

Р. КРАСНОЩЕКОВА, И. КЛЕСМЕНТ

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ОЛЕФИНОВЫХ СВЯЗЕЙ В КЕТОНАХ

Смолы, получаемые при сухой перегонке горючих ископаемых, состоят из углеводов и различных гетеросоединений — кислородных, азотистых, сернистых. Их углеводородная часть содержит до 40% ненасыщенных соединений. Вполне вероятно, что олефиновые связи имеются и в гетеросоединениях. Наличие олефиновых структур возможно также в некоторых синтетических продуктах.

Известно, что олефиновые связи в углеводородах можно определить гидрированием их в микрореакторе до газохроматографического анализа [1, 2]. Известно также, что некоторые исследователи с помощью микрореакторного гидрирования удаляли гетероатомы из соединений, превращая последние в углеводороды. Очевидно, для установления ненасыщенных связей в кислородных соединениях необходимо разработать такие условия катализа, при которых насыщались бы олефиновые связи, а гетероатомы оставались нетронутыми. В этом направлении уже проведено несколько работ [1-4].

Используя схему микрореактор—хроматографическая колонка, авторы работы [1] проводили анализ сложных эфиров жирных кислот глицеридовых масел. В качестве катализаторов они применяли никель, платину и палладий. Длина слоя катализатора составляла 43 мм; температура гидрогенизации 200°C.

В работе [2] Бероза и Сармиенто применяли мгновенную гидрогенизацию для исследования непредельных сложных эфиров, спиртов, простых эфиров и других типов соединений. Длина слоя катализатора составляла 6 мм; температура катализа 200°. Попутно определялись факторы разделения — отношение времен выхода ненасыщенных и насыщенных соединений. Как видно, указанные исследователи использовали те же катализаторы, что и для отщепления гетероатомов [3]. Однако условия проведения катализа были различными: количество катализатора в работе [2] было меньше и температура катализа — ниже. Так как олефиновые связи гидрируются значительно легче, то гетероатом в данных условиях не отщеплялся.

Применяя схему микрореактор—колонка, Ю. Осокин и др. [4] использовали различные методы гидрирования и превращения насыщенных и ненасыщенных низкомолекулярных (C₆) альдегидов и кетонов. Эффективным катализатором при гидрировании ненасыщенных карбонильных соединений в насыщенные оказался палладий на асбесте (20% от веса носителя). Длина слоя катализатора была 15,5 см; температура катализа 100°.

При изучении каталитических превращений кислородных соединений в углеводороды [5] установлено, что полнота превращения соединений зависит не только от количества катализатора и температуры, но и от

свойств самого катализатора, в основном от свойств носителя. Многие носители пассивируют катализатор, что позволяет даже при высоких температурах катализатор сохранять кислород в гетеромолекуле. Реакцию в условиях газохроматографического режима желательно проводить при высоких температурах, так как в этом случае соединения, особенно высокомолекулярные, заметно не адсорбируются на катализаторе.

Поведение олефиновых связей на таких катализаторах в работе [5] не изучалось.

Авторы настоящей работы поставили своей целью изучить возможности каталитического гидрирования на малоактивных катализаторах олефиновых связей, сохранив при этом в молекуле кислород функциональной группы. Использовались катализаторы, приведенные в табл. 1. Для приготовления катализаторов соответствующие соли растворяли в воде, к раствору добавляли несколько капель уксусной кислоты и упаривали с носителем при постоянном помешивании. Количество катализатора, заполнявшего микрореактор, составляло ~ 1 мл.

Для анализа использовался двухколоночный хроматограф УХ-1 с хроматографической колонкой длиной 6 м, внутренним диаметром 4 мм.

Исследовалась искусственная смесь, состоящая из диэтилового эфира, *n*-деценов, аллилового спирта, бутанола, аллилацетона, бутилэтилкетона. Гидрирование смеси проводилось в интервале температур 100—350°. При этом использовались все катализаторы, приведенные в табл. 1. Известно, что адсорбционные свойства указанных в таблице носителей низки и поэтому соединения (в особенности, низкомолекулярные) адсорбируются на них слабо. Это хорошо иллюстрируется хроматограммой катализата (рис. 1). Как видно из хроматограммы, гидрирование ненасыщенных кислородных соединений проходит полностью уже при 150°. В случае платинового и палладиевого катализаторов данные соединения при 300° не подвергаются гидрогенолизу и кислород функциональных групп не отщепляется.

