

АННЕ ОРАВ, О. ЭЙЗЕН

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ АЛКЕНОВ, АЛКИНОВ И ЦИКЛЕНОВ НА КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНКАХ

Индексы удерживания — лучший критерий для качественных измерений и оценки разделяемых систем в газовой хроматографии. Они зависят только от характеристики жидкой фазы, но некоторое влияние на них оказывает и температура колонки.

В последнее время все больше исследуют зависимость индексов удерживания от температуры [1-4].

В настоящей работе рассчитаны индексы удерживания для алкенов, алкинов и цикленов на капиллярных колонках с различными жидкими фазами в температурном интервале 30—120 °С.

Экспериментальная часть

Алкены, алкины, циклопентены и циклогексены, которые применялись для анализов на газовом хроматографе, были синтезированы в нашей лаборатории.

Алкины получены по методу Азингера, Фелла и Стефана [5]. *транс*-Изомеры *n*-алкенов синтезированы методом парциального гидрирования соответствующих *n*-алкинов на металлическом натрии в жидком аммиаке [5]. Синтез *цис*-изомеров проведен путем гидрирования *n*-алкинов в присутствии селективно действующего катализатора Линдлера [6].

1-Алкилциклопентены были синтезированы из циклопентанона и соответствующего реактива Гриньяра путем дегидроксилирования образовавшегося 1-алкилциклопентанола иодом [7]. При синтезировании 3-алкилциклопентена применялся метод, в основе которого была реакция 3-хлорциклопентена и соответствующего алкилгалогенида магния.

1-Алкилциклогексены изготовлены из циклогексанона при помощи реактива Гриньяра и затем дегидроксилированы на CuSO_4 или Al_2O_3 . 3-Алкилциклогексены изготовлены из циклогексена селективным бромированием бромсукцинимидом в положении 3 и алкилированы реактивом Гриньяра, а 4-алкилциклогексены — из *n*-алкилфенолов гидрогенизацией и термическим разложением на Al_2O_3 ацетилированных 4-алкилциклогексанолов [8, 9]. Чистота полученных продуктов проверялась газохроматографически.

Анализ проведен на хроматографе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель азот. Давление газа-носителя на входе в колонку 1,5—1,7 $\text{кг}/\text{см}^2$. Средняя линейная скорость газа-носителя 3—5 $\text{м}/\text{мин}$ определена как отношение длины колонки ко времени удерживания практически несорбирующегося вещества.

Характеристика капиллярных колонок приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика капиллярных колонок

Жидкая фаза	Материал колонки	Длина колонки, м	Внутренний диаметр колонки, мм
Сквалан	Медь	80	0,25
Полифениловый эфир	Нержавеющая сталь	45	0,25
Полиэтиленгликоль 4000	То же	80	0,25

В каждой серии опытов проведены 3—6 параллельных определений. На основании приведенных времен удерживания веществ определены индексы удерживания [10]

$$I_T^C = 100z + \frac{\log tsx - \log tsz}{\log ts(z+1) - \log tsz},$$

где tsx , tsz , $ts(z+1)$ — приведенные времена удерживания анализируемого компонента и n -парафинов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+1$.

Средняя квадратичная ошибка при определении индексов удерживания составляла $\pm 0,6$ единиц.

Обсуждение результатов

Индексы удерживания для алкенов и алкинов рассчитаны на капиллярных колонках с тремя разными жидкими фазами (табл. 2). На рис. 1 приведены хроматограммы, полученные при разделении искусственных смесей алкенов, откуда видно, что полярная жидкая фаза лучше подходит для разделения изомерных алкенов.

Индексы удерживания для циклопентенов и циклогексенов, рассчитанные на капиллярных колонках со скваланом и полиэтиленгликолем 4000, приведены в табл. 3. Как видно из хроматограммы искусственной смеси (рис. 2) циклогексенов, капиллярная колонка со скваланом успешно разделяет циклены. Частично разделяются только 3- и 4-алкилциклогексены.

Для сравнения полярных жидких фаз со скваланом была рассчитана величина ΔI — разница между индексами удерживания одного вещества на различных жидких фазах (табл. 2, 3).

При сравнении сквалана и полифенилового эфира ΔI остается в пределах 35—41 единицы для всех изомеров n -алкенов. При сравнении сквалана и полиэтиленгликоля 4000 можно заметить разницу в величинах ΔI для разных изомеров. У *цис*-2-изомеров ΔI возрастает до 75—76 единиц, а у *транс*-3- и -4-изомеров уменьшается до 55—62 единиц. У других изомеров ΔI колеблется в пределах 64—67 единиц.

