

СИЛЬВИЯ РАНГ, АЙМЕ ПИЛЬТ, О. ЭЙЗЕН

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

1. НОРМАЛЬНЫЕ АЛКЕНЫ C_6-C_{10}

Анализ смесей олефиновых углеводородов $> C_7$ является сложной задачей даже в случае соединений с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле из-за большого числа изомеров (структурные и геометрические изомеры, изомеры по положению двойной связи), обладающих близкими физическими свойствами и поэтому трудно подвергающихся разделению известными высокоэффективными методами. При анализе таких смесей с целью получения более полной информации об их составе обычно сочетают высокоэффективные газохроматографические методы с другими химическими и физическими методами, такими как гидрирование, масс-спектрометрия и др. Газохроматографическим методом в настоящее время можно разделить все *n*-октены [1, 2] на колонках с растворами $AgNO_3$ или $AgBF_4$ в β, β' -оксидипропионитриле. Разделение более высококипящих изомерных *n*-алкенов на этих колонках, как и на высокоэффективных капиллярных колонках, удается только частично и более перспективным является проведение анализа в две ступени. В первой ступени *цис*- и *транс*-изомеры разделяются на отдельные группы методами газо-жидкостной [3, 4] или жидкостной адсорбционной хроматографии [5]. Выделенные группы подвергаются газохроматографическому анализу на высокоэффективных колонках. Недостатком указанного метода является относительно быстрая дезактивация стационарных жидких фаз, содержащих $AgNO_3$. Дезактивация происходит особенно быстро при повышенных температурах, необходимых для разделения более высококипящих соединений, и вызвана она главным образом уменьшением концентрации иона серебра при работе колонки, а также элюированием стационарной жидкой фазы из колонки. Применение менее летучих растворителей для $AgNO_3$ (напр., PG 400) обеспечивает более длительный срок работы, но все же сопровождается уменьшением степени разделения [6]. Таким образом, применение растворов нитрата серебра в качестве стационарных жидких фаз ограничено при более высоких температурах, а также при температурном программировании и препаративной газовой хроматографии. Указанные трудности при разделении газо-жидкостной хроматографией могут быть, по-видимому, преодолены применением газо-адсорбционной хроматографии на графитированной саже, по данным литературы, разделяющей пары *транс*- и *цис*-изомеров *n*-алкенов-2 и -3.

Графитированная сажа является термостойким, однородным, непористым и химически инертным адсорбентом [7]. Адсорбция на графитированной саже проходит под влиянием универсальных дисперсионных сил, которые определяются в основном геометрией и ориентацией молекул.

адсорбата относительно плоской поверхности базисной грани графита. Удерживание геометрических изомеров *n*-алкенов на графитированной саже определяется их геометрической конфигурацией. К. Щербаковой и др. [8–10] определены удельные объемы удерживания на графитированной саже для *n*-алкенов-2 C_5 — C_8 и *n*-гептенов-3. Показано, что в ряду пентен-2 — октен-2 удерживаемые объемы увеличиваются с ростом числа углеродных атомов в молекуле. Все *цис*-изомеры удерживаются на поверхности графитированной сажи слабее, чем *транс*-изомеры, хотя температура кипения *цис*-изомеров выше температуры кипения *транс*-изомеров. Решающим фактором при газохроматографическом разделении этих соединений является их геометрическое строение [11].

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей зависимости газохроматографических показателей всех *n*-алкенов C_6 — C_{10} от структуры и массы молекул с целью выяснения возможности применения указанного адсорбента для выделения групп *цис*- и *транс*-изомеров с одинаковой молекулярной массой. Результаты данной работы можно использовать для идентификации *n*-алкенов в аналитической практике, а также для установления геометрического строения неизвестных соединений.

Экспериментальная часть

В качестве адсорбента использовалась графитированная термическая сажа Т-168 с удельной поверхностью $6 \text{ м}^2/\text{г}$, 3000°C . Она (6,02 г) была введена в стеклянную колонку (длина 1,23 м, внутренний диаметр 0,35 см) в виде шариков размером 0,25—0,5 мм без связующего.

