

ХЕЛЬЮ РАУДЕ, О. ЭЙЗЕН, Т. САҚС, А. ТАЛВАРИ

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В соответствии с программой изучения физико-химических свойств ненасыщенных углеводородов были синтезированы следующие циклопентеновые углеводороды: 1- и 3-метил-, -этил-, -пропил-, -изопропил-, -бутил-, -изобутил-, -амил-, -изоамил-, -гексил-, -аллил-, -фенил- и -бензилциклопентены. Соединения с заместителем в 1-положении циклопентенового кольца были синтезированы из циклопентанона и соответствующего алкил-Mg-галогенида [1]. Соединения с заместителем в 3-положении были изготовлены из 3-хлорциклопентена и соответствующего алкил-Mg-бромида [2].

Синтезированные продукты предварительно очищались дистилляцией. Очистка их ректификацией весьма затруднительна и не дает всегда желаемых результатов, поэтому в настоящей работе изучалась возможность получения чистых циклопентеновых углеводородов методом препаративной газовой хроматографии.

Препаративной очистке предшествовала разработка методики разделения циклопентеновых углеводородов на аналитическом газовом хроматографе. Данных по газохроматографическому разделению циклопентеновых углеводородов в литературе опубликовано мало. В [3] приведено разделение изомерных 1-, 3- и 4-метилциклопентенов и метиленициклопентана, а также 1-, 3- и 4-этилциклопентенов и этилиденциклопентана на колонке с AgNO_3 и гликолем. Колонки с AgNO_3 в настоящей работе не использовались из-за недостаточной термической стойкости.

Ранее для разделения и очистки некоторых 1-алкилциклопентенов нами применялась четырехметровая препаративная колонка с твином 80. В данном случае мы пытались подобрать стационарную фазу, которая была бы селективной к исследуемым соединениям при достаточной термической стойкости. Таким является, например, 1, 2, 3-трис(2-цианэтоксипропан с максимально допустимой температурой колонок 180°C [4]. На 1, 2, 3-трис(2-цианэтоксипропане хорошо разделяются 1- и 3-изомеры алкилциклопентенов (рис. 1). На этой же фазе разделяются даже геометрические изомеры *n*-алкенов (рис. 2).

Целью данного исследования было разделение синтезированных циклопентенов от загрязняющих их примесей. Одной из трудно отделяющихся примесей 1-алкилциклопентенов является соответствующей алкилиденциклопентан, присутствие которого было установлено методом гидрогенизации в микроакторно-газохроматографическом режиме. Разделение синтезированных 1-алкилциклопентенов и соответствующих алкилиденциклопентанов на колонке с 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропаном иллюстрирует рис. 3. Оно ухудшается с ростом длины алкильной цепи.

Это обстоятельство оказывает существенное влияние на количество вещества, вводимое в препаративный хроматограф за один цикл и, следовательно, на выход очищенного продукта и его чистоту. В связи с этим пришлось пользоваться двойным хроматографированием 1-бутил-, 1-амил- и 1-гексилциклопентенов для получения препаратов нужной степени чистоты. В дополнение к полярной



Рис. 1. Хроматограмма смеси 1- и 3-алкилциклопентенов. Колонка 1 (см. табл. 1), $T 81^{\circ}\text{C}$, скорость газа-носителя (N_2) 55 мл/мин . Пики: 1 — 3-метилциклопентен, 2 — 1-метилциклопентен, 3 — 3-этилциклопентен, 4 — 1-этилциклопентен, 5 — 3-*n*-пропилциклопентен, 6 — 1-*n*-пропилциклопентен, 7 — 3-*n*-бутилциклопентен, 8 — 1-*n*-бутилциклопентен, 9 — 3-*n*-амилциклопентен, 10 — 1-*n*-амилциклопентен, 11 — 3-*n*-гексилциклопентен, 12 — 1-*n*-гексилциклопентен.

колонке с 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропаном была изготовлена колонка с апиезоном *L* главным образом для очистки высококипящих циклопентенов (1- и 3-изомеры фенол-, бензил- и гексилциклопентенов), которая оказалась пригодной и для очистки 1-метил-, 3-метил-, 1-изопропил-, 3-изопропил-, 3-*n*-амил- и 3-изоамилциклопентенов.

