

АЙМЕ ПИЛЬТ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ *n*-АЛКЕНОВ И *n*-АЛКИНОВ $C_6—C_{11}$ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Индексы удерживания, характеризуемые хорошей воспроизводимостью, линейной зависимостью от температуры и независимостью от скорости газа-носителя являются в настоящее время наиболее подходящими характеристиками для идентификации компонентов в сложных смесях. Несмотря на многочисленные работы [1–7], опубликованные в литературе данные по индексам удерживания весьма недостаточны даже для таких относительно несложных соединений, как алкены и циклоолефины. Особенно мало данных имеется в литературе по индексам удерживания указанных ненасыщенных углеводородов на твердых адсорбентах. Для восполнения существующего пробела в данной работе приводятся индексы удерживания для *n*-алкенов и *n*-алкинов $C_6—C_{11}$ на графитированной саже, хорошо разделяющей геометрические изомеры *n*-алкенов [8–10].

Экспериментальная часть

n-Алкины $C_6—C_{11}$ были синтезированы алкилированием ацетилена в жидком аммиаке [11] и очищены с помощью ректификации и препаративной газовой хроматографии. Чистота *n*-алкинов, определенная газохроматографическими методами аналогично *n*-алкенам [10], составляла 95–100%. Характеристика *n*-алкенов $C_6—C_{11}$ приведена в [10].

В качестве адсорбента использовалась графитированная термическая сажа Т-168, 3000°, удельная поверхность $6 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0,25–0,5 мм.

Работа проводилась на хроматографе фирмы «Пай» с β -ионизационным аргоновым детектором и на хроматографе «Хром-3» с детектором по теплопроводности. Оба хроматографа были снабжены ртутными манометрами для определения входного давления газа-носителя. Характеристика применявшихся колонок и условия работы приведены в табл. 1.

Измерения проводились в диапазоне 75–250°C через 25-градусные интервалы. При составлении смесей индивидуальные соединения были взяты в количествах, обеспечивающих равные высоты пиков компонентов на хроматограмме. Работа проводилась в линейном участке изотерма адсорбции, что подтвердилось симметричностью пиков.

Индексы удерживания *I* рассчитывались аналогично [12, 13, 14] по формуле:

$$I = 100(n-1) + 100 \frac{\lg t_i - \lg t_{n-1}}{\lg t_n - \lg t_{n-1}},$$

где t_i , t_n , t_{n-1} — приведенные времена удерживания алкена или алкина, содержащего *n* атомов углерода и *n*-парафинов, принятые за стандарты с числом углеродных атомов *n* и *n* – 1.

Таблица 1

Характеристика колонок и условия работы

Показатели	Хроматографы	
	«Пай»	«Хром-3»
Колонки:		
длина, м	1,23	1,27
внутренний диаметр, мм	3,5	3,3
материал	Стекло	Нержавеющая сталь
Количество графитированной сажи в колонке, г	6,02	5,9
Общая поверхность адсорбента в колонке, м ²	36,1	35,4
Газ-носитель	Аргон	Гелий
Скорость газа-носителя, мл/мин	21—36	27—54
Количество пробы	0,008—0,1 мл	0,08—0,3 мл
	Насыщенные пары	Жидкость
Исследованные углеводороды	{ <i>n</i> -Алкены и { <i>n</i> -алкины C ₆ —C ₁₀	{ Ундецены и { ундецины

Приводимые в работе данные являются средними значениями 5—10 определений. Средние квадратичные ошибки индексов удерживания колеблются в пределах 0,1—1,5 единицы и составляют в среднем $\pm 0,7$ единицы (табл. 2). Разности значений индексов, определенных на приборах «Пай» и «Хром-3», не превышают вышеприведенных величин средней ошибки.

