

## ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.М.Набивач

Химико-технологический институт, 320640, ГСП, Днепропетровск, 5, СССР

Поступило в редакцию 15. 1. 1976 г.

На примере различных неподвижных жидких фаз (эфирь фталевой и себаценовой кислот, нитро- и динитропроизводные бензольного ряда, производные диаминодифенилметана и нафталина) показано, что параметры удерживания углеводородов различных классов линейно связаны с показателем преломления и поверхностным натяжением жидкой фазы. Линейная зависимость не всегда соблюдается для ароматических углеводородов. При использовании  $\alpha$ -замещенных нафталина в качестве неподвижных фаз отношение объемов удерживания ароматических и неароматических углеводородов связано линейной зависимостью с величиной нафталиновых констант  $\sigma_{ij}$ .

Установление взаимосвязи между параметрами удерживания углеводородов и физико-химическими константами неподвижной жидкой фазы дает возможность охарактеризовать межмолекулярное взаимодействие в системе растворенное вещество-растворитель с точки зрения макрохарактеристик последнего.

В ряде работ показано, что элюционные характеристики в газовой хроматографии зависят от таких физико-химических свойств неподвижной жидкой фазы как диэлектрическая проницаемость<sup>1,2</sup>, показатель преломления и молярная рефракция<sup>2,3-6</sup>, поверхностное натяжение<sup>4,7</sup>, величина констант  $\sigma$  уравнения Гаммета<sup>3,8-10</sup>. Как показано на примере отношения объемов удерживания 2,2,4-триметилпентана и *n*-гептана<sup>11</sup>, подобную зависимость элюционных параметров наиболее удобно рассматривать для гомологических рядов соединений, обладающих сходной структурой и отличающихся функциональными группами.

В качестве растворителей выбраны гомологические ряды соединений: эфиры себаценовой и фталевой кислот, монозамещенные нафталина, производные диаминодифенилметана, нитро- и динитропроизводные бензольного ряда.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования\* проводили на хроматографах Цвет-1 и Цвет-4, выпускаемых Дзержинским филиалом ОКБА. Длина колонки из нержавеющей стали составляла 1 м, внутренний диаметр — 4 мм. Количество жидкой фазы составило 25% от массы твердого инертного носителя,

\* В экспериментальной работе принимала участие инж. Криворучко И. С.

в качестве которого использовали хроматон N-AW-НМДС (35—60 меш) (Лахема, г. Брно). Температура колонки —  $80 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Расход газа-носителя (гелий) равнялся 40 мл/мин.

В качестве неподвижных жидких фаз использованы дидецил-, динонил-, диамил-, дициклогексил- и дифенилфталаты, динонил-, дигептил- и дибутилсебацинаты, 4,4-диаминодифенилметан, 4,4-тетраметилдиаминодифенилметан, 4,4-тетразилдиаминодифенилметан, этил-*m*-нитробензоат, *o*-нитроанизол, *m*-нитробензальдегид, 2,4-динитроанизол, 2,4-динитрофенетол, 2,4-динитроэтилбензол, 2,4-динитробензальдегид, 1-метилнафталин, 1-нафтамин, 1-нафтол, *N*-фенил-1-нафтиламин, *N,N*-диметил-1-нафтиламин, 1-этил-, 1-бензил-, 1-йод-, 1-бром-, 1-хлор-, 1-метокси-, 1-нафто- и 1-нитронафталин.

На колонках с перечисленными неподвижными фазами были измерены времена удерживания *n*-гексана, *n*-гептана, 2,4-диметилпентана, 3,3-диметилпентана, циклогексана, метилциклогексана, бензола и толуола. Воспроизводимость напаметров удерживания не ниже 1%. По экспериментальным данным рассчитывали объемы удерживания и их отношения (*r*) для отдельных пар углеводородов. В дальнейшем рассматривали корреляции величин *r* или  $\lg r$  с физико-химическими свойствами жидкой фазы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Полученный экспериментальный материал позволил установить, что изменение параметров удерживания углеводородов определенным образом зависит

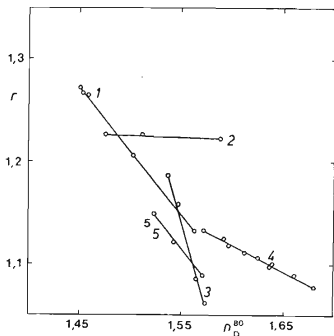


Рис. 1.

