

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

КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ *n*-АЛКИНОВ НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ 20М

В [1-3] нами было установлено, что полиэтиленгликоль (ПЭГ) 4000 селективно разделяет изомеры *n*-алкинов. Целью настоящей работы является исследование возможности разделения и идентификации *n*-алкинов с помощью высшего гомолога ПЭГ 4000 — термически более стабильного ПЭГ 20М.

Экспериментальная часть

Работу проводили на хроматографе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка из нержавеющей стали (100 м × 0,25 мм) была покрыта жидкой фазой динамическим методом. Эффективность колонки по 2-децину при 130 °С составляла ~160 000 ТТ.

Рабочие условия колонки:

давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку	— 1,8—2,4 кг/см ²
деление газовых потоков на входе в колонку	— ~1:200
скорость газа-носителя	— 0,2—0,3 мл/мин
температура колонки	— 80—160±0,2°

Опыты проводили в течение пяти месяцев. Характеристики колонки за это время не изменились.

Методика расчета мертвого объема колонки и индексов удерживания *I* описаны в [4]. Воспроизводимость измерений, рассчитанная как стандартное отклонение по пяти (не менее) измерениям при каждой температуре, составляла ±0,3 ед. (единиц индекса удерживания). В табл. 1 приведены индексы удерживания *I* *n*-алкинов C₆—C₁₄ на ПЭГ 20М.

Обсуждение результатов

Разделение изомеров. Индексы удерживания *I* *n*-алкинов на ПЭГ 20М на 3—6 ед. меньше, чем на ПЭГ 4000 [1].

Порядок элюирования и разделение *n*-алкинов C₁₀—C₁₄ показаны на рис. 1, откуда видно, что на ПЭГ 20М изомерные *n*-алкины элюируются в таком же порядке, как и на ПЭГ 4000: 7-, 6-, 5-, 4-, 3-, 1- и 2-алкины. Разделенными оказались все изомеры *n*-алкинов, кроме 4- и 5-децинов и 5- и 6-додецинов. Такая же степень разделения была получена и на высокополярном 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропане) [4].

В табл. 2 приведены разности между индексами удерживания *dl* соседних пар *n*-алкинов при 110°. Зависимость *dl* от числа углеродных атомов в молекуле *n* иллюстрируют графики на рис. 2. Величины *dl*_{2/1} уменьшаются, а у других пар *n*-алкинов увеличиваются в среднем на 1,0 ед. на СН₂-группу, т. е. также, как на ПЭГ 4000, разделение *n*-алки-