Обсуждение результатов

Индексы удерживания и их средние квадратичные ошибки для *n*-алкенов и *n*-алкинов C₆—C₁₁ на термической графитированной саже приведены в табл. 2, которая показывает, что *n*-алкины и *n*-алкены с числом атомов углерода *n* элюируются между парами *n*-алканов, содержащих *n* — 1 и *n* атомов углерода. Например, гексены и гексины выходят между пентаном и гексаном и т. д.

Времена удерживания на графитированной саже определяются в основном геометрической изомерией, а в меньшей степени характером кратной связи и ее положением в молекуле. При равном числе атомов углерода и одинаковом положении кратной связи в молекуле *n*-алкины имеют более низкие значения индексов удерживания по сравнению с *n*-цис-алкенами. Индексы удерживания *транс*-алкенов выше индексов *цис*-алкенов. Наивысшими значениями индексов удерживания обладают *транс*-алкены-2, наименьшими — алкины-5 и -4.

Для рядов *n*-алкинов, *n*-цис-алкенов и *n*-транс-алкенов при одинаковом числе атомов углерода в молекуле отмечается общая закономерность увеличения индексов удерживания по мере перемещения кратной связи от центра к концу цепи. Это наглядно видно из рис. 1, где приведены зависимости значений индексов удерживания от положения кратной связи для *n*-деценов и *n*-децинов. Указанная закономерность выполняется для всех изомеров, кроме алкинов-1, алкенов-1, *транс*-алкенов-3 и -4. Алкины-1 обладают более низкими индексами удерживания, чем алкины-2, и выходят раньше последних. Индексы *транс*-алкенов-4 (кроме ноненов-4) незначительно выше индексов *транс*-алкенов-3. Однако эта разница (0,4 единицы) в значениях индексов удерживания *транс*-алкенов-3 и -4 весьма незначительна. Она находится в пределах ошибки и

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>цис</i> -Октен-4				746,73 ± 0,34	748,72 ± 1,36	751,09 ± 1,19			
<i>цис</i> -Нонен-4					846,01 ± 0,29	847,60 ± 0,58	850,61 ± 0,98		
<i>цис</i> -Децен-4						944,86 ± 0,34	947,18 ± 0,49	951,05 ± 1,30	1049,07 ± 0,58
<i>цис</i> -Ундецен-4									
<i>транс</i> -Октен-4				772,46 ± 1,01	773,74 ± 0,35	774,90 ± 0,96			
<i>транс</i> -Нонен-4					868,95 ± 0,27	871,00 ± 0,54	872,11 ± 0,89	975,54 ± 1,10	
<i>транс</i> -Децен-4						972,06 ± 0,22	973,59 ± 0,32	1071,47 ± 0,26	1072,34 ± 0,53
<i>транс</i> -Ундецен-4									
<i>цис</i> -Децен-5						945,61 ± 0,27	947,69 ± 0,50	948,83 ± 1,43	1047,90 ± 0,74
<i>цис</i> -Ундецен-5								1047,05 ± 0,30	
<i>транс</i> -Децен-5						965,57 ± 0,25	967,23 ± 0,44	969,58 ± 1,03	1069,71 ± 0,38
<i>транс</i> -Ундецен-5								1068,24 ± 0,29	
Гексин-1		560,53 ± 0,54	561,30 ± 0,35						
Гептин-1			658,75 ± 1,09						
Октин-1				657,82 ± 0,99	757,63 ± 1,04	757,34 ± 0,67			
Нонин-1				757,40 ± 0,38	857,54 ± 0,45	856,54 ± 0,40	857,21 ± 1,34		
Децин-1						957,24 ± 0,24	958,02 ± 0,95	958,55 ± 0,79	
Ундецин-1								1056,31 ± 0,39	1056,54 ± 0,48
Гексин-2		575,68 ± 0,92	573,61 ± 0,80						
Гептин-2			667,92 ± 0,54						
Октин-2				665,70 ± 1,11	767,39 ± 0,90	768,27 ± 1,49			
Нонин-2				767,57 ± 0,16	863,59 ± 0,32	861,55 ± 0,76	863,58 ± 1,25		
Децин-2						962,23 ± 0,29	960,58 ± 1,43	958,05 ± 0,91	
Ундецин-2								1058,56 ± 0,43	1057,58 ± 0,40
Гексин-3		562,67 ± 0,88	562,12 ± 1,33						
Гептин-3			651,25 ± 0,49						
Октин-3				650,24 ± 1,18	743,34 ± 0,90	741,32 ± 1,50			
Нонин-3				742,24 ± 0,44	843,02 ± 0,64	842,81 ± 0,73	842,34 ± 0,76		
Децин-3						939,02 ± 0,20	938,54 ± 0,59		
Ундецин-3								935,78 ± 0,71	
Октин-4				741,12 ± 0,24	742,01 ± 1,15	743,99 ± 0,69		1038,19 ± 0,49	1036,42 ± 0,51
Нонин-4					831,37 ± 0,49	832,35 ± 0,83	833,24 ± 1,12		
Децин-4						932,87 ± 0,16	933,51 ± 0,28	933,90 ± 1,51	
Ундецин-4								1029,82 ± 0,27	1028,14 ± 0,77
Децин-5								924,54 ± 1,23	
Ундецин-5						922,90 ± 0,38	923,67 ± 0,60	1024,36 ± 0,43	1022,73 ± 0,51