При сравнении индексов удерживания n -алкинов на сквалане и полиэтиленгликоле 4000 заметно возрастание ΔI в ряду 4-, 3-, 2- и 1-изомеров.

Из представленных в табл. 3 значений ΔI некоторых цикленов на различных жидких фазах следует, что по сравнению с n -алкилцикленами разность ΔI для аллилцикленов особенно велика (200—230 единиц) и несколько меньшая для изоалкилцикленов (110—120 единиц). При сравнении между собой капиллярных колонок с полиэтиленгликолем 4000 и

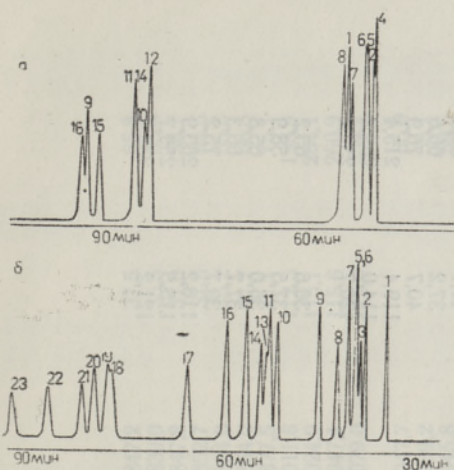


Рис. 1. Хроматограмма *n*-алкенов. *a* — капиллярная колонка со скваланом, температура колонки 79°C, входное давление 1,48 кг/см²; *б* — капиллярная колонка с полиэтиленгликолем 4000, температура колонки 73°, входное давление 1,8 кг/см².

1 — *n*-октан, 2 — транс-октен-4, 3 — транс-октен-3, 4 — октен-1, 5 — *цис*-октен-4, 6 — *цис*-октен-3, 7 — транс-октен-2, 8 — *цис*-октен-2, 9 — *n*-нонен, 10 — транс-нонен-4, 11 — транс-нонен-3, 12 — *нонен*-1, 13 — *цис*-нонен-4, 14 — *цис*-нонен-3, 15 — транс-нонен-2, 16 — *цис*-нонен-2, 17 — *n*-декан, 18 — транс-децен-4, 19 — транс-децен-5, 20 — транс-децен-3, 21 — *цис*-децен-3, 22 — транс-децен-2, 23 — *цис*-децен-2.

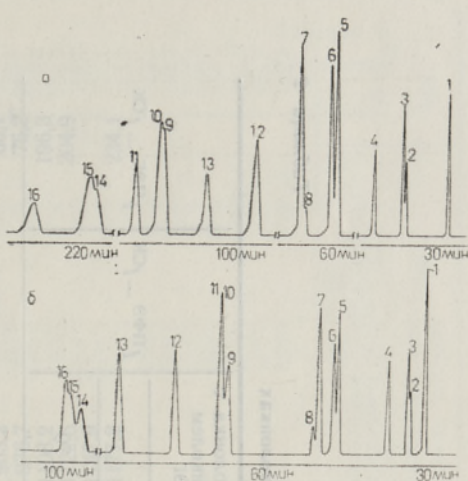


Рис. 2. Хроматограмма циклогексенов. *a* — жидкая фаза — сквалан, температура колонки 81°C, входное давление 1,51 кг/см², *б* — жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000, температура колонки 82°, входное давление 1,73 кг/см².

1 — циклогексен, 2 — 3-метилциклогексен-1, 3 — 4-метилциклогексен-1, 4 — 1-метилциклогексен-1, 5 — 3-этилциклогексен-1, 6 — 4-этилциклогексен-1, 7 — 1-этилциклогексен-1, 8 — примесь в 1-этилциклогексене-1, 9 — 3-пропилциклогексен-1, 10 — 4-пропилциклогексен-1, 11 — 1-пропилциклогексен-1, 12 — 3-аллилциклогексен-1, 13 — 1-аллилциклогексен-1, 14 — 3-бутилциклогексен-1, 15 — 4-бутилциклогексен-1, 16 — 1-бутилциклогексен-1.

Рис. 3. Зависимость индексов удерживания алкенов, алкинов и цикленов от числа углеродных атомов в молекуле на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000.

1 — алкин-2, 2 — алкин-1, 3 — алкин-3, 4 — 1-алкилциклогексен-1, 5 — 3-алкилциклогексен-1, 6 — 1-алкилциклопентен-1, 7 — 3-алкилциклопентен-1, 8 — *цис*-алкен-2, 9 — транс-алкен-2, 10 — *цис*-алкен-3, 11 — алкен-1, 12 — транс-алкен-3, 13 — транс-алкен-4.