Таблица 1

Величины *I* для *n*-алкинов C₆—C₁₄

Углеводород	Температура, °C								
	80	90	100	110*	120	130	140	150	160
1-Гексин	830,0	827,4	825,8	823,7					
2-Гексин	859,6	859,4	859,0	858,8					
3-Гексин	824,1	823,5	822,3	821,6					
1-Гептин	930,4	928,9	927,5	926,9					
2-Гептин	960,4	960,3	960,3	960,8					
3-Гептин	910,3	909,5	908,2	907,0					
1-Октин	1030,0	1028,5	1027,9	1027,1	1025,8				
2-Октин	1060,0	1059,5	1060,0	1060,4	1060,1				
3-Октин	1008,6	1008,1	1007,6	1006,9	1006,6				
4-Октин	966,0	995,9	994,9	994,5	994,2				
1-Нонин	1130,1	1128,9	1128,5	1127,8	1126,8	1126,5			
2-Нонин	1157,0	1157,3	1158,3	1158,3	1158,5	1159,5			
3-Нонин	1105,8	1105,5	1105,2	1104,9	1104,9	1104,1			
4-Нонин	1091,9	1091,8	1091,7	1091,6	1091,8	1091,1			
1-Децин	1228,8	1228,6	1228,3	1227,9	1227,4	1227,3	1226,8		
2-Децин	1255,6	1256,7	1257,5	1258,4	1259,1	1259,9	1259,8		
3-Децин	1202,6	1202,7	1202,9	1202,9	1202,7	1202,6	1202,5		
4-Децин	1187,0	1187,1	1187,6	1187,8	1187,6	1187,8	1187,8		
5-Децин	1185,5	1185,8	1186,4	1186,5	1186,5	1186,7	1186,9		
1-Ундецин			1328,1	1328,1	1327,8	1327,5	1327,2	1326,8	1326,3
2-Ундецин			1356,8	1357,9	1358,6	1358,6	1360,0	1360,9	1361,4
3-Ундецин			1301,7	1302,0	1301,6	1301,1	1300,8	1300,2	1299,9
4-Ундецин			1284,2	1284,7	1284,9	1285,0	1285,3	1285,8	1285,5
5-Ундецин			1280,7	1281,6	1281,2	1281,4	1281,7	1281,5	1282,4
1-Додецин			1428,1	1428,1	1427,9	1427,7	1427,3	1427,2	1427,2
2-Додецин			1456,7	1457,5	1458,5	1459,9	1460,1	1460,9	1461,1
3-Додецин			1400,5	1400,4	1400,9	1401,2	1401,3	1401,2	1401,2
4-Додецин			1381,5	1382,1	1382,7	1383,2	1383,4	1383,7	1384,1
5-Додецин			1377,3	1378,2	1378,6	1378,9	1379,0	1379,6	1380,0
6-Додецин			1375,4	1376,4	1377,1	1377,7	1378,2	1378,8	1379,3
1-Тридецин				1528,1	1528,1	1527,9	1527,5	1527,6	1527,7
2-Тридецин				1557,5	1558,7	1559,3	1560,1	1561,2	1562,1
3-Тридецин				1499,5	1500,0	1500,1	1500,6	1501,1	1501,0
4-Тридецин				1480,5	1481,1	1481,5	1481,6	1482,4	1482,7
5-Тридецин				1475,1	1475,5	1476,4	1476,8	1476,7	1477,5
6-Тридецин				1471,7	1472,6	1473,3	1474,0	1474,8	1475,5
1-Тетрадецин				1628,3	1628,6	1628,1	1627,4	1628,1	1628,3
2-Тетрадецин				1657,9	1659,1	1659,6	1660,2	1661,6	1662,4
3-Тетрадецин				1599,5	1599,9	1600,0	1600,2	1600,7	1600,7
4-Тетрадецин				1579,4	1580,1	1580,9	1580,9	1582,0	1582,2
5-Тетрадецин				1573,1	1573,9	1574,5	1575,6	1575,7	1576,5
6-Тетрадецин				1568,5	1569,2	1570,4	1570,6	1571,8	1572,0
7-Тетрадецин				1567,3	1568,3	1568,6	1569,5	1570,0	1570,8

* Индексы удерживания *n*-гексинов, *n*-тридецинов и *n*-тетрадецинов при 110 °C рассчитаны по формуле $I=A+B/T$.

нов с внутренней тройной связью улучшается с удлинением углеродной цепи. С повышением же температуры разделение этих изомеров *n*-алкинов ухудшается.

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

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

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

Коэффициенты a , b , a' , b' , c' , рассчитанные методом наименьших квадратов на ЭВМ 1010В, приведены в табл. 3 и 4 соответственно.

Расхождения экспериментально измеренных значений I с рассчитанными по уравнениям (1) и (2) составляют в среднем 0,05% (отн.) и 0,03% (отн.) соответственно, т. е. более точным является уравнение (2). Однако, учитывая незначительность расхождений, для практических расчетов целесообразнее пользоваться формулой (1) как более простой.

Инкременты I на CH_2 -группу (I_{CH_2}) n -алкинов C_6 — C_{14} на ПЭГ 20М (табл. 5) не отличаются от соответствующих значений, полученных на ПЭГ 4000, и изменяются по тем же закономерностям [1].

Таблица 2

Величины dI для соседних пар n -алкинов C_6 — C_{14} при 110 °С

n	Положение тройной связи в молекуле					
	2/1	1/3	3/4	4/5	5/6	6/7
6	35,1	2,1				
7	33,9	19,9				
8	33,3	20,2	12,4			
9	30,5	22,9	13,3			
10	30,5	25,0	15,1	1,3		
11	29,8	26,1	17,3	3,1		
12	29,4	27,7	18,3	3,9	1,8	
13	29,4	28,6	19,0	5,4	3,4	
14	29,6	28,8	20,1	6,3	4,6	1,2

