ед. (табл. 6), т. е. они во много раз

Таблица 6

Величины $10(\delta I/\delta T)$ для *n*-алкинов C_6 — C_{12}

n	Положение тройной связи						Пределы температуры, °C
	1	2	3	4	5	6	
6	9,9	10,7	7,8				30—70
7	11,4	11,8	8,8				30—70
8	12,4	13,3	10,0	9,6			40—90
9	13,9	14,3	11,1	10,8			50—100
10	15,9	16,1	13,0	12,4	12,0		60—100
11	18,0	18,4	15,0	14,3	14,0		70—100
12	19,4	20,6	16,3	15,3	15,7	15,4	80—100

Таблица 7

Величины H и ΔI для n -алкинов C_7-C_{14}

Углеводород	H		ΔI	
	90°	100°	90°	100°
1-Гептин	376,2		391,9	
1-Октин	369,0	382,3	385,3	398,5
1-Нонин	362,6	376,4	378,7	392,3
1-Децин	353,8	369,9	370,0	385,9
1-Ундецин	344,1	360,8	360,3	376,8
1-Додецин	332,4	350,1	347,9	365,6
1-Тридецин	319,7	338,6		
1-Тетрадецин	306,8	325,5		
2-Гептин	416,4		373,2	
2-Октин	407,3	415,5	364,9	373,5
2-Нонин	394,6	409,1	353,4	368,5
2-Децин	385,4	401,3	344,1	360,3
2-Ундецин	374,0	391,0	333,1	350,4
2-Додецин	361,5	381,4	320,8	341,1
2-Тридецин	348,1	366,8		
2-Тетрадецин	335,0	353,5		
3-Гептин	343,7		326,6	
3-Октин	335,5	342,7	317,7	325,7
3-Нонин	326,4	336,4	310,6	321,3
3-Децин	316,4	328,1	302,2	314,3
3-Ундецин	306,4	320,4	292,1	307,0
3-Додецин	295,4	309,4	282,5	297,2
3-Тридецин	283,1	297,8		
3-Тетрадецин	270,7	286,0		
4-Октин	321,9	331,2	310,6	320,5
4-Нонин	313,5	322,4	303,2	312,3
4-Децин	302,4	313,5	294,9	306,2
4-Ундецин	290,2	303,8	284,3	298,4
4-Додецин	278,8	292,4	274,5	289,6
4-Тридецин	266,6	282,2		
4-Тетрадецин	252,8	270,4		
5-Децин	301,3	311,9	292,9	303,8
5-Ундецин	288,6	300,2	283,6	295,5
5-Додецин	274,8	288,8	272,1	286,9
5-Тридецин	261,8	276,7		
5-Тетрадецин	248,2	264,0		
6-Додецин	274,1	288,0	273,8	277,8
6-Тридецин	258,5	275,3		
6-Тетрадецин		261,8		
7-Тетрадецин		258,6		

больше, чем на СК, ПФЭ и ПЭГ ($-2,1-0,8$ ед. [$^2, 4$]). Из табл. 6 видно, что значения $10(\delta I/\delta T)$ с удлинением углеродной цепи от C_6 до C_{12} увеличиваются на $1,0-2,3$ ед. на метиленовую группу. Зависимости $10(\delta I/\delta T)$ от положения тройной связи в молекуле n -алкинов на четырех жидких фазах различной полярности показаны на рис. 4. Наибольшими значениями $10(\delta I/\delta T)$ на ТЦЭП, ПЭГ и ПФЭ обладают 2-алкины (на СК 1-алкины), наименьшими — на ТЦЭП 4- и 6-алкины (на СК, ПФЭ и ПЭГ 3-алкины).

Корреляции между инкрементами I и молекулярной структурой. Структурные инкременты H ($H = I_{n\text{-алкин}} - I_{\text{неягн}}$) и ΔI ($\Delta I = I_{\text{ТЦЭП}} - I_{\text{СК}}$)