Нормальные алкены C_6 — C_{10} были синтезированы в Институте химии Академии наук ЭССР из соответствующих алкенов методом селективного гидрирования и очищены ректификацией и препаративной газовой хроматографией. Чистота полученных углеводородов, проверенная газохроматографическими методами на набивных колонках (длина 4—6 м, диаметр 4 мм) с твином 80, полифениловым эфиром или полиэтиленгликолем 4000, а также на капиллярных колонках с триэтиленгликольдибутиратом (45-метровая колонка, диаметр 0,25 мм) или скваланом (80-метровая колонка, диаметр 0,2 мм), составляла 95—100%.

Работа проводилась на хроматографе фирмы «Руе» с β -ионизационным аргоновым детектором, снабженным манометром для определения входного давления аргона. Скорость аргона — 21—42 мл/мин, входное давление — 440—640 мм Нг. Измерения проводились в диапазоне 75 — 225° через 25-градусные интервалы. Пробы вводились в колонку в виде насыщенных паров в количестве 0,008—0,1 мл шприцем Гамильтона. Времена удерживания измерялись секундомером. В основу расчетов были приняты средние значения времен удерживания не менее чем трех определений.

Смеси, изготовленные в объемных соотношениях 1:1 с целью исследования разделяющей способности графитированной сажи в отношении изомеров с разной структурой, хроматографировались при оптимальной температуре.

Степень разделения K для пар *цис-транс*-изомеров *n*-алкенов с одинаковой молекулярной массой вычислялась по хроматограммам на основе формулы [12]:

$$K = \frac{d_{\text{транс}} - d_{\text{цис}}}{\omega_{0,5}^{\text{транс}} + \omega_{0,5}^{\text{цис}}},$$

где $d_{\text{транс}}$ и $d_{\text{цис}}$ — расстояние между максимумами пиков *транс*- и *цис*-изомеров и пиком воздуха, мм;

$\omega_{0,5}^{\text{транс}}$ и $\omega_{0,5}^{\text{цис}}$ — ширина на полувысоте пиков тех же изомеров, мм.

Величины абсолютных удерживаемых объемов V_s определялись аналогично [1] по формуле:

$$V_s = \frac{t_R \cdot \omega \cdot T}{60 \cdot T_i \cdot m \cdot s} \cdot \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1},$$

- где t_R — исправленное время удерживания, сек;
 ω — объемная скорость аргона у выхода колонки, мл/мин;
 T — температура колонки, °K;
 T_i — температура измерителя расхода газа-носителя, °K;
 p_0 и p_i — давление аргона у выхода и входа колонки, мм Hg;
 m — масса адсорбента в колонке ($m=6$ г);
 s — удельная поверхность примененной сажи ($s=6$ м²/г).

Для проверки методики были определены удельные объемы удерживания для нормальных парафинов C_6 — C_{10} . Наши результаты хорошо совпали с данными литературы.

Обсуждение результатов

Величины абсолютных удерживаемых объемов V_s при различных температурах приведены в табл. 1.

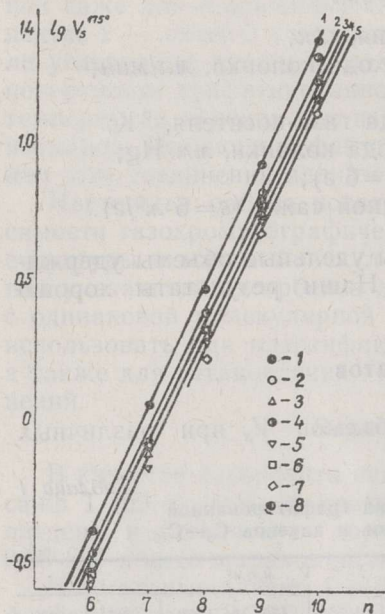
Таблица 1

Абсолютные удерживаемые объемы V_s на графитированной термической саже для нормальных алканов и алкенов C_6 — C_{10}