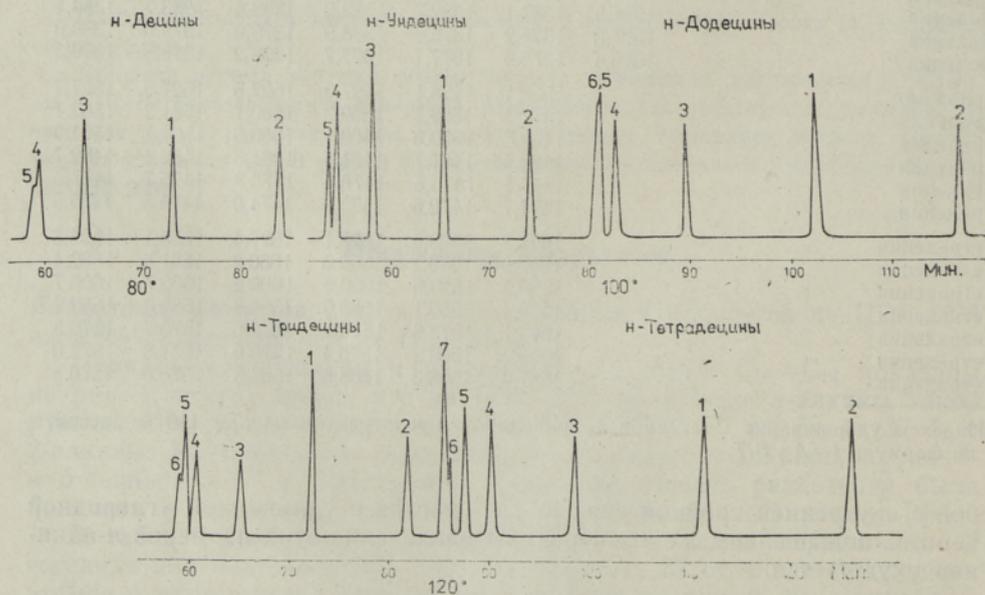


Рис. 1. Хроматограммы n -алкинов C_{10} — C_{14} . Номера у пиков обозначают положение тройной связи в молекуле.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (1) для *n*-алкинов C₆—C₁₄

Углеводород	100 °C		110 °C		120 °C	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1-Алкины	225,0	100,3	225,2	100,3	223,0	100,4
2-Алкины	263,6	99,4	265,4	99,3	260,2	99,9
3-Алкины	233,6	97,0	217,5	98,6	214,8	98,9
4-Алкины	222,3	96,6	219,3	96,8	213,0	97,6
5-Алкины	231,5	95,4	227,8	95,8	216,2	96,9
6-Алкины					224,3	96,1

Таблица 4

Коэффициенты уравнения (2) для *n*-алкинов C₆—C₁₄

Углеводород	100 °C			110 °C			120 °C		
	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>
1-Алкины	213,0	103,1	-0,156	220,5	101,3	-0,054	215,4	101,7	-0,061
2-Алкины	257,4	100,9	-0,081	275,4	97,1	0,114	272,5	97,6	0,105
3-Алкины	290,2	83,8	0,73	212,7	99,6	-0,055	236,1	94,9	0,182
4-Алкины	234,2	94,1	0,12	228,9	95,0	0,093	242,3	92,1	0,250
5-Алкины							286,2	85,1	0,493

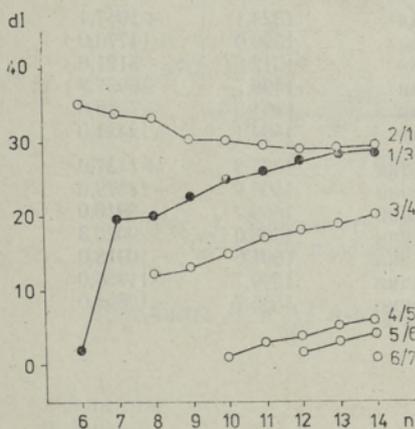


Рис. 2. Зависимость разностей между индексами удерживания *dl* соседних пар *n*-алкинов C₆—C₁₄ от числа углеродных атомов *n* в молекуле при 110 °C. Здесь и на рис. 3, 4 номера у линий обозначают положение тройной связи в молекуле.

