

CHROM. 4528

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE NITRILES

I. SÉPARATION DE NITRILES ISOMÈRES

G. A. DARDENNE, M. SEVERIN ET M. MARLIER

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences Agronomiques, Gembloux (Belgique)

(Reçu le 4 novembre 1969)

SUMMARY

Gas chromatography of nitriles. I. Separation of isomeric nitriles

A method is described for the gas chromatography of thirteen nitriles from C_2 to C_8 . Comparative studies on eight columns have been made. The ideal conditions were determined. The technique is especially useful for the identification of isomeric nitriles.

INTRODUCTION

Les séparations de nitriles aliphatiques par chromatographie en phase gazeuse ont fait l'objet d'un nombre restreint de publications. Ce sont surtout les nitriles supérieurs qui ont été étudiés et nous n'avons pas trouvé dans la littérature des travaux traitant de la séparation d'un nombre important de nitriles isomères.

LINK *et al.*¹ ont séparé les nitriles normaux de C_{12} à C_{20} sur une colonne de Carbowax 4000 monostéarate. LYSYJ² a étudié la résolution d'un mélange de méthacrylonitrile, acrylonitrile, acétonitrile et propionitrile sur une colonne polaire de Carbowax 4000 et sur une colonne de Craig. STEVENSON ET LUCK³ ont étudié des nitriles provenant de la décarboxylation d'acides aminés sous l'action de la N-bromo-succinimide et de la N-bromoacétamide. MCGREGOR ET CARPENTER⁴ ont séparé l'acétonitrile, l'isobutyronitrile et l'isovaléronitrile sur des colonnes de Carbowax, LAC-446 et Silicone GESF-96. PARIMSKII ET SHELOMOV⁵ ont étudié les nitriles aliphatiques de C_7 à C_9 , de C_{10} à C_{16} et de C_{17} à C_{20} sur une colonne à 15% de silicone sur diatomite. TAMARASSO ET GUERRA⁶ ont séparé l'acétonitrile, l'acrylonitrile, le propionitrile et le méthacrylonitrile sur une colonne d'huile de paraffine sur Haloport F. Ils ont également identifié les isomères *cis* et *trans* du crotonitrile sur une colonne à 30% d'Octoil S sur Firebrick C 22. ARAD-TALMY *et al.*⁷ ont séparé sur une colonne de LAC-2-R-466 + H_3PO_4 un mélange d'acrylonitrile, propionitrile, butyronitrile, succinonitrile et adiponitrile en solution aqueuse contenant HCl et KCl. MUGNAINI ET CAMPELLI⁸ ont séparé les nitriles aliphatiques de C_4 à C_{10} sur une colonne d'Apiézon L à 210°. SEVERIN ET

RENARD⁹ ont séparé les nitriles aliphatiques à chaîne normale de C₂ à C₆ ainsi que l'isobutyronitrile et le 2-méthyl butyronitrile sur une colonne d'huile de Silicone 550 (Carlo Erba) sur Célite C 22.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les excellentes séparations obtenues par SEVERIN ET RENARD⁹ et en particulier celle pour trois nitriles isomères en C₅ nous ont incités à tenter la séparation de treize nitriles en mélange dont deux isomères en C₄, trois en C₅ et quatre en C₆.

Nitriles étudiés

Les essais ont été réalisés sur des nitriles du commerce (UCB et Fluka) et sur des nitriles que nous avons synthétisés et purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse. Les nitriles étudiés, leurs points d'ébullition et leurs provenances font l'objet du Tableau I.

TABLEAU I

PROVENANCE ET POINTS D'ÉBULLITION DES NITRILES

Nitriles	Provenance		Points d'ébullition
	Du commerce	De synthèse	
Acétonitrile	UCB ^a		80°
Propionitrile	Fluka ^a		96°
2-méthyl propionitrile	Fluka ^a		103°
Butyronitrile	Fluka ^b		116-117°
2-Méthyl butyronitrile		Dérivé bromé + KCN	125-126°
3-Méthyl butyronitrile	Fluka ^a		131°
Pentanenitrile	Fluka ^a		141°
2-Méthyl pentanenitrile		Dérivé bromé + KCN	145-146°
3-Méthyl pentanenitrile		Dérivé bromé + KCN	147-149°
4-Méthyl pentanenitrile	Fluka ^a		154°
Hexanenitrile	Fluka ^a		162°
Heptanenitrile	Fluka ^a		175°
Octanenitrile	Fluka ^a		197-198°

^a Produit purum.

^b Produit purissimum.

Synthèse de nitriles

Nous avons synthétisé le 2-méthyl butanenitrile, le 2-méthyl pentanenitrile et le 3-méthyl pentanenitrile. Ces nitriles ont été préparés suivant la méthode décrite dans le livre de VOGEL¹⁰. Elle consiste à chauffer à reflux l'halogénure d'alkyle correspondant avec le cyanure de potassium en solution hydroalcoolique.

Dans le cas du 2-méthyl butanenitrile et du 2-méthyl pentanenitrile, les halogénures d'alkyle sont respectivement le 2-bromobutane (Fluka) et le 2-bromopentane (Fluka).