Зависимость *r* 2,4-диметилпентана и *n*-гексана от показателя преломления неподвижных фаз

1 эфиры фталевой кислоты; 2 диаминодифенилметаны; 3 динитропроизводные бензола; 4 монозамещенные нафталина; 5 нитропроизводные бензола.

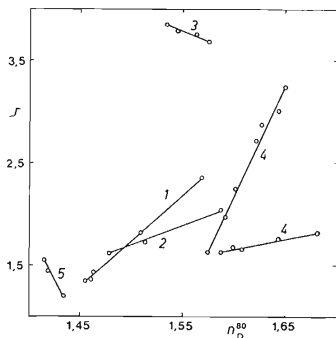


Рис. 2.

Зависимость *r* бензола и циклогексана от показателя преломления неподвижных фаз 1 эфиры фталевой кислоты; 2 диаминодифенилметаны; 3 динитропроизводные бензола; 4 монозамещенные нафталина; 5 эфиры себаценовой кислоты.

от показателя преломления растворителя. Так, величина  $r$  изопарафиновых и парафиновых (рис. 1), ароматических и нафтеновых углеводородов (рис. 2) с одинаковым числом углеродных атомов или имеющих близкие температуры кипения линейно связана с показателем преломления растворителя.

При этом угол наклона и относительное положение кривых служат сравнительной характеристикой разделительной способности растворителей, принадлежащих к различным ромологическим рядам. Например, если для разделения 2,4-диметилпентана и *n*-гексана (рис. 1) предпочтение следует отдать эфирам фталевой кислоты и производным диаминодифенилметана, то наибольший коэффициент разделения бензола и циклогексана достигается на колонках с динитропроизводными бензола и монозамещенными нафталина. Для последней группы растворителей рассматриваемая зависимость представлена двумя кривыми, одна из которых образована алкил- и галоиднафталинами, а вторая — более полярными фазами, удерживание ароматических углеводоро-

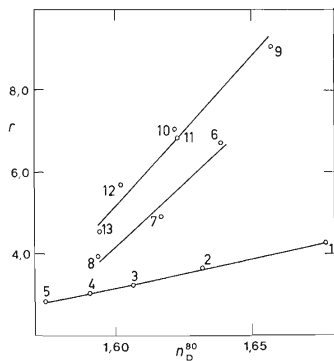


Рис. 3.

Зависимость  $r$  бензола и *n*-гексана от показателя преломления монозамещенных нафталина

1 1-йоднафталин; 2 1-бромнафталин; 3 1-хлорнафталин; 4 1-метилнафталин; 5 1-этилнафталин; 6 *N*-фенил-1-нафтиламин; 7 1-бензилнафталин; 8 *N,N*-диметил-1-нафтиламин; 9 1-нафтиламин; 10 1-нитронафталин; 11 1-нафтол; 12 1-нафтонитрил; 13 1-метоксинафталин.

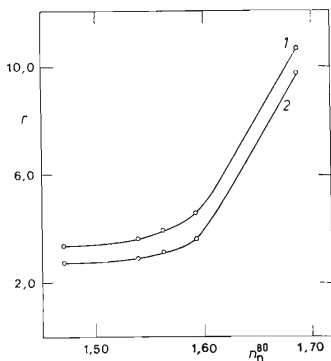


Рис. 4.

Зависимость  $r$  углеводородов от показателя преломления производных диаминодифенилметана

1 бензол/*n*-гексан; 2 бензол/2,4-диметилпентан.

дов на которых гораздо сильнее. Более наглядно это видно на примере отношения объемов удерживания бензола и *n*-гексана. Рассматриваемая зависимость при этом характеризуется тремя кривыми (рис. 3). Первая, имеющая наименьший угол наклона, образована алкул- и галоиднафталинами, вторая — производными нафталина с заместителями, обуславливающими стерический эффект, третья кривая включает полярные азот- и кислородзамещенные нафталина. Объем удерживания бензола на колонках с неподвижными фазами, образующими две последние кривые, заметно больше, в то время как удерживание неароматических углеводородов почти не изменяется. Поэтому угол наклона указанных кривых больше, чем наклон кривой, образованной менее полярными фазами.

Следует отметить, что изменение величины  $r$  или  $\lg r$  ароматических и неароматических углеводородов с ростом коэффициента преломления некоторых растворителей, обладающих высокой степенью рефракции и характеризующихся сильным удерживанием ароматических соединений, носит нелинейный характер (рис. 4).