сскваланом полученная разность ΔI для *n*-алкилциклогексенов больше, чем для *n*-алкилциклопентенов.

На рис. 3 приведены графики зависимости индексов удерживания для алкенов, алкинов и цикленов от числа углеродных атомов в молекуле на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000. Линейная зависимость действительно для всех групп углеводородов в пределах числа углеродных атомов C_6-C_{12} .

В табл. 2, 4 представлены температурные зависимости индексов удерживания

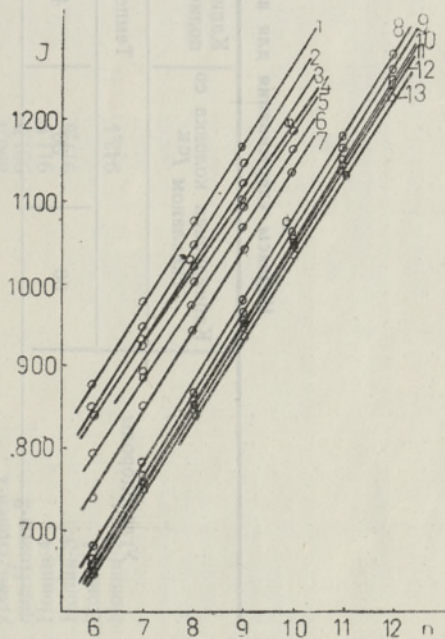


Таблица 2

Индексы удерживания для алкенов и алкинов на капиллярных колонках

Углеводороды	Капиллярная колонка со скваланом /СК		Капиллярная колонка с полифениловым эфиром /ПФЭ		Капиллярная колонка с полиэтиленгликолем 4000 /ПЭГ		/ПФЭ — /СК	/ПЭГ — /СК
	Температура колонки, °С							
	60	80	40	60	60	70		
Гексен-1	582,1		620,9				38,8	66,6
транс-Гексен-3	592,7		633,1				40,4	62,9
цис-Гексен-3	592,7		633,8				41,1	67,4
транс-Гексен-2	596,8		634,0				37,2	66,6
цис-Гексен-2	603,6		644,3				40,7	76,9
Гексин-3	627,6		747,0				119,4	215,4
Гексин-1	588,1		702,1				114,0	259,2
Гексин-2	644,4		765,1				120,7	232,2
Гептен-1	682,1		718,7				36,6	65,2
транс-Гептен-3	687,5		725,0				37,5	58,9
цис-Гептен-3	690,9		726,9				36,0	65,8
транс-Гептен-2	698,2		735,9				37,7	66,3
цис-Гептен-2	703,5		743,2				39,7	75,2
Гептин-3	720,2		836,4				116,2	205,9
Гептин-1	687,3		802,8				115,5	259,7
Гептин-2	745,9		867,1				121,2	232,4

Октен-1	781,4	818,9	847,2	37,5	65,8
транс-Октен-4	783,4	818,9	839,0	35,5	55,6
транс-Октен-3	788,5	825,5	847,2	37,0	58,7
цис-Октен-4	787,9	825,5	852,7	37,6	64,8
цис-Октен-3	788,7	834,9	854,0	43,2	65,3
транс-Октен-2	797,2	838,9	864,0	41,7	66,8
цис-Октен-2	802,4	843,5	877,5	41,1	75,1
Октин-4	812,7	925,2	1011,6	112,5	198,9
Октин-3	820,8	935,9	1024,9	115,1	204,1
Октин-1	786,2	901,8	1047,1	115,6	260,9
Октин-2	844,9	968,9	1079,0	116,0	234,1
Нонен-1	882,7		947,7		65,0
транс-Нонен-4	884,1		939,2		55,1
транс-Нонен-3	886,3		945,8		59,5
цис-Нонен-4	885,1		948,5		63,4
цис-Нонен-3	887,5		952,2		64,7
транс-Нонен-2	896,5		963,2		66,7
цис-Нонен-2	901,9		976,7		75,2
Нонин-4	911,9		1108,2		196,3
Нонин-3	917,6		1122,5		204,9
Нонин-1			1147,9		
Нонин-2	943,1		1177,2		234,1