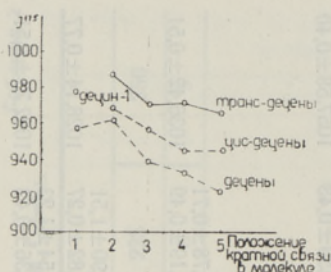


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания при 175 °C (I^{175}) от положения кратной связи в молекуле для *n*-децинов и *n*-децинов.

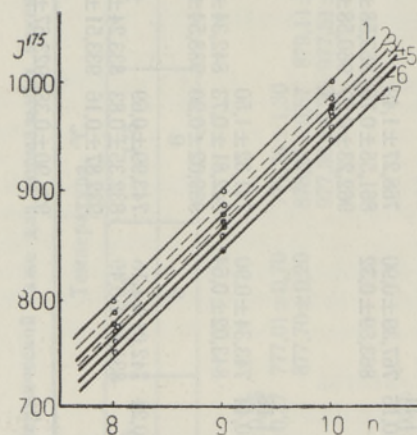


Рис. 2. Зависимость индексов удерживания при 175 °C от числа атомов углерода для *n*-алкенов C_8-C_{10} . 1 — *n*-алканы, 2 — *транс*-алкены-2, 3 — алкены-1, 4 — *транс*-алкены-3 и -4, 5 — *цис*-алкены-2, 6 — *цис*-алкены-3, 7 — *цис*-алкены-4.

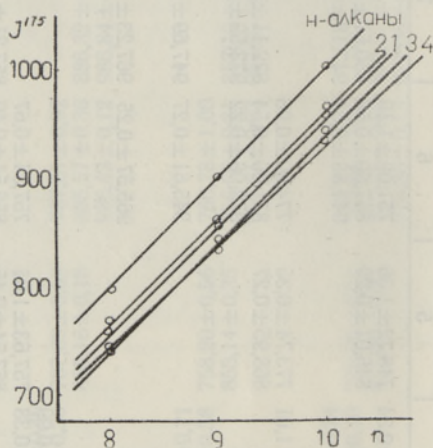


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания при 175 °C от числа атомов углерода для *n*-алкинов C_8-C_{10} . 1 — алкины-1, 2 — алкины-2, 3 — алкины-3, 4 — алкины-4.