Соединения	Температура кипения, °C	V_s , мл/м ²						
		75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°
<i>n</i> -Гексен	68,74	8,42	3,29	1,43	0,69	0,41		
Гексен-1	63,5	5,72	2,34	1,13	0,54	0,31		
<i>цис</i> -Гексен-2	68,84	5,31	2,20	1,06	0,53	0,28		
<i>транс</i> -Гексен-2	67,88	7,19	2,82	1,35	0,63	0,34		
<i>цис</i> -Гексен-3	66,45	5,18	2,12	1,01	0,49	0,27		
<i>транс</i> -Гексен-3	67,088	5,69	2,23	1,11	0,53	0,29		
<i>n</i> -Гептан	98,43	38,44	12,68	4,96	2,14	1,14		
Гептен-1	93,64	26,33	9,15	3,89	1,68	0,83		
<i>цис</i> -Гептен-2	98,5	21,61	7,80	3,30	1,51	0,77		
<i>транс</i> -Гептен-2	98,0	27,79	9,64	4,01	1,81	0,86		
<i>цис</i> -Гептен-3	95,8	18,99	6,76	2,83	1,32	0,69		
<i>транс</i> -Гептен-3	95,7	24,25	8,41	3,48	1,60	0,83		
<i>n</i> -Октан	124,67			16,77	6,54	3,00	1,41	0,73
Октен-1	121,28			13,00	5,14	2,17	1,12	0,63
<i>цис</i> -Октен-2	125,64			10,84	4,40	2,06	1,02	0,57
<i>транс</i> -Октен-2	125,0			13,46	5,45	2,46	1,16	0,64
<i>цис</i> -Октен-3	122,3			9,66	4,22	1,94	0,97	0,57
<i>транс</i> -Октен-3	122,4			11,43	4,83	2,17	1,08	0,62
<i>цис</i> -Октен-4	122,54			8,21	3,60	1,65	0,82	0,45
<i>транс</i> -Октен-4	121,4			11,31	4,80	2,16	1,04	0,56
<i>n</i> -Нонан	150,8				19,67	8,45	3,50	1,81
Нонен-1	146,87				15,48	5,93	3,03	1,46
<i>цис</i> -Нонен-2	147				13,62	5,63	2,61	1,39
<i>транс</i> -Нонен-2	148				16,52	6,69	3,00	1,56
<i>цис</i> -Нонен-3					12,62	5,25	2,44	1,27
<i>транс</i> -Нонен-3					15,13	6,24	2,89	1,44
<i>цис</i> -Нонен-4					11,02	4,79	2,30	1,16
<i>транс</i> -Нонен-4					14,15	6,06	2,83	1,40
<i>n</i> -Декан	174					23,18	7,78	4,20
Децен-1	170,57					16,91	7,62	3,64
<i>цис</i> -Децен-2						16,76	7,29	3,33
<i>транс</i> -Децен-2						20,32	8,43	3,86
<i>цис</i> -Децен-3						14,49	6,26	3,01
<i>транс</i> -Децен-3						17,09	7,44	3,58
<i>цис</i> -Децен-4						12,97	5,79	2,88
<i>транс</i> -Децен-4						16,79	7,25	3,35

Времена удерживания, как и абсолютные удерживаемые объемы, увеличиваются с удлинением углеводородной цепи. Линейная зависимость между логарифмами абсолютных удерживаемых объемов $\lg V_s$ и

числом углеродных атомов n в молекуле (рис. 1) позволяет предсказать удерживаемые объемы для других членов данного гомологического ряда. Приведем уравнения этих прямых линий (при температуре колонки 175°):



n -парафины: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,02 + 0,43 n$
цис-алкены-4: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,28 + 0,43 n$
цис-алкены-3: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,24 + 0,43 n$
цис-алкены-2: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,19 + 0,43 n$
транс-алкены-4: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,17 + 0,43 n$
транс-алкены-3: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,17 + 0,43 n$
 алкены-I: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,15 + 0,43 n$
транс-алкены-2: $\lg V_s^{175^\circ} = -3,11 + 0,43 n$

Рис. 1. Зависимость логарифмов абсолютных удерживаемых объемов при 175° от числа атомов углерода для n -алканов и n -алкенов C_6 — C_{10} . Обозначения точек: 1 — n -алканы, 2 — алкены-1, 3 — *цис*-алкены-2, 4 — *транс*-алкены-2, 5 — *цис*-алкены-3, 6 — *транс*-алкены-3, 7 — *цис*-алкены-4, 8 — *транс*-алкены-4.