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

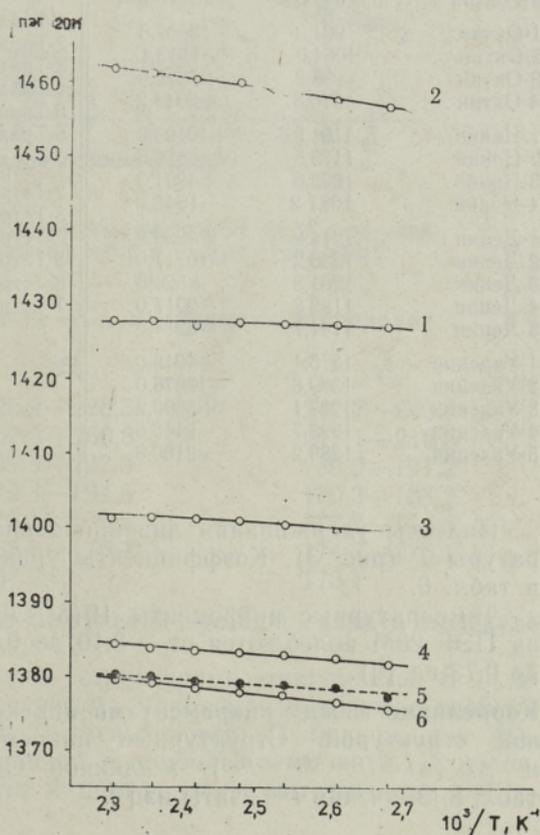


Таблица 5

Величины $I_{C_{H_2}}$ для *n*-алкинов C_6-C_{14} при 110 °С

<i>n</i>	Положение тройной связи в молекуле					
	1	2	3	4	5	6
6 → 7	103,2	102,0	85,4			
7 → 8	100,2	99,6	99,9			
8 → 9	100,7	97,9	98,0	97,1		
9 → 10	100,1	100,1	98,0	96,2		
10 → 11	100,2	99,5	99,1	96,9	95,1	
11 → 12	100,0	99,6	98,4	97,4	96,6	
12 → 13	100,0	100,0	99,1	98,4	96,9	95,3
13 → 14	100,2	100,4	100,0	98,9	98,0	97,8

Таблица 6

Коэффициенты уравнения $I=A+B/T$ [°] для *n*-алкинов C_6-C_{14}

Углеводород	A	B	Углеводород	A	B
1-Гексин	751,3	+27726,0	1-Додецин	1420,3	+2942,3
2-Гексин	848,5	+3940,2	2-Додецин	1492,5	-13381,0
3-Гексин	790,7	+11820,0	3-Додецин	1406,9	-2405,7
1-Гептин	884,5	+16160,0	4-Додецин	1399,8	-6794,6
2-Гептин	964,7	-1579,1	5-Додецин	1395,0	-6548,0
3-Гептин	867,6	+15118,0	6-Додецин	1402,9	-10200,0
1-Октин	991,3	+13607,0	1-Тридецин	1523,1	+1917,4
2-Октин	1064,0	-1513,1	2-Тридецин	1596,0	-14770,0
3-Октин	988,2	+7222,5	3-Тридецин	1512,9	-5121,6
4-Октин	976,5	+6944,2	4-Тридецин	1498,7	-6957,8
1-Нонин	1101,0	+10193,0	5-Тридецин	1494,3	-7349,6
2-Нонин	1175,5	-6576,6	6-Тридецин	1504,1	-12421,0
3-Нонин	1093,6	+4291,3	1-Тетрадецин	1625,3	+1137,0
4-Нонин	1087,2	-1642,0	2-Тетрадецин	1695,9	-14579,0
1-Децин	1214,9	+4936,9	3-Тетрадецин	1609,7	-3910,0
2-Децин	1286,2	-10717,0	4-Тетрадецин	1603,0	-9025,3
3-Децин	1201,8	+324,6	5-Тетрадецин	1601,6	-10918,0
4-Децин	1192,8	-2017,0	6-Тетрадецин	1599,7	-11956,0
5-Децин	1194,7	-3214,0	7-Тетрадецин	1595,7	-10868,0
1-Ундецин	1315,1	+4918,0			
2-Ундецин	1389,8	-12276,0			
3-Ундецин	1287,1	+5600,2			
4-Ундецин	1298,7	-5440,6			
5-Ундецин	1289,2	-3100,8			

Индексы удерживания линейно зависят также от обратной температуры T (рис. 3). Коэффициенты уравнения $I=A+B/T$ [°] приведены в табл. 6.

Температурные инкременты $10(\delta I/\delta T)$ *n*-алкинов C_6-C_{14} (табл. 7) на ПЭГ 20М колеблются от -2,10 до 0,87 ед. (на ПЭГ 4000 от -1,93 до 0,73 ед. [°]).

Корреляции между инкрементами индексов удерживания и молекулярной структурой. Структурные инкременты H ($H=I_{n-алкин}-I_{n-алкан}$) и ΔI ($\Delta I=I_{ПЭГ\ 20М}-I_{СК}$) *n*-алкинов C_6-C_{14} при 110° приведены в табл. 8. Значения $I_{СК}$ взяты из [1].