Зависимость индексов удерживания I^{175} от числа атомов углерода n в молекуле при температуре 175° приведена на рис. 2 и 3. Эти линейные зависимости аналогичны зависимостям $\lg V_{s1} - n$ [10] и позволяют предсказать удерживаемые объемы для других членов данного гомологического ряда. Общее уравнение этих кривых

$$I^{175} = a + bn.$$

Значения для констант a и b приведены в табл. 3. Константа b , характеризующая увеличение индекса удерживания, при прибавлении к молекуле группы CH_2 составляет 100 единиц, кроме алкинов-2 и -4 (94—98 единиц). Значения константы a колеблются в пределах от —14,2 до —76,4.

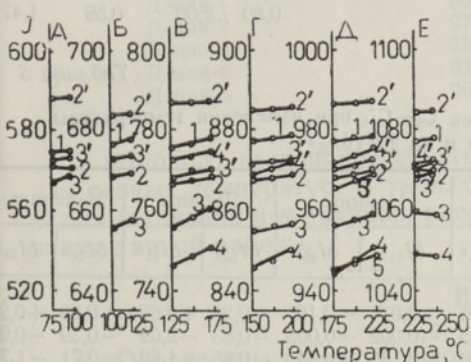
На рис. 4 и 5 приведены зависимости индексов удерживания от температуры газохроматографической колонки. Повышение температуры сопровождается в основном незначительным увеличением индексов *n*-алкенов и уменьшением индексов *n*-алкинов. Повышение температуры колонки на 10° вызывает изменение индекса удерживания на величину 0,89—0,97 единиц, т. е. ниже одной единицы. Это свидетельствует о не-

твердо не установлена. По значениям индексов удерживания алкены-1 располагаются между *транс*-алкенами-4 или -3 и *транс*-алкенами-2. Индексы удерживания *транс*-алкенов-5 меньше индексов *цис*-алкенов-2. Таким образом, индексы удерживания *n*-алкенов увеличиваются в ряду (порядок элюирования): *цис*-алкены-5, -4, -3, *транс*-алкен-5, *цис*-алкен-2, *транс*-алкены-3, -4, алкен-1 и *транс*-алкен-2. *n*-Алкины элюируются в следующем порядке: алкины-5, -4, -3, -1 и -2.

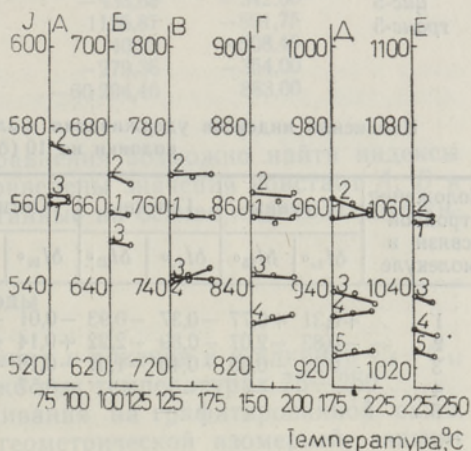
Таблица 3

Значения констант *a* и *b* для расчета индексов удерживания при 175° С

Гомологический ряд	<i>a</i>	<i>b</i>	Гомологический ряд	<i>a</i>	<i>b</i>
Алкены-1	—22	100	Алкины-1	—42,5	100
<i>цис</i> -Алкены-2	—31,5	100	Алкины-2	—30	98
<i>транс</i> -Алкены-2	—13,5	100	Алкины-3	—59	100
<i>цис</i> -Алкены-3	—42	100	Алкины-4	—50,2	94
<i>транс</i> -Алкены-3	—29	100			
<i>цис</i> -Алкены-4	—52	100			
<i>транс</i> -Алкены-4	—27,3	100			

Рис. 4. Зависимость индексов удерживания от температуры колонки для *n*-алкенов C_6 — C_{11} . А — гексены, Б — гептены, В — октены, Г — нонены, Д — децины, Е — ундецины.