Обозначения кривых: 1 — n -алканы, 2 — *транс*-алкены-2, 3 — алкены-1, *транс*-алкены-3 и -4, 4 — *цис*-алкены-2 и -3, 5 — *цис*-алкены-4.

По нашим данным, при 150° уравнение для нормальных парафинов: $\lg V_s^{150^\circ} = -3,02 + 0,46 n$. В [7] * $\lg V_s^{150^\circ} = -3,12 + 0,48 n$.

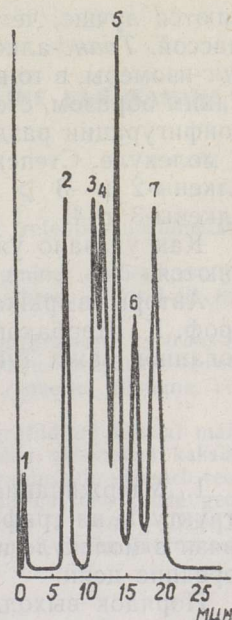
Времена удерживания изомерных n -алкенов с одинаковой геометрической конфигурацией, но с различным положением двойной связи, уменьшаются по мере перемещения двойной связи к центру. Наивысшими значениями абсолютных удерживаемых объемов обладают *транс*-алкены-2, т. е. *транс*-изомеры, имеющие двойную связь на самом конце цепи, а наименьшими — *цис*-алкены с двойной связью в самом центре молекулы (в данной работе *цис*-алкены-4). Порядок выхода отдельных компонентов следующий: *цис*-алкен-4, *цис*-алкен-3, *цис*-алкен-2, *транс*-алкен-4, *транс*-алкен-3, алкен-1, *транс*-алкен-2. Таким образом, все *транс*-изомеры выходят за *цис*-изомерами. Удерживание изомеров с одинаковой пространственной структурой определяется положением двойной связи в молекуле и увеличивается с перемещением двойной связи к концу цепи.

Алкены-1 выходят между *транс*-алкенами-3 и -2. Порядок выхода компонентов в пределах отдельных групп геометрических изомеров согласуется с их температурами кипения, как это видно и из табл. 1. Например, температуры кипения *цис*-гептенов-2 и -3 — $98,5$ и $95,8^\circ$, а абсолютные объемы удерживания — $3,30$ и $2,83$ мл/м^2 при 125° и т. д. К сожалению, различия между объемами удерживания *цис*-алкенов-2, *транс*-алкенов-3, -4 и -5 и алкенов-1 (в случае ноненов и деценов) незначительны при выбранных нами условиях и их разделение оказалось невозможным (рис. 2). Таким образом, на графитированной саже при описанных условиях полностью не разделяются группы *цис-транс*-изомеров, но очень просто и быстро идентифицируются *цис*- и *транс*-изомеры алке-

* В русском издании книги допущена ошибка.

Рис. 2. Хроматограмма смеси нормальных ноненов на графитированной саже. 1,23-метровая колонка, диаметр — 3,5 мм, температура колонки 150°, скорость аргона — 30 мл/мин, давление аргона при входе — 644 мм Hg, количество пробы — 1 мл насыщенного пара.

1 — воздух, 2 — *n*-октан, 3 — *цис*-нонен-4, 4 — *цис*-нонен-3, 5 — *цис*-нонен-2 + *транс*-нонен-4 и -3, 6 — *транс*-нонен-2, 7 — *n*-нонан.



нов с одинаковым положением двойной связи. В табл. 2 приведены степени разделения для пар *цис-транс*-изомеров *n*-алкенов C_6 — C_{11} . Как видно, наивысшими значениями *K* для углеводов C_8 — C_9 обладают *цис-транс*-алкены-4, наименьшими — *цис-транс*-алкены-3. *Цис-транс*-алкены-2 занимают среднее положение, более близкое к алкенам-3. *Цис-транс*-изомеры децена-5 разделяются немного лучше, чем децены-2. Степень разделения пар *цис-транс*-изомеров *n*-ундеценов уменьшается в следующем порядке: ундецены-5 > ундецены-2 > ундецены-3 = ундецены-4.