Этими опытами доказана возможность гидрирования олефиновых связей при достаточно высоких температурах (300°), без отрыва кисло-

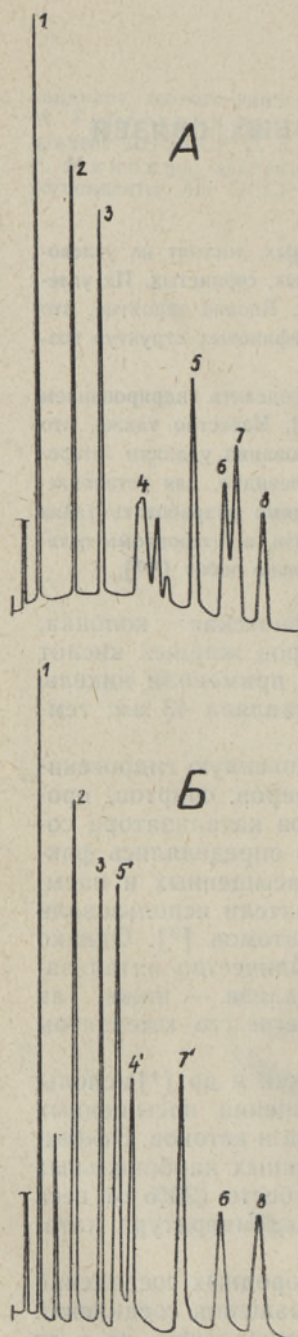


Рис. 1. Хроматограммы, полученные в опытах с искусственной смесью:

А — исходная хроматограмма, Б — хроматограмма катализата при 150°. Компоненты: 1 — диэтиловый эфир; 2 — этилацетат; 3 — диизопропиловый эфир; 4 — децены; 5 — аллиловый спирт; 6 — бутанол; 7 — аллилацетон; 8 — бутилэтилкетон. 4' — из деценов; 5' — пропиловый спирт; 7' — из аллилацетона. Колонка длиной 6 м; 20% полиэтиленгликоля на силицеле-22; температура 125°; расход водорода 50 мл/мин; катализатор 10% Pd/хромосорб W.

Таблица 1

Катализаторы, использованные при анализе

Металл	Носитель	Процент металла	Размер носителя, мм	Объемный вес носителя, г/см ³	Содержание металла, мг/см ³
Палладий	Хромосорб W	10,0	0,32—0,25	0,24	24,0
Платина	Пористое стекло	1,3	0,11—0,08	1,30	16,9
Никель	Хромосорб W	2,0	0,32—0,25	0,24	5,0

рода от функциональных групп.

Гидрогенолиз при 300° наблюдался только в опытах с никелевым катализатором.

Полученные результаты были использованы для установления олефиновых связей в соединениях кислородсодержащих фракций, выделенных из подсмольных вод туннельных печей [6]. Эти фракции исследовались на платиновом катализаторе (1,3% Pt на пористом стекле) при температуре 300°. Результаты гидрирования приведены на рис. 2, а их математическая интерпретация дана в табл. 2.

Хроматограммы исходных фракций и соответствующих катализатов, как это видно из рис. 2, значительно отличаются. Заметно исчезновение (полное или частичное) некоторых пиков с исходных хроматограмм и появление новых пиков (или увеличение старых) на хроматограммах катализата.

Большая часть полученных гидрированием соединений идентифицирована (табл. 2). Отсутствие широкого выбора эталонных веществ — ненасыщенных кетонов затрудняло их идентификацию.