В настоящей работе препаративное разделение осуществлялось на хроматографе РГК-3 Выруского завода газоанализаторов. Чистота исходных и очищенных алкилциклопентенов определялась на хроматографе «Хром-3», снабженном пламенно-ионизационным детектором. Характеристика промаграфических колонок для анализа и очистки циклопентенов приведена в табл. 1.

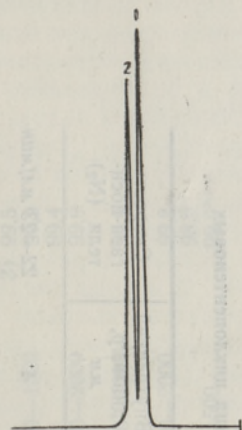


Рис. 2. Хроматограмма геометрических изомеров октена-2. Колонка 1 (см. табл. 1), $T 70^{\circ}\text{C}$, скорость газа-носителя (N_2) 60 мл/мин . Пики: 1 — октен-2(транс), 2 — октен-2(цис).

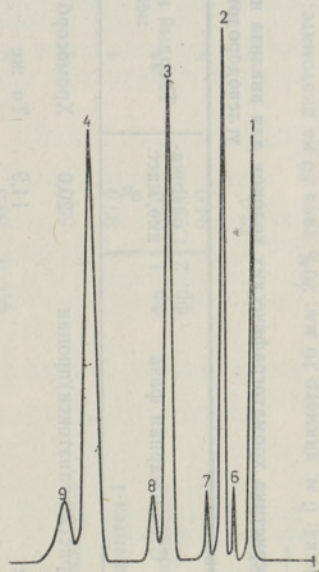


Рис. 3. Хроматограмма смеси 1-алкилциклопентенов. Колонка 1 (см. табл. 1), $T 75^{\circ}\text{C}$, скорость газа-носителя (N_2) 55 мл/мин . Пики: 1 — 1-этилциклопентен, 2 — 1-*n*-пропилциклопентен, 3 — 1-*n*-бутилциклопентен, 4 — 1-*n*-амилциклопентен, 6—9 — соответствующие алкил-иденциклопентаны.

Таблица 1

Характеристика хроматографических колонок для анализа и препаративного разделения циклопентеновых углеводородов

Колонка	Стационарная фаза	Содержание, масс. %	Твердый носитель, меш	Длина колонки, м	Внутренний диаметр, мм	Скорость газа-носителя (N ₂)
1	1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан	20,0	Хромосорб Р 60—80	6	4	22—23 мл/мин
2	То же	14,9	То же	3,0	4	25 мл/мин
3	Апезон L	19,6	Хроматон N 45—60	3,6	6	43—66 мл/мин
4	1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан	18,5	Хромосорб А 30—45	4	18	5,1—15,0 л/ч
5	Апезон L	20,5	Хроматон N 45—60	4	18	8,0—14,4 л/ч
6	1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропан	18,5	Хромосорб А 30—40	6	14	10,5 л/ч

Примечание. Скорость водорода 38,0—50,0, скорость воздуха 560—650 мл/мин.

Таблица 2

Условия препаративной очистки циклопентеновых углеводородов

Соединение	Содержание в очищаемой пробе, %	Условия препаративной очистки			Чистота раздельного циклопентена, %
		Колонка (см. табл. 1)	Температура колонки, °С	Количество пробы, вводимое в один цикл, мл	
1	2	3	4	5	6
1-Метилциклопентен-1	95,6	5	78	3000	99,9
3-Метилциклопентен-1	39,0	5	78	1200—1300	99,9
1-Этилциклопентен-1	фр. 1 73,6 фр. 2 74,6	*	75	300—500	99,1 99,9