Аналогичный криволинейный характер имеет зависимость величины  $r$  ароматических и неароматических углеводородов от поверхностного натяжения

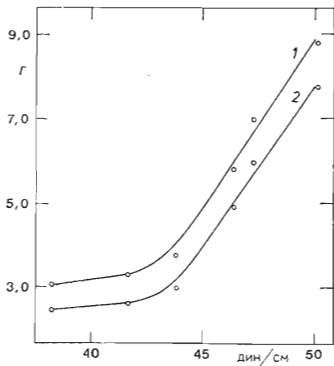


Рис. 5.

Зависимость  $r$  углеводородов от поверхностного натяжения монозамещенных нафталина

1 бензол/*n*-гексан; 2 бензол/2,4-диметилпентан.

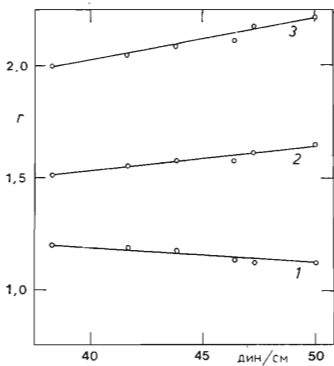


Рис. 6.

Зависимость  $r$  углеводородов от поверхностного натяжения монозамещенных нафталина

1 2,4-диметилпентан/*n*-гексан; 2 *n*-гептан/3,3-диметилпентан; 3 *n*-гептан/2,4-диметилпентан.

монозамещенных нафталина (рис. 5). Ход кривых свидетельствует о том, что удерживание ароматических углеводородов увеличивается с ростом поверхностного натяжения неподвижной жидкой фазы. Это относится, в частности, к 1-нафтиламину, 1-нитронафталину, 1-нафтолу, относительно удерживание бензола и толуола на которых в 2–3 раза сильнее, чем на алкил- и галоид-нафталинах. Это связано, повидимому, с большим удерживанием ароматических систем за счет молекулярных сил сцепления, степень некомпенсированности которых для растворителей с повышенным поверхностным натяжением выше.

Вместе с тем зависимость величины  $r$  изопарафиновых и парафиновых углеводородов от поверхностного натяжения замещенных нафталина носит линейный характер (рис. 6). Для нафтеновых и парафиновых углеводородов линейная зависимость соблюдается лишь для соответствующих углеводородов (рис. 7).

Определенный интерес вызывает рассмотрение связи параметров удерживания углеводородов с константой  $\sigma$  уравнения Гаммета. Согласно обычной трактовке уравнение Гаммета, а следовательно и константа  $\sigma$  заместителя, передаст полярный эффект, который включает все процессы, с помощью которых заместитель может изменять электростатические силы, действующие

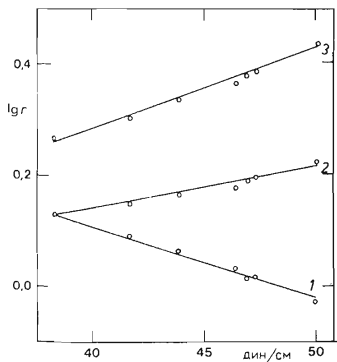


Рис. 7

Зависимость  $\lg r$  углеводородов от поверхностного натяжения монозамещенных нафталина

1 н-гептан/циклогексан; 2 метилциклогексан/н-гексан; 3 циклогексан/н-гексан.

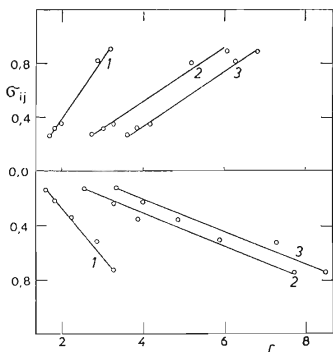


Рис. 8.

Зависимость  $r$  углеводородов от величины нафталиновых констант  $\sigma_{ij}$

1 бензол/циклогексан; 2 бензол/2,4-диметилпентан; 3 толуол/н-гептан.

в области боковой цепи ароматического ядра<sup>12</sup>. Константа  $\sigma$  характеризует электронную природу заместителей, которые обладая определенной способностью взаимодействовать и влиять как на  $\pi$ -заряды, так и на порядки связей бензольного ядра, обуславливают соответствующие изменения распределения электронной плотности в нем. Иными словами, константа  $\sigma$  пропорциональна эффективному  $\pi$ -заряду, который индуцирует заместитель на узловом атоме углерода ароматической системы, связанном с реакционным центром. Чем более положительным является изменение такого заряда, тем большую положительную величину  $\sigma$  имеет соответствующий заместитель. Отрицательными значениями  $\sigma$  характеризуются те заместители, которые повышают электронную плотность на атоме углерода бензольного или нафталинового ядра.