1 — алкен-1, 2 — *цис*-алкен-2, 2' — *транс*-алкен-2, 3 — *цис*-алкен-3, 3' — *транс*-алкен-3, 4 — *цис*-алкен-4, 4' — *транс*-алкен-4, 5 — *цис*-алкен-5, 5' — *транс*-алкен-5.

Рис. 5. Зависимость индексов удерживания от температуры колонки для *n*-алкинов C_6 — C_{11} . А — гексины, Б — гептины, В — октины, Г — нонины, Д — децины, Е — ундецины.

1, 2, 3, 4, 5 — обозначают положение тройной связи в молекуле *n*-алкина.

значительной зависимости индексов удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов от температуры на графитированной саже (табл. 4 и 5). Изменение температуры колонки на 25° вызывает более значительные изменения величин индексов (δI_{25°), достигающих от —2 до +2 единиц. В случае *n*-алкенов-2 и *n*-алкинов-1 влияние температуры на индексы минимально и значения δI_{25° не превышают одной единицы. Линейная зависимость индексов удерживания от температуры колонки выражается в данном случае уравнением, аналогичным для колонок со стационарными жидкими фазами [15]:

$$I(T) = A + \frac{B}{T + C}, \quad \text{где}$$

T — абсолютная температура,
A, *B*, *C* — константы.

Для расчета констант *A*, *B* и *C* необходимы данные по индексам удерживания при трех разных температурах колонки.

Таблица 4

Изменения индексов удерживания n -алкенов C_6-C_{11} при изменении температуры колонки на 10 (δI_{10°) и на 25° (δI_{25°)

Положение двойной связи в молекуле	Гексены		Гептены		Октены		Нонены		Децины		Ундецины	
	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°
1	0,22	0,54	0,53	1,32	0,41	1,03	0,28	0,70	0,26	0,66	0,10	0,26
цис-2	-0,16	-0,41	0,34	0,84	0,30	0,74	0,25	0,61	0,42	1,03	-0,19	-0,48
транс-2	0,23	0,58	0,17	0,42	0,08	0,19	0,23	0,58	0,17	0,43	-0,004	-0,001
цис-3	0,74	1,84	0,77	1,93	0,97	2,45	0,40	1,01	0,60	1,50	-0,18	-0,44
транс-3	0,40	1,01	0,33	0,83	0,32	0,79	0,11	0,33	0,51	1,26	0,63	1,57
цис-4					0,87	2,18	0,92	2,30	1,24	3,09	-0,22	-0,55
транс-4					0,49	1,22	0,63	1,58	0,69	1,74	0,35	0,87
цис-5									0,64	1,61	0,34	0,85
транс-5									0,80	2,00	0,59	1,47

Таблица 5

Изменения индексов удерживания n -алкинов C_6-C_{11} при изменении температуры колонки на 10 (δI_{10°) и на 25° (δI_{25°)

Положение тройной связи в молекуле	Гексины		Гептины		Октины		Нонины		Децины		Ундецины	
	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°	δI_{10°	δI_{25°
1	+0,31	+0,77	-0,37	-0,93	-0,01	-0,03	-0,07	-0,16	+0,26	+0,65	+0,09	+0,23
2	-0,83	-2,07	-0,89	-2,22	+0,14	+0,35	-0,002	-0,005	-0,83	-2,09	-0,39	-0,98
3	-0,22	-0,55	-0,40	-1,01	-0,18	-0,46	-0,14	-0,34	-0,65	-1,62	-0,71	-1,77
4					+0,57	+1,44	+0,37	+0,94	+0,21	+0,51	-0,67	-1,68
5									+0,33	+0,82	-0,65	-1,63

Таблица 6

Значения констант уравнения $I(T) = A + \frac{B}{T+C}$
для n -алкенов и n -алкинов C_6-C_{10}