Таблица 2

Степени разделения *K* для пар *цис-транс*-алкенов с одинаковым положением двойной связи

<i>n</i> -Алкены	Температура колонки, °C	Алкены-2	Алкены-3	Алкены-4	Алкены-5
Гексены	75	1,3	0,4	—	—
Гептены	100	1,4	1,3	—	—
Октены	125	1,6	1,1	2,2	—
Нонены	150	1,4	1,3	1,8	—
Децены	175	1,2	0,9	1,6	1,3
Ундецены	200	0,9	0,8	0,8	1,3

По-видимому, разности между пространственной структурой геометрических изомеров большие для алкенов, имеющих двойную связь в центре или около центра цепи (алкены-5 и -4). Степени разделения одинаковых геометрических изомеров *n*-алкенов с различным положением двойной связи приведены в табл. 3. *Цис*-изомеры алкенов-2 и -3 разде-

Таблица 3

Степени разделения *K* для пар алкенов одинаковой геометрической структуры с различным положением двойной связи

<i>n</i> -Алкены	Температура колонки, °C	<i>цис</i> -Алкены-2 и -3	<i>цис</i> -Алкены-3 и -4	<i>транс</i> -Алкены-2 и -3
Гексены	75	—	—	1,2
Гептены	100	1,1	—	1,1
Октены	125	1,0	0,8	1,6
Нонены	150	0,9	0,7	1,0
Децены	175	0,7	0,6	1,0

ляются лучше, чем *цис*-алкены-3 и -4 с определенной молекулярной массой. *Транс*-алкены-2 и -3 разделяются лучше, чем соответствующие *цис*-изомеры, в то время как *транс*-алкены-3 и -4 вообще не разделяются. Таким образом, степень разделения зависит не только от геометрической конфигурации разделяемых молекул, но и от положения двойной связи в молекуле. Степень разделения убывает в следующем порядке: *транс*-алкены-2 и -3 > *цис*-алкены-2 и -3 > *цис*-алкены-3 и -4 > *транс*-алкены-3 и -4.

Как указано уже ранее, *цис*-2 и *транс*-3, -4 и -5-изомеры не разделяются.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А. Киселеву и проф. К. Щербаковой за любезное предоставление термически графитированной сажи Т-168, 3000°.

Выводы

1. Удерживание нормальных алкенов одинаковой геометрической структуры на графитированной саже определяется положением двойной связи в молекуле и уменьшается по мере перемещения двойной связи к середине цепи.

Порядок выхода *n*-алкенов из колонки следующий: *цис*-алкен-5, -4, *цис*-алкен-3, *цис*-алкен-2, *транс*-алкен-5, -4, *транс*-алкен-3, *транс*-алкен-2.

2. Абсолютные удерживаемые объемы *цис*-алкенов-2 и *транс*-алкенов-5, -4, -3 практически совпадают. Поэтому на графитированной саже в случае присутствия всех указанных компонентов невозможно разделить *цис-транс*-изомеры на отдельные группы.

3. Газо-адсорбционная хроматография на графитированной саже может быть рекомендована как простой и быстрый метод как для аналитического, так и препаративного разделения более простых смесей алкенов, полученных, например, при синтезе алкенов из соответствующих алкинов.

4. Степень разделения пар геометрических изомеров уменьшается в следующем порядке: алкены-4 > алкены-5 > алкены-2 > алкены-3, а одинаковых геометрических изомеров с различным положением двойной связи: *транс*-алкены-2, -3 > *цис*-алкены-2, -3 > *цис*-алкены-3, -4 и *транс*-алкены-3, -4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bendel E., Kern M., Janssen R., Steffan G., *Angew. Chem.*, **74**, 905 (1962).
2. Bendel E., Fell B., Gartzen W., Kruse G., *J. Chrom.*, **31**, 531 (1967).
3. Эйзен О., Ранг С., Эйзен Ю., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **15**, 77 (1967).
4. Fauvet J. E., Pazdzerski A., Blouri B., *Bull. Soc. Chim. France*, Nr. 12, 4732 (1967).
5. Chapman L. R., Kuemmel D. F., *Anal. Chem.*, **37**, 1601 (1965).
6. Rang S., Eisen O., Kuningas K., *ENSIV TA Toimet., Keem. Geol.*, **19**, 99 (1970).
7. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967; Kiselev A. V., Jashin Ja. J., *La Chromatographie Gaz-solide*, Paris, 1969.
8. Stscherbakowa K. D., *Gas-Chromatographie*, Leipzig, 1968, 533.
9. Бойкова А. С., Щербакова К. Д., *Нефтехимия*, **7**, 451 (1967).
10. Киселев А. В., Кузнецов А. В., Филатова И. Ю., Щербакова К. Д., *Ж. физ. химии*, в печати, (1970).
11. Киселев А. В., Мичунова И. А., Яшин Я. И., *Ж. физ. химии*, **42**, 1235 (1968).
12. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., *Курс газовой хроматографии*, М., 1967, с. 50.