г/мл

с поправкой на 100 г/мл

Контрольные пробы

Индекс удерживания для алкенов, алкинов и цикленов

Индексы удерживания для цикленов на капиллярных колонках

Циклены	Капиллярная колонка со скваланом /сск			Капиллярная колонка с полиэтиленгликолем 4000 /пэг			Δt/°C	Δt/°C	γ _{пэг} — — /сск
	Температура колонки, °C			Температура колонки, °C					
	30	60	80	60	80	100			
Циклопентен	549,6	550,7	555,5	693,3	700,7	704,4	0,28	145,2	
3-Метилциклопентен-1	601,5	605,8	607,7	725,6	728,7	735,8	0,25	121,0	
1-Метилциклопентен-1	644,5	646,6	649,0	781,5	786,0	791,9	0,26	137,0	
3-Этилциклопентен-1	712,9	715,3	718,7	836,5	842,8	849,2	0,35	124,1	
1-Этилциклопентен-1	747,4	748,4	750,9	880,5	885,9	891,1	0,27	135,0	
3-Изопропилциклопентен-1	789,7	794,9	800,0	913,1	921,1	928,3	0,38	121,1	
1-Изопропилциклопентен-1	804,5	809,4	812,5	926,6	931,8	937,5	0,27	120,7	
3-Аллилциклопентен-1	700,0	701,2	705,0	926,6	934,8	940,9	0,36	229,8	
1-Аллилциклопентен-1	812,5	818,3	821,6	1011,5	1018,8	1024,4	0,38	197,2	
3-Пропилциклопентен-1	812,6	816,3	816,3	931,6	938,5	944,5	0,34	122,2	
1-Пропилциклопентен-1	836,5	839,2	839,2	959,4	966,4	972,1	0,31	127,2	
3-Изобутилциклопентен-1	874,5	874,5	878,8	983,9	991,3	998,8	0,42	112,5	
1-Изобутилциклопентен-1	885,4	889,2	889,2	988,3	996,4	1002,6	0,36	106,8	
3-Бутилциклопентен-1	910,5	914,3	914,3	1028,1	1036,6	1042,4	0,36	122,3	
1-Бутилциклопентен-1	934,5	937,7	937,7	1057,8	1065,3	1070,5	0,44	127,6	
3-Изопентилциклопентен-1	972,0	975,7	975,7	1081,7	1088,9	1095,2	0,29	113,2	
1-Изопентилциклопентен-1	977,0	981,6	981,6	1091,8	1100,0	1107,6	0,40	118,1	
3-Пентилциклопентен-1	1009,0	1013,1	1013,1	1125,4	1134,0	1139,8	0,36	120,9	
1-Пентилциклопентен-1	1031,4	1034,3	1034,3	1151,8	1160,2	1165,6	0,35	125,9	
Циклогексен	668,3	674,4	679,0	832,4	840,9	849,7	0,44	161,9	
3-Метилциклогексен-1	727,1	733,7	738,8	870,0	879,2	887,9	0,45	140,4	
4-Метилциклогексен-1	729,6	736,3	741,8	874,0	883,9	893,1	0,48	141,9	
1-Метилциклогексен-1	758,5	764,6	769,3	914,9	923,1	931,7	0,42	153,8	
3-Этилциклогексен-1	843,2	848,7	848,7	983,2	993,3	1004,1	0,53	144,6	
4-Этилциклогексен-1	845,3	851,3	851,3	988,0	998,9	1009,2	0,51	146,4	
1-Этилциклогексен-1	859,4	864,1	864,1	1005,3	1013,9	1022,7	0,44	148,2	
3-Аллилциклогексен-1	917,0	923,0	923,0	1122,2	1131,7	1142,2	0,48	208,5	
1-Аллилциклогексен-1	929,2	934,5	934,5	1134,2	1144,0	1154,1	0,50	209,3	
3-Пропилциклогексен-1	938,5	944,4	944,4	1075,0	1085,4	1097,0	0,55	141,0	
4-Пропилциклогексен-1	939,0	944,9	944,9	1077,0	1088,4	1098,8	0,54	143,5	
1-Пропилциклогексен-1	944,5	949,6	949,6	1079,3	1090,2	1099,6	0,51	140,0	
3-Бутилциклогексен-1	1036,9	1041,5	1041,5	1182,9	1182,9	1192,9	0,53	140,6	
4-Бутилциклогексен-1	1036,4	1042,0	1042,0	1174,5	1186,5	1195,8	0,53	143,5	
1-Бутилциклогексен-1	1041,8	1046,8	1046,8	1177,1	1187,1	1196,9	0,50	140,3	
3-Секундарный бутилциклогексен-1	1022,1	1028,8	1028,8	1188,4	1198,4	1208,4	0,62	147,2	
1-Пентилциклогексен-1				1282,9	1282,9	1292,1	0,46		