Соединения	Константы		
	A	B	C
1	2	3	4
Октен-1	780,52	-322,81	-331,04
цис-Октен-2	761,05	-1565,44	-654,25
транс-Октен-2	787,31	+3,18	-437,39
цис-Октен-3	723,02	-12 872,76	-788,91
транс-Октен-3	769,67	+7,62	-403,22
цис-Октен-4	723,90	-7119,43	-709,84
транс-Октен-4	798,49	-12 581,24	+85,33
Нонен-1	899,79	-20 549,71	+520,7
цис-Нонен-2	866,29	-227,01	-547,19
транс-Нонен-2	883,76	-154,38	-533,29
цис-Нонен-3	858,15	-73,74	-398,49
транс-Нонен-3	873,21	-62,61	-375,17
цис-Нонен-4	840,86	-545,90	-528,99
транс-Нонен-4	875,84	-406,72	-363,96
Децен-1	977,66	3,38	-495,30
цис-Децен-2	949,74	-9136,18	-943,45
транс-Децен-2	979,30	-3280,00	-908,00

1	2	3	4
<i>цис</i> -Децен-3	944,29	-3092,15	-701,03
<i>транс</i> -Децен-3	968,79	-126,97	-528,97
<i>цис</i> -Децен-4	935,59	-1157,02	-572,84
<i>транс</i> -Децен-4	959,38	-2943,39	-680,14
<i>цис</i> -Децен-5	952,74	-432,60	-387,36
<i>транс</i> -Децен-5	955,92	-1643,16	-618,29
Октин-1	757,37	-0,66	-425,88
Октин-2	737,61	-65 619,15	-2588,22
Октин-3	741,92	-10,58	-430,37
Октин-4	738,78	-212,72	-488,83
Нонин-1	816,85	248 804,06	5691,62
Нонин-2	863,59	-0,26	-447,94
Нонин-3	830,54	10 831,58	444,93
Нонин-4	851,73	-10 066,69	71,44
Децин-1	961,33	-433,68	-342,00
Децин-2	970,07	1126,87	-591,75
Децин-3	939,68	40,91	-508,49
Децин-4	935,84	-279,36	-354,00
Децин-5	968,20	-60 294,46	883,00

С помощью вышеприведенного уравнения возможно найти индексы для разных температур. В табл. 6 приведены значения констант *A*, *B* и *C* для *n*-алкенов и *n*-алкинов, рассчитанные на основе индексов удерживания данной работы.

Выводы

1. Определены индексы удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов C_6 — C_{11} на графитированной термической саже при температурах 75—250°.
2. Показано, что индексы удерживания на графитированной саже, которые определяются в основном геометрической изомерией, зависят от положения кратной связи в молекуле, а также от ее характера. При равном числе атомов углерода и одинаковом положении кратной связи индексы удерживания *n*-алкинов ниже индексов *цис*-алкенов. Индексы удерживания *транс*-алкенов выше индексов *цис*-алкенов. *n*-Алкены и *n*-алкины с числом атомов углерода *n* элюируются между *n*-алканами с числом атомов углерода *n* — 1 и *n*.
3. В рядах *n*-*цис*-алкены, *n*-*транс*-алкены и *n*-алкины при равном числе атомов углерода индексы удерживания увеличиваются по мере перемещения кратной связи от центра к концу цепи, кроме изомеров с кратной связью в положении 1 и *транс*-алкенов-3 и -4. Индексы удерживания *n*-алкенов увеличиваются в следующем порядке (порядок выхода): *цис*-алкены-5, -4, -3, *транс*-алкен-5, *цис*-алкен-2, *транс*-алкены-3, -4, алкен-1 и *транс*-алкен-2; а индексы *n*-алкинов: алкины-5, -4, -3, -1 и -2.
4. Приведены уравнения для вычисления индексов удерживания при 175°.
5. Исследована зависимость индексов удерживания от температуры. Показано, что в общем индексы удерживания *n*-алкенов при повышении температуры увеличиваются, а *n*-алкинов — уменьшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schomburg G., J. Chromatogr., 14, 157 (1964).
2. Schomburg G., J. Chromatogr., 23, 1 (1966).
3. Schomburg G., Anal. chim. Acta, 38, 45 (1967).
4. Schomburg G., Z. Anal. Chem., 200, 360 (1963).