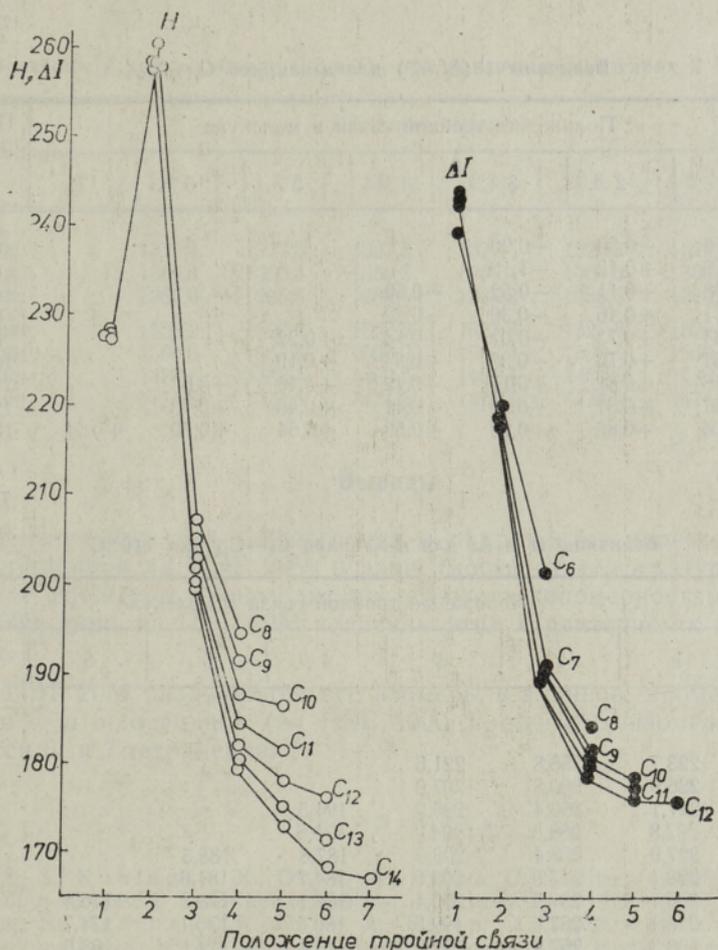


Рис. 4. Зависимость структурных инкрементов H и ΔI *n*-алкинов C_6 — C_{14} от положения тройной связи в молекуле при 110°C .

Величины H и ΔI *n*-алкинов C_7 — C_{14} изменяются в пределах:

	H	ΔI
1-Алкины	226,9—228,3	242,7—243,9
2-Алкины	257,5—260,8	217,1—218,8
3-Алкины	199,5—207,0	189,0—191,2
4-Алкины	179,4—194,5	180,3—184,2
5-Алкины	173,1—186,5	177,3—178,5
6-Алкины	168,5—176,4	174,7—176,1
7-Алкин	167,3	175,1

Зависимости H и ΔI от n и положения тройной связи в молекуле при 110° изображены на рис. 4.

С удлинением углеродной цепи структурные инкременты H и ΔI у 1-, 2- и 3-алкинов изменяются весьма мало, а у изомеров с тройной связью в положениях 4, 5, 6 и 7 уменьшаются (H больше, чем ΔI). Наибольшие величины H у 2-алкинов, а наибольшие ΔI — у 1-алкинов. С передвижением тройной связи к центру молекулы значения струк-

Таблица 7

Величины $10(\delta I/\delta T)$ для *n*-алкинов C_6-C_{14}

<i>n</i>	Положение тройной связи в молекуле							Пределы температуры, °C
	1	2	3	4	5	6	7	
6	-2,10	-0,30	-0,90					80—100
7	-1,19	+0,12	-1,12					80—110
8	-0,98	+0,11	-0,52	-0,50				80—120
9	-0,71	+0,46	-0,30	-0,12				80—130
10	-0,34	+0,73	-0,02	+0,14	+0,22			80—140
11	-0,31	+0,76	-0,35	+0,34	+0,19			100—160
12	-0,18	+0,82	+0,15	+0,42	+0,40	+0,63		100—160
13	-0,11	+0,87	+0,30	+0,41	+0,43	+0,73		120—160
14	-0,06	+0,86	+0,23	+0,53	+0,64	+0,70	+0,64	120—160