Таблица 4

Индексы удерживания для алкенов на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000

Алкены	Температура колонки, °C						$\delta I/^\circ\text{C}$
	50	60	70	80	100	120	
Гексен-1	648,5	648,7					0,02
транс-Гексен-3	656,4	655,6					-0,08
цис-Гексен-3	660,1	660,1					0,0
транс-Гексен-2	663,4	663,4					0,0
цис-Гексен-2	679,8	680,5					0,07
Гептен-1	747,7	747,3		749,0			0,03
транс-Гептен-3	747,7	746,4		749,0			0,0
цис-Гептен-3	756,2	756,7		760,3			0,12
транс-Гептен-2	763,8	764,5		766,9			0,10
цис-Гептен-2	778,9	778,7		783,8			0,12
Октен-1		847,4	847,2	849,9	848,5		0,06
транс-Октен-4		839,3	839,0	841,9	840,1		0,06
транс-Октен-3		847,3	847,2	849,9	851,3		0,10
цис-Октен-4		851,9	852,7		856,6		0,09
цис-Октен-3		853,9	854,0	858,1	859,4		0,18
транс-Октен-2		864,3	864,0	866,5	865,7		0,07
цис-Октен-2		877,5	877,5	881,5	882,1		0,14
Нонен-1			947,7	950,5	949,8		0,12
транс-Нонен-4			939,2	941,2	940,7		0,09
транс-Нонен-3			945,8	947,5	946,5		0,06
цис-Нонен-4			948,5	951,8	952,0		0,16
цис-Нонен-3			952,2	955,3	954,8		0,14
транс-Нонен-2			963,2	964,8	964,7		0,08
цис-Нонен-2			976,7	979,7	980,0		0,16
Децен-1			1048,5	1049,8	1051,7	1055,3	0,14
транс-Децен-4			1037,3	1038,8	1039,2	1040,3	0,08
транс-Децен-5			1038,7	1040,4	1040,7	1042,6	0,09
транс-Децен-3			1043,9	1044,9	1046,2	1046,4	0,06
цис-Децен-5			1041,9		1047,0	1047,7	0,08
цис-Децен-4			1044,2	1045,9	1050,3	1052,2	0,16
цис-Децен-3			1049,5	1051,9	1053,9	1056,6	0,16
транс-Децен-2			1062,0	1064,1	1065,3	1066,3	0,11
цис-Децен-2			1073,7	1077,9	1080,7	1084,0	0,24
Ундецен-1				1148,4	1151,2	1153,6	0,13
транс-Ундецен-4				1137,7	1136,9	1139,3	0,08
транс-Ундецен-5				1137,7	1138,7	1139,7	0,05
транс-Ундецен-3				1145,5	1145,7	1146,7	0,03
цис-Ундецен-5				1142,1	1143,4	1146,9	0,12
цис-Ундецен-4				1145,6	1145,8	1149,6	0,10
цис-Ундецен-3				1151,7	1151,8	1154,5	0,07
транс-Ундецен-2				1161,1	1163,8	1166,5	0,14
цис-Ундецен-2				1176,4	1179,3	1183,0	0,17
Додецен-1					1252,8	1254,9	0,09
транс-Додецен-6					1235,9	1237,6	0,09
транс-Додецен-4					1236,9	1238,4	0,08
транс-Додецен-5					1239,4	1239,8	0,02
транс-Додецен-3							
цис-Додецен-6					1239,8	1243,7	0,20
цис-Додецен-5					1243,1	1244,3	0,06
цис-Додецен-4					1247,3	1248,8	0,08
цис-Додецен-3					1254,1	1255,7	0,08
транс-Додецен-2					1266,5	1267,5	0,05
цис-Додецен-2					1281,5	1283,3	0,09

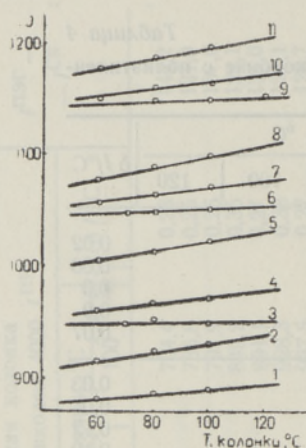


Рис. 4. Зависимость индексов удерживания от температуры колонки (жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000).