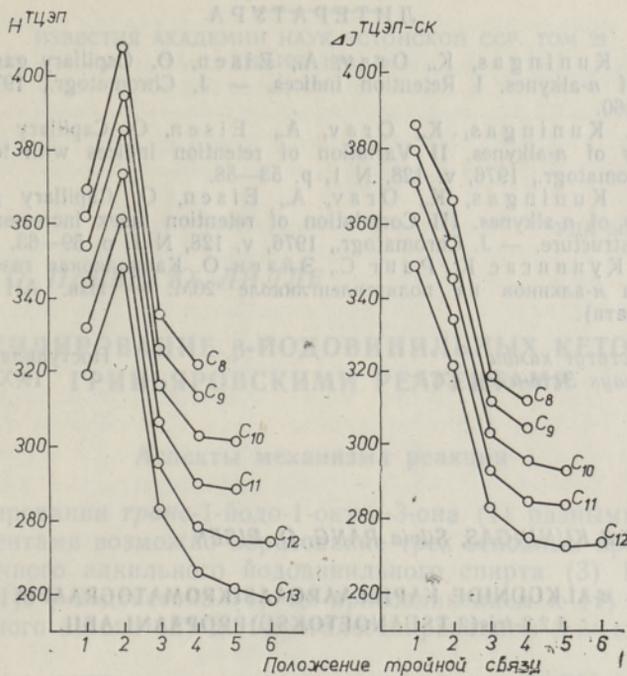


Рис. 5. Зависимости структурных инкрементов H и ΔI *n*-алкинов C_8 — C_{13} от положения тройной связи в молекуле при 90° .

n-алкинов C_7 — C_{14} при 90 и 100° приведены в табл. 7. На ТЦЭП величины структурных инкрементов значительно выше, чем на ПФЭ и ПЭГ [3, 4]: H при 90° изменяются в пределах 248,2—416,4 ед., а ΔI — в пределах 272,1—391,9 ед.

Зависимости H и ΔI от n и от положения тройной связи в молекуле изображены на рис. 5. С удлинением углеродной цепи инкременты H и ΔI уменьшаются на ТЦЭП больше, чем на ПФЭ и ПЭГ. Наибольшими величинами $H^{ТЦЭП}$ обладают 2-алкины, а $\Delta I^{ТЦЭП-СК}$ — 1-алкины, что объясняется образованием водородной связи между молекулами 1-алкина и ТЦЭП.

У 4-, 5-, 6- и 7-алкинов значения H и ΔI мало зависят от положения тройной связи.

Выводы

1. На высокополярном 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропане) величины индексов удерживания, а также их температурных и структурных инкрементов значительно превышают соответствующие значения для *n*-алкинов C_6 — C_{14} , разделенных на сквалане, полифениловом эфире и полиэтиленгликолях [1-4].

2. Зависимости между индексами удерживания и числом углеродных атомов в молекуле нелинейны и более точно описываются уравнением (2). 100-метровая капиллярная колонка с ТЦЭП разделяет все изомеры *n*-алкинов C_6 — C_{14} , кроме 4-, 5-децинов и 5-, 6-додецинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of *n*-alkynes. I Retention indices. — J. Chromatogr., 1976, v. 119, p. 451—460.
2. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of *n*-alkynes. II Variation of retention indices with temperature. — J. Chromatogr., 1976, v. 128, N 1, p. 53—58.
3. Rang, S., Kuningas, K., Orav, A., Eisen, O. Capillary gas chromatography of *n*-alkynes. III Correlation of retention index increments with molecular structure. — J. Chromatogr., 1976, v. 128, N 1, p. 59—63.
4. Orav, A., Kuningas, K., Rang, S., Eizen, O. Капиллярная газовая хроматография *n*-алкинов на полиэтиленгликоле 20М. — Изв. АН ЭССР, Хим., (в печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XI 1979

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

***n*-ALKÜÜNIDE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA
1,2,3-tris(2-TSÜANOETOKSÜ)PROPAANI ABIL**

On esitatud 100 m pikkuse 1,2,3-tris(2-tsüanoetoksü)propaani (TTEP) kolonni abil määratud *n*-alküünide C₆—C₁₄ retentsiooniindeksid, nende temperatuuri- ja struktuuriinkrementid ning nimetatud suuruste korrelatsioon molekuli ehitusega. Määratud suurused ületavad tunduvalt vastavad väärtused vähempolaarsete vedelate faaside kasutamise korral. Erinevalt viimastest pole TTEP puhul retentsiooniindeksi ja süsinikuaatomite arvu vaheline sõltuvus kirjeldatav lineaarse võrrandiga, vaid võrrandiga $I = a' + b'n + c'n^2$. TTEP kolonni abil on võimalik eraldada kõik *n*-alküünide C₆—C₁₄ isomeerid, välja arvatud 4- ja 5-detsüünid ning 5- ja 6-dodetsüünid.

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

**CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF *n*-ALKYNES
ON 1, 2, 3-tris(2-CYANOETHOXY)PROPANE**

Retention indices *I*, temperature and structural increments of *I* for C₆—C₁₄ *n*-alkynes on 1, 2, 3-tris(2-cyanoethoxy)propane (TCEP) capillary column are presented and correlated with the structure of isomers. The values of these characteristics exceed markedly the corresponding values on the less polar liquid phases, including polyethylene glycols. On the highly polar TCEP dependences between retention indices and the number of carbon atoms are expressed by the nonlinear equation (2). On TCEP all isomers of *n*-alkynes can be separated except 4-, 5-decynes and 5-, 6-dodecynes.