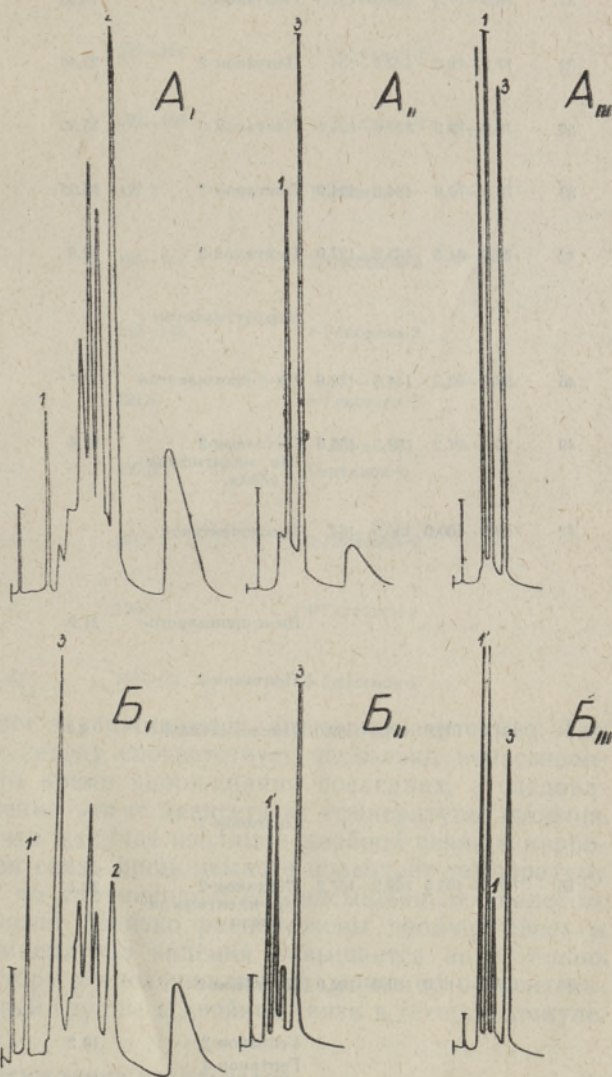




Рис. 2. Хроматограммы, полученные в опытах с кислородсодержащими фракциями:

A_I, A_{II}, A_{III} — исходные хроматограммы фракций № 58, 42, 35; B_I, B_{II}, B_{III} — хроматограммы катализата фракций № 58, 42, 35. Идентифицированные компоненты: 1 — пентанон-2; 2 — гептанон-2; 3 — этилбутилкетон. Колонка длиной 6 м; 20% полиэтиленгликоля на хромосорбе W; температура 150°; расход водорода 90 мл/мин; катализатор — 1,3% Pt/пористое стекло; температура катализа 300°.

Таблица 2

Результаты гидрирования кислородсодержащих фракций

№ фракции	Температура кипения фракций, °С		Основные представители насыщенных кетонов	Процент ненасыщенных кетонов	Факторы разделения	Структура ненасыщенных кетонов
	Вакуум 150 мм рт. ст.	Атмосферное давление				
32	76,0—77,3	128,0—129,5	Пентанон-2	14,65	2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
33	77,3—78,0	129,5—134	Пентанон-2	25,40	2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
35	78,0—79,0	134,0—134,9	Пентанон-2	35,30	2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
39	78,5—79,0	134,5—134,9	Пентанон-2	38,00	2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
42	79,5—81,5	135,5—137,0	Пентанон-2	42,8	2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
			Этилбутилкетон		1,3	$\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$
46	88,0—93,5	144,5—148,9	Ди- <i>n</i> -пропилкетон	17,7	1,35	$\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$
49	95,2—97,2	152,3—156,0	Пентанон-2 Не идентифицирован	23,8	2,0 1,3	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
52	99,0—100,0	156,5—157	Циклопентанон		1,2	
			Ди- <i>n</i> -пропилкетон	31,9	1,6	$\text{C}-\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$
			Пентанон-2		2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
54	101,0—102,0	158,0—162,0	Циклопентанон	8,7	1,3	
			Пентанон-2		2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
56	105,5—106,5	159,2—167,2	Пентанон-2 Не идентифицирован	20,1	2,0 2,2	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
58	107,0—110,0	170,0—184,0	Пентанон-2		2,0	$\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
			Гептанон-2	19,2	2,2	$\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$
			Гептанон-3		2,2	$\text{C}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$

В табл. 2 приведены рассчитанные по хроматограммам факторы разделения. Данные таблицы показывают, что в исследуемых фракциях присутствуют ненасыщенные кетоны двух типов.

Одна группа идентифицированных кетонов выходит из полиэтиленгликолевой колонки примерно в два раза дольше, чем их насыщенные

Таблица 3

Зависимость температуры кипения кетонов от положения двойной связи в молекуле [7]

Структура кетона	Температура кипения, °С Р 760 мм	Название кетона
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	101,7	Пентанон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	122—124	3-Пентенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	107—108	4-Пентенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	127,2	Гексанон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	136—137	3-Гексенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	132—133	4-Гексенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	129,6	5-Гексенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	150,0	Гептанон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	201,4	3-Гептенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	158,8	4-Гептенон-2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	152—155	5-Гептенон-2

аналоги; другие соединения задерживаются лишь незначительно. Так как одному насыщенному кетону соответствует несколько ненасыщенных изомеров (табл. 3), то время удерживания последних, а следовательно, и факторы разделения могут зависеть от температуры кипения. Из данных табл. 3 видно, что в случае изоляции двойной связи и карбонильной группы олефиновая связь лишь немного повышает температуру кипения данного изомера по сравнению с его насыщенным аналогом. В случае сопряженных связей (близко расположены двойная связь и карбонильная группа) температура кипения повышается значительно.