SILVIA RANG, AIME PILT, O. EISEN

KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKE GAASIKROMATOGRAAFILINE LAHUTAMINE GRAFIIDITUD TAHMAL

1. *n*-alkeenid C₆...C₁₀

Määrati *n*-alkeenide C₆...C₁₀ gaasikromatograafilised näitajad (retentsiooniruumalad, eraldusastmed).

n-alkeenide isomeeride väljumise järjekord kolonnist on järgmine: *cis*-5-alkeen ja *cis*-4-alkeen, *cis*-3-alkeen, *cis*-2-alkeen, *trans*-5-alkeen ja *trans*-4-alkeen, *trans*-3-alkeen, *trans*-2-alkeen.

Ühesuguse molekulkaaluga *cis*-2-alkeeni ja *trans*-5-alkeeni, *trans*-4-alkeeni ja *trans*-3-alkeeni absoluutsed retentsiooniruumalad langevad praktiliselt kokku. Seepärast ei ole võimalik grafiiditud tahmal eraldada *cis*- ja *trans*-isomeere kahe omaette rühmana, kui segus esinevad kõik isomeerid.

Ühesuguse geomeetrilise ehitusega *n*-alkeenide adsorptsiooni grafiiditud tahmal määrab kaksiksideme asend molekulis. Absoluutsed retentsiooniruumalad vähenevad kaksiksideme nihkumisel ahela keskele. *Cis*- ja *trans*-isomeeride paaride eraldusaste väheneb reas 4-alkeen>5-alkeen>2-alkeen>3-alkeen. Erineva kaksiksideme asetusega ühesuguste geomeetriliste isomeeride eraldusaste väheneb järgnevalt: *trans*-2-alkeen ja *trans*-3-alkeen>>*cis*-2-alkeen ja *cis*-3-alkeen>*cis*-3-alkeen ja *cis*-4-alkeen ning *trans*-3-alkeen ja *trans*-4-alkeen.

SILVIA RANG, AIME PILT, O. EISEN

GASCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE AUF GRAPHITIERTEM RUSS

1. *n*-Alkene C₆—C₁₀

Es wurde gezeigt, daß die Elutionsreihenfolge von *n*-Alkenen gleicher geometrischer Struktur durch die Lage der Doppelbindung im Molekül bestimmt wird. Die absoluten Retentionsvolumina vermindern sich mit der Verschiebung der Doppelbindung zur Molekülmitte. Die isomeren Alkene gleicher Molekülmasse eluieren aus der Kolonne in der folgenden Reihe: *cis*-Alken-5, -4; *cis*-Alken-3; *cis*-Alken-2; *trans*-Alken-5, -4; *trans*-Alken-3; *trans*-Alken-2.

Da die absoluten Retentionsvolumina von *cis*-Alken-2 und *trans*-Alken-5, -4 und -3 gleicher Molekülmasse praktisch gleich sind, ist die Trennung von *cis-trans*-Isomeren in zwei separate Gruppen nicht möglich, wenn alle Isomere im Gemisch vorgekommen sind.

Die Auflösung von geometrischen Isomeren nimmt in der Reihe Alken-3<Alken-2<<Alken-5<Alken-4 zu. Die Auflösung der geometrischen Isomere gleicher Struktur nimmt in der folgenden Reihe ab: *trans*-Alken-2 und -3>*cis*-Alken-2 und -3, *cis*-Alken-3 und -4 und *trans*-Alken-3 und -4.