5. Эйзен Ю., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 83 (1968).
6. Мартынов А. А., Вигдергауз М. С., Нефтехимия, 10, 763 (1970).
7. Wallaert B., Chim. et ind.—Gen. chim., 103, № 16, 2042 (1970).
8. Stscherbakowa K. D., Gas-Chromatographie, Leipzig, 1968, p. 533.
9. Бойкова А. С., Шербакова К. Д., Нефтехимия, 10, 763 (1970).
10. Ранг С., Пилт А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 211 (1970).
11. Asinger F., Fell B., Steffan J., Chem. Ber., 97, 1555 (1964).
12. Kováts E., Helv. Chim. Acta, 41, 1915 (1958).
13. Gas-Chromatogr. Nomenclature, Chromatogr., 3, Nr. 11 (1970).
14. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, М., 1967, с. 46.
15. Takács J., Rockenbauer M., Olácsi L., J. Chromatogr., 42, 19 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/V 1971

AIIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

n-ALKEENIDE JA *n*-ALKÜÜNIDE C_6-C_{11} RETENTSIIONIINDEKSID, MÄÄRATUD TERMILISELT GRAFIIDITUD TAHMA ABIL

n-alkeenide ja *n*-alküünide C_6-C_{11} retentsiooniindeksid määrati temperatuuridel 75–250°C.

Selgus, et ühesuguse süsinikuaatomite arvu ja kordse sideme asendiga *n*-alküünidel on retentsiooniindeksid väiksemad kui *cis*-alkeenidel, *trans*-alkeenidel aga on nad suuremad kui *cis*-alkeenidel. *n*-alkeenid ja *n*-alküünid süsinikuaatomite arvuga *n* elueeruvad *n*–1 ja *n* süsinikuaatomit sisaldavate *n*-alkaanide vahel.

n-alkeenide retentsiooniindeksid suurenevad järjekorras *cis*-5-alkeen, *cis*-4-alkeen, *cis*-3-alkeen, *trans*-5-alkeen, *cis*-2-alkeen, *trans*-3-alkeen, *trans*-4-alkeen, 1-alkeen ja *trans*-2-alkeen. *n*-alküünide retentsiooniindeksid suurenevad järjekorras 5-, 4-, 3-, 1- ja 2-alküün.

Leiti, et *n*-alkeenide retentsiooniindeksid suurenevad kolonni temperatuuri tõustes. *n*-alküünide omad aga vähenevad.

AIIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

THE RETENTION INDEXES OF *n*-ALKENES AND *n*-ALKYNES C_6-C_{11} ON GRAPHITIZED CARBON BLACK

The retention indexes of *n*-alkenes and *n*-alkynes C_6-C_{11} have been determined on graphitized carbon black at temperatures 75–250°C.

At equal number of carbon atoms and same position of multiple bond, the retention indexes of *n*-alkynes are smaller than those of *cis*-alkenes, but the retention indexes of *trans*-alkenes are larger than those of *cis*-alkenes. The *n*-alkenes and *n*-alkynes with *n* carbon atoms eluate between *n*-alkanes with *n* and *n*–1 carbon atoms in molecule.

The retention indexes of *n*-alkenes increase in the following order: *cis*-5-alkene, *cis*-4-alkene, *cis*-3-alkene, *trans*-5-alkene, *cis*-2-alkene, *trans*-3-alkene, *trans*-4-alkene, 1-alkene and *trans*-2-alkene. The retention indexes of *n*-alkynes increase in the order: 5-alkyne, 4-alkyne, 3-alkyne, 1-alkyne, 2-alkyne.

Variations of retention indexes with column temperature were investigated.