Связь удерживания углеводородов с константной  $\sigma$  рассмотрена на примере замещенных нафталина. Значения нафталиновых констант  $\sigma_{ij}$  рассчитали по формуле Дьюара и Грисдейла<sup>13</sup>. Как видно из таблицы I, полученные значения констант  $\sigma_{ij}$  хорошо коррелируют с величиной относительной полярности по Роршнайдеру. Аналогичная корреляция наблюдается также и для величины  $r$  ароматических и неароматических углеводородов, лежащей в основе определения относительной полярности неподвижных жидких фаз по Роршнайдеру.

Как видно из рис. 8, изменение величины  $r$  для различных пар ароматических и неароматических углеводородов связано линейной зависимостью с абсолютной величиной  $\sigma_{ij}$ , причем указанная зависимость для любой пары рассматриваемых компонентов состоит из двух кривых, соответствующих знаку  $\sigma_{ij}$ .

Таблица I

Значения полярности и константы  $\sigma$  для  $\alpha$ -замещенных нафталина

Неподвижная фаза	Полярность по Роршнайдеру, %	$\sigma_{ij}$
1-Метилнафталин	30	-0,14
1-Хлорнафталин	31,5	0,26
1-Бромнафталин	32	0,30
N,N-Диметил-1-нафтиламин	33	-0,24
1-Йоднафталин	35	0,39
1-Метоксинафталин	43	-0,36
1-Нафтонитрил	54	0,79
1-Нитронафталин	54	0,86
1-Нафтол	57	-0,52
1-Нафтиламин	73	-0,72

Кривые с положительным направлением образованы производными нафталина, содержащими в  $\alpha$ -положении следующие заместители: Cl, Br, J, CN,  $\text{NO}_2$ ; с отрицательным —  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{OCH}_3$ , OH,  $\text{NH}_2$ .

Степень разделения углеводов увеличивается с ростом абсолютной величины константы  $\sigma_{1j}$ . Это объясняется, очевидно, более сильной поляризуемостью молекул ароматических углеводов под влиянием электронного поля, создаваемого заместителем, и, следовательно, более прочным удерживанием этих углеводов по сравнению с неароматическими. Полученные данные свидетельствуют о том, что производные нафталина с электронодонорными заместителями обеспечивают больший коэффициент разделения рассмотренных пар углеводов.

Установленные закономерности могут быть использованы для оценки полярности неподвижных жидких фаз и межмолекулярного взаимодействия в газожидкостной хроматографии.

#### Литература

1. Анваер Б. И., Жуховицкий А. А., Литовцева И. И., Сахаров В. М., Туркельтауб Н. М.: Ж. аналит. химии 19, 178 (1964).
2. Шевчук И. М., Гранжан В. А., Богословский Ю. Н., Сахаров В. М. В сб. *Газовая хроматография*, вып. 14, стр. 4. НИИТЭХИМ, Москва 1970.
3. Набивач В. М.: Нефтепереработка и нефтехимия 12, 25 (1963).
4. Туркельтауб Н. М., Анваер Б. И.: *Труды ВНИГНИ*, вып. 44, стр. 49, Москва 1970.
5. Анваер Б. И., Канчеева О. А., Темина С. С. В сб. *Газовая хроматография*, вып. 12, стр. 23. НИИТЭХИМ, Москва 1970.
6. Шевчук И. М., Богословский Ю. Н., Сахаров В. М.: Ж. аналит. химии 25, 2018 (1970).
7. Анваер Б. И., Золотарева О. В., Темина С. С. В сб. *Новые сорбенты для хроматографии*, вып. 18, стр. 53. НИИТЭХИМ, Москва 1972.
8. Araki T., Goto R., Ono A.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 82, 1081 (1961).
9. Гайле А. А., Лейтман Я. И.: Ж. физ. химии 41, 2886 (1967).
10. Karger V. L., Elmhrik Y., Stern R. L.: Anal. Chem. 40, 1227 (1968).
11. Набивач В. М., Криворучко И. С. В сб. *Успехи газовой хроматографии*, вып. 4, стр. 85. Казань 1975.
12. Жданов Ю. А., Минкин В. И. В книге *Корреляционный анализ в органической химии*, стр. 463. Изд. Ростовского университета, Ростов 1966.
13. Dewar M. J. S., Grisdale P. J.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 3548 (1962).