Таблица 8

Величины *H* и ΔI для *n*-алкинов C_6-C_{14} при 110 °C

<i>n</i>	Положение тройной связи в молекуле						
	1	2	3	4	5	6	7
<i>H</i>							
6	223,7	258,8	221,6				
7	226,9	260,8	207,0				
8	227,1	260,4	206,9	194,5			
9	227,8	258,3	204,9	191,6			
10	227,9	258,4	202,9	187,8	186,5		
11	228,1	257,9	202,0	184,7	181,6		
12	228,1	257,5	200,4	182,1	178,2	176,4	
13	228,1	257,5	199,5	180,5	175,1	171,7	
14	228,3	257,9	199,5	179,4	173,1	168,5	167,3
ΔI							
6	239,8	220,4	201,7				
7	242,7	218,8	191,2				
8	243,4	219,0	190,6	184,2			
9	243,7	217,7	190,2	181,9			
10	243,7	217,6	189,6	181,0	178,5		
11	243,9	217,8	189,6	170,9	177,3		
12	243,7	217,7	189,0	178,8	176,5	176,1	
13	243,7	217,1	189,7	179,4	176,7	174,7	
14	243,9	217,5	191,0	180,3	177,3	175,3	175,1

турных инкрементов уменьшаются (*H* больше, чем ΔI). *n*-Алкины с тройной связью в положениях 5, 6 и 7 имеют близкие значения *H* и ΔI .

Зависимость индексов удерживания от давления газа-носителя. Давление гелия на входе в колонку изменялось в пределах 1,4—3,0 кг/см². Результаты исследования для некоторых *n*-ундецинов и *n*-тридецинов при 140° приведены в табл. 9. Видно, что с ростом давления величины *I* (средние значения пяти измерений) уменьшаются весьма незначительно — в среднем на 0,2 ед. на 1,0 кг/см², что не превышает средней погрешности определения индексов (~0,3 ед.).

Таблица 9

Величины *I* для *n*-алкинов C₁₁ и C₁₃ при различных давлениях и 140 °C

Углеводород	Давление, кг/см ²						$\delta I/\delta P$
	1,4	1,7	2,0	2,3	2,6	3,0	
1-Ундецин	1327,4	1327,6	1327,5	1327,5	1326,8	1326,9	-0,35
2-Ундецин	1360,4	1360,4	1360,5	1360,4	1360,0	1360,0	-0,27
4-Ундецин	1285,6	1285,6	1285,6	1285,2	1285,5	1285,9	+0,13
1-Тридецин	1528,2	1528,2	1528,2	1527,8	1527,8	1528,1	-0,12
2-Тридецин	1560,8	1560,6	1560,9	1560,5	1560,5	1560,6	-0,15
4-Тридецин	1482,6	1482,4	1482,5	1482,4	1481,9	1482,6	-0,12
6-Тридецин	1474,8	1474,6	1474,5	1474,5	1474,2	1474,4	-0,27

Выводы

1. Изменение индексов удерживания и инкрементов индексов удерживания *n*-алкинов на ПЭГ 20М в зависимости от температуры и молекулярной структуры происходит по тем же закономерностям, что и на ПЭГ 4000, лишь на ПЭГ 20М величины этих характеристик на 3—6 ед. меньше.
2. На ПЭГ 20М разделяются все изомеры *n*-алкинов, кроме 4- и 5-децинов и 5- и 6-додецинов (на ПЭГ 4000, кроме этих изомеров, не разделяются 6- и 7-тетрадецины).

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. Орав А., Кунингас К., Ранг С., Эйзен О. Капиллярная газовая хроматография *n*-алкинов на 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропане. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 177—184.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XI 1979

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

***n*-ALKÜÜNIDE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA
POLÜETÜLEENGLÜKOOLIL 20M**

On esitatud 100 m pikkuse polüetüleenglükooli 20M kolonni abil määratud *n*-alküünide C₆—C₁₄ retentsiooniindeksid, nende temperatuuri- ja struktuuriinkremendid ning nimetatud suuruste korrelatsioon molekuli ehitusega. Tulemusi on võrreldud polüetüleenglükoolil 4000 saadud analoogiliste andmetega. PEG 20M kolonniga on lahutatud kõik *n*-alküünide C₆—C₁₄ isomeerid, välja arvatud 4- ja 5-detsüün ning 5- ja 6-dodetsüün.

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

CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF *n*-ALKYNES
ON POLYETHYLENE GLYCOL 20M

Retention indices *I*, temperature and structural increments of *I* for C₆—C₁₄ *n*-alkynes 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. On PEG 20M all isomers of *n*-alkynes are separated, except 4- and 5-decynes and 5- and 6-dodecynes.