1	2	3	4	5	6
3-Этилциклопентен-1	95,3	4	58	1000—2000	99,9
1-н-Пропилциклопентен-1	60,0	4	68	200—400	99,2
3-н-Пропилциклопентен-1	70,0	4	84	1000	99,9
1-Изопропилциклопентен-1	52,0	5	94	1500	98,8
3-Изопропилциклопентен-1	55,0	4	90	1000—3000	99,9
1-н-Бутилциклопентен-1	98,5	5	130	2000	99,9
3-н-Бутилциклопентен-1	55,0	4	100	200—300	99,0***
1-Изоамилциклопентен-1	97,0	4	106	1000—2000	99,9
3-Изоамилциклопентен-1	89,5	4	94	1000	99,6
1-н-Амилциклопентен-1	41,2	4	103	1000	99,8
3-н-Амилциклопентен-1	67,5	4	77	200—800	99,9***
1-Изоамилциклопентен-1	35,0	5	110	300—500	99,3
3-Изоамилциклопентен-1	95,5	4	85	1500—2000	1) 97,4
1-Изоамилциклопентен-1	75,0	4	130—150	1000	2) 98,6
3-Изоамилциклопентен-1	72,0	6	118	1000—2000	3) 97,7
1-н-Гексилциклопентен-1	79,8	4	142	300	99,8***
3-н-Гексилциклопентен-1	83,5	5	110	200—300	99,8
1-Аллилциклопентен-1	55,0	4	114	2000	1) 99,3
3-Аллилциклопентен-1	95,0	4	122	800—1000	2) 99,7
1-Фенилциклопентен-1	92,0	**	149	1000—2000	3) 99,5
3-Фенилциклопентен-1	94,0	5	158	500—1000	99,9
1-Бензилциклопентен-1	52,0	5	98	1000—2000	99,9
			88	500—1000	99,5
			178	1200—2000	99,2
			190	1500	98,9
			194		99,9***
			203		
			170		

* Колонка: 6 м, диаметр 16 мм; 20% твин 80 на диатомите; ** колонка: 2 м, диаметр 14 мм, 20% апнезон L на диатомите.

*** Хроматографировали дважды.

После предварительного анализа пробы вводились в препаративный хроматограф при помощи шприца. Количество вводимого в колонку циклопентена составляло 150—3000 μ л в зависимости от количества примесей и их отделения от очищаемого компонента. Стеклянные ловушки охлаждались льдом, смесью льда с солью или смесью ацетона с твердой углекислотой. Для ускоренного удаления следующих за главным компонентом примесей изменялось направление потока газа-носителя. Во всех опытах газом-носителем служил азот. Выход очищаемого компонента составлял в среднем 50—70%.

Условия и результаты очистки отдельных циклопентенов приведены в табл. 2, откуда следует, что большинство полученных соединений характеризуется высокой степенью чистоты. В связи с этим использованную методику можно считать пригодной для получения чистых циклопентеновых углеводородов в миллилитровых количествах. Целесообразной является также предварительная очистка вещества, которая способствует получению более чистых конечных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutz G. A., Bearse A. E., Leonard J. E., Croxton F. C., J. Am. Chem. Soc., 70, 4139 (1948).
2. Синтезы органических соединений, Сб. 1, М.—Л., 1950, с. 19.
3. Shabtai J., Herling J., Gil-Av E., J. Chromatogr., 2, 406 (1959).
4. Руководство по газовой хроматографии, М., 1969.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/VII 1971

HELJU RAUDE, O. EISEN, T. SAKS, A. TALVARI

TSÜKLOPENTEENIREA SÜSIVESINIKE PUHASTAMINE PREPARATIIVSE GAASIKROMATOGRAAFI ABIL

Sünteesitud tsüklopenteenirea süsivesinike 1- ja 3-isomeerid puhastati preparatiivse gaasikromatograafi PGK-3 abil, kasutades kolonnides statsionaarsete faasidena 1,2,3-tris(2-tsüanoetoksü)propani või Apiezon L.

HELJU RAUDE, O. EISEN, T. SAKS, A. TALVARI

PURIFICATION OF CYCLOPENTENE HYDROCARBONS BY PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY

Prepared 1- and 3-isomers of cyclopentene hydrocarbons were purified on preparative gas-chromatograph PGK-3, using 1, 2, 3-tris(2-cyanoethoxy)propane or Apiezon L as stationary phases.