1 — октен-1, 2 — 1-метилциклогексен-1, 3 — нопен-1, 4 — 1-пропилциклопентен-1, 5 — 1-этилциклогексен-1, 6 — депен-1, 7 — 1-бутилциклопентен-1, 8 — 1-пропилциклогексен-1, 9 — ундецен-1, 10 — 1-пентилциклопентен-1, 11 — 1-бутилциклогексен-1.

живания $\delta I/^\circ\text{C}$ для алкенов и цикленов, которые относятся к изменению температуры на 1°C .

На рис. 4 приведены графики в координатах $I-t$ для 1-алкенов, 1-алкилциклопентенов и 1-алкилциклогексенов. Как видно из табл. и рис. 4, температурная зависимость индексов удерживания у алкенов невелика ($\delta I/^\circ\text{C} = 0,03 \div 0,2$).

Таблица 5

 $\delta I/^\circ\text{C}$ для цикленов

Циклены	Капиллярная колонка со скваланом	Капиллярная колонка с ПЭГ 4000
Циклопентены	0,08—0,22	0,25—0,44
Циклогексены	0,22—0,32	0,42—0,55

Для цикленов зависимость индексов удерживания от температуры значительно больше, чем для алкенов (тах $\delta I/^\circ\text{C} = 0,55$ ед.). Индексы удерживания у цикленов на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000 возрастают с повышением температуры значительно больше, чем на колонке со скваланом (табл. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wallard B., Chim. et ind.—Gen. Chim., **103**, Nr. 16, 2042 (1970).
2. Ettre L. S., Billek K., J. Chromatogr., **30**, Nr. 1, 1 (1967).
3. Erdey L., Takacs J., Szalanery E., J. Chromatogr., **46**, Nr. 1, 29 (1970).
4. Hively R. A., Hinton R. E., J. Gas Chromatogr., **6**, Nr. 4, 203 (1968).
5. Asinger F., Fell B., Steffan G., Chem. Ber., **97**, Nr. 6, 1555 (1964).
6. Lindlar H., Helv. Chim. Acta, **35**, Fasc. II, Nr. 57, 446 (1952).
7. Bailey W. J., Jacs., **81**, Nr. 3, 651 (1959).
8. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 101 (1967).
9. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., J. Chromatogr., **1**, 508 (1958).
10. Kovats E., Helv. Chim. Acta, **41**, 1915 (1958).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/V 1971

ANNE ORAV, O. EISEN

ALKEENIDE, ALKÜÜNIDE JA TSÜKLEENIDE RETENTSIOONIINDEKSITE
MÄÄRAMINE KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Määrati *n*-алкенов $\text{C}_6\text{—C}_{12}$, алкүүниде $\text{C}_6\text{—C}_9$ ja tsüklopenteeni ning tsüklohekseenide $\text{C}_5\text{—C}_{11}$ retentsiooniindeksid, kasutades selleks kolme erineva polaarsusega vedelat faasi (skvalaan, polüfenüüleeter ja polüetüleenglükool 4000) sisaldavat kapillaarkolooni.

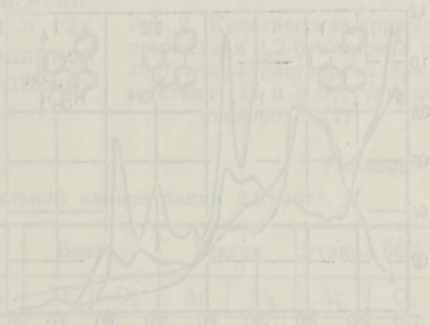
Uruti *n*-алкенов ja tsükлеениде retentsiooniindeksите sõltuvust kolooni temperatuurist,

ANNE ORAV, O. EISEN

THE RETENTION INDEXES FOR ALKENES, ALKYNES AND CYCLENES ON CAPILLARY COLUMNS

The retention indexes for *n*-alkenes C₆—C₁₂, alkynes C₆—C₉, cyclopentenes and cyclohexenes C₅—C₁₁ have been determined, using capillary columns with squalane, polyphenylene ether and polyethylene glycol 4000.

The dependence of retention indexes on temperature has been investigated.



Содержание

Введение

1. Экспериментальная установка

2. Результаты и обсуждение

3. Заключение

Литература

Сведения об авторах

Получено в редакцию

Принято в печать

Сведения об авторах

А. Орав, О. Эйсн

Институт органической химии, Академия наук ЧССР, Прага

Сведения об авторах

А. Орав, О. Эйсн

Институт органической химии, Академия наук ЧССР, Прага