Таким образом, по фактору разделения можно судить об относительном положении карбонильной группы и двойной связи в гетеромолекуле.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что с помощью данного метода можно определять наличие олефиновых связей в кислородных соединениях. По величине факторов разделения можно судить об относительном положении двойной связи и карбонильной группы в молекуле.

В результате применения высоких температур катализа (300°) метод становится более приемлемым для анализа высокомолекулярных соеди-

нений, так как при этом адсорбция вещества поверхностью катализатора не наблюдается.

Сохранение кислорода в функциональной группе достигается применением малоактивных катализаторов (типа Pt/пористое стекло, Pd/хромосорб W).

Полученные хроматограммы показывают, что в кислородсодержащих соединениях, выделенных из подсмольных вод туннельных печей, имеется значительный процент (в среднем ~ 30%) ненасыщенных кислородных соединений. В углеводородных фракциях исследованного исходного сырья, кипящих при тех же температурах, что и исследуемые кислородсодержащие фракции, процент олефинов больше — до 50. Это вполне понятно, так как существование олефиновых связей невозможно рядом с карбонильной группой.

По значениям факторов разделения удалось определить структуру соединений и положение двойной связи в гетеромолекуле (табл. 2).

Можно предположить, что фактор разделения зависит от различия температур кипения ненасыщенных и насыщенных кетонов, а это значит — и от положения двойной связи в молекуле.

Установить точную зависимость фактора разделения от структуры молекулы не удалось из-за отсутствия эталонов — ненасыщенных кетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mounts T. L. and Dutton H. J., *Anal. Chem.*, **37**, No. 6, 641 (1965).
2. Berosa M. and Sarmiento R., *Anal. Chem.*, **38**, No. 8, 1042 (1966).
3. Berosa M. and Sarmiento R., *Anal. Chem.*, **35**, No. 10, 1353 (1963).
4. Осокин Ю. Г. и др., *Нефтехимия*, **6**, № 2, 333 (1966).
5. Салусти С., Клесмент И., Эйзен О., *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **14**, № 4, 605 (1965).
6. Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **16**, № 2, 230 (1966).
7. *Словарь органических соединений*, т. II и III, М., 1949.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
12/1 1968

R. KRASNOŠTSOKOVA, I. KLESMENT

KÜLLASTAMATA SIDEMETE MÄÄRAMINE KETOONIDES

Mikroreaktorgaasikromatograafilisel meetodil hüdreeriti ketoone ja teisi hapnikuühendeid kolonni ees asuvas reaktoris, küllastades ainult olefiinsed sidemed.

Reaktsiooni- ja lähtekromatogrammi võrdlemisel oli võimalik kindlaks määrata, milised ühendid sisaldavad küllastamata sidemeid: esimeselt kromatogrammilt kadusid nende piigid ja moodustusid uued või pikenesid küllastatud ühendite omad.

Arvutati ka separatsioonifaktorid vastavatele küllastatud ja küllastamata ühendeile. Selgus, et separatsioonifaktor sõltub olefiinse sideme asendist molekulis.

R. KRASNOSTSCHOKOVA, I. KLESMENT

DIE BESTIMMUNG DER OLEPHINISCHEN BINDUNGEN IN DEN KETONEN

Es wurde eine mikroreaktorgaschromatographische Methode benutzt. Die Ketone und andere Sauerstoffverbindungen wurden im Reaktor vor der Säule hydriert, dabei wurden nur die olephinischen Bindungen gesättigt.

Beim Vergleich des Reaktions- und des Ausgangskromatogramms konnte man die Verbindungen, die olephinische Bindungen enthalten, identifizieren. Auf dem ersten Chromatogramm wurden ihre Peaks entfernt und es entstanden neue Peaks oder die gesättigten Verbindungen vergrößerten sich. Man berechnete auch die Separationsfaktoren für die ungesättigten und die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Es wurde festgestellt, daß der Separationsfaktor von der Lage der olephinischen Bindungen im Molekül abhängig ist.