Pour la synthèse du 3-méthyl pentanenitrile, nous avons préparé l'halogénure

TABLEAU II

CONDITIONS OPÉRATOIRES POUR LES DIFFÉRENTES SÉPARATIONS DE NITRILES

	Colonnes			
	1	2	3	4
Appareil	Aerograph 1520	Aerograph 1520	Aerograph 1520	Aerograph 1520
Colonne	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 3 m, 1/8 in.
Support et phase stationnaire	Chromosorb W, reg., 60-80 mesh + FFAP 16%	Porapak R	Porapak Q	Porapak R + FFAP 4%
Poids de phase	3,2 g	2,86 g	3,1 g	4,2 g
Température	190°	230°	230°	250°
Détecteur	250°	225°	225°	250°
Injecteur	Programmée:	Programmée:	Programmée:	Programmée:
Colonne	temp. initiale, 90°; isothermie, 9 min; 10°/min pendant 6 min; isothermie, 5 min; temp. finale, 150°	temp. initiale, 205°; 8°/min pendant 6 min 40 sec; isothermie, 33 min; temp. finale, 258°	temp. initiale, 205°; 8°/min pendant 6 min 40 sec; isothermie, 24 min; temp. finale, 258°	temp. initiale, 180°; 4°/min pendant 18 min; isothermie, 23 min; temp. finale, 228°
Gaz vecteur; débit	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min
Détecteur	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min
Enregistreur; vitesse	Graphispot; 12 mm/min	Graphispot; 12 mm/min	Graphispot; 12 mm/min	Graphispot; 12 mm/min
Échantillon	1 µl	1 µl	1 µl	1 µl
	5	6	7	8
Appareil	Aerograph HyFi 600 D	Aerograph HyFi 600 D	Aerograph HyFi 600 D	Aerograph HyFi 600 D
Colonne	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 2 m, 1/8 in.	Inox, 2 m, 1/8 in.
Support et phase stationnaire	Chromosorb W, reg., 60-80 mesh + BDS 16%	Chromosorb W, reg., 60-80 mesh + Silicone XF 1150 16%	Chromosorb W, reg., 60-80 mesh + Silicone XF 1150 16%	Chromosorb W, reg., 60-80 mesh + TCEPE 16.6%
Poids de phase	3,25 g	3,1 g	3,1 g	3,15 g
Température	—	—	—	225°
Détecteur	—	—	—	230°
Injecteur	—	—	—	Temp. initiale, 75°;
Colonne	Programmée: temp. initiale, 75°; 2°/min pendant 25 min; temp. finale, 125°	Programmée: temp. initiale, 65°; isothermie, 10 min; 4°/min pendant 20 min; temp. finale, 145°	Programmée: temp. initiale, 65°; 4°/min pendant 21 min; temp. finale, 149°	isothermie, 13 min; temp. finale, 75°
Gaz vecteur; débit	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min	N ₂ ; 30 ml/min
Détecteur	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min	Ionisation de flamme; H ₂ , 30 ml/min
Enregistreur; vitesse	Honeywell; 12,7 mm/min	Honeywell; 12,7 mm/min	Honeywell; 12,7 mm/min	Graphispot; 12 mm/min
Échantillon	1 µl	1 µl	1 µl	1 µl

d'alkyle correspondant c'est à dire le 1-bromo 2-méthyl butane à partir du DL-2-méthyl butanol (Fluka) suivant la méthode décrite (VOGEL¹¹).

Purification des nitriles de synthèse

Les nitriles obtenus par synthèse ont été purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse. Les conditions de séparation sont les suivantes:

Appareil: Aerograph Autoprep A 700

Colonne: aluminium, 20 ft. × 3/8 in.

Phase stationnaire: BDS 20%

Support: Chromosorb W, 60-80 mesh

Gaz porteur: hélium; débit, 300 ml/min

Températures de colonne, détecteur et injecteur: 2-méthyl-butanenitrile, 115°, 150° et 160°; 2-méthyl-pentanenitrile, 160°, 180° et 205°; 3-méthyl-pentanenitrile, 160°, 170° et 180°, resp.

Détecteur: catharomètre; courant de révélation, 150 mA

Enregistreur: Speedomax H, 1 mV.

Tous les nitriles renferment des quantités importantes de méthanol et le 3-méthyl pentanenitrile contient en plus des traces de 4-méthyl pentanenitrile.

La colonne de BDS élimine parfaitement le méthanol mais elle ne permet pas de séparer le 4-méthyl pentanenitrile.

Séparation des nitriles par chromatographie en phase gazeuse

Les treize nitriles ont été séparés sur plusieurs colonnes. Les essais ont été effectués sur deux appareils Varian-Aerograph: le Moduline 1520 et le Hi-Fi 600 D. Ce dernier est équipé du programmeur linéaire de température, Modèle 325 ainsi que du régulateur de débit, Modèle 403. En général, les séparations ont été effectuées en programmation de température.

TABLEAU III

VOLUMES DE RÉTENTION DES NITRILES SUR HUIT COLONNES DE POLARITÉ DIFFÉRENTE

Substances	Colonnes ^a						
	FFAP	Porapak R	Porapak Q	Porapak R + FFAP	BDS	Silicone XF 1150 ^b	Silicone XF 1150 ^c
CH ₃ -CN	94	91	66	155	76	128	104
CH ₃ -CH ₂ -CN	108	133	103	228	92	190	141
CH ₃ -CH(CH ₃)-CN	94	168	137	284	92	190	141
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CN	159	193	155	336	136	317	203
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CN	150	241	198	406	136	337	203
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CN	184	253	198	427	161	383	244
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	270	283	224	473	211	480	281
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CN	240	349	280	535	211	480	281
CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CN	326	385	303	576	269	539	324
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -CN	340	385	303	576	269	555	336
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN	395	428	330	606	327	605	376
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CN	473	670	510	815	458	713	468
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CN	551	1073	818	1123	628	810	560

^a Pas de séparation sur la colonne TCEPE.

^b Séparation sur la colonne No. 6.

^c Séparation sur la colonne No. 7.

Les conditions expérimentales sont reprises au Tableau II.

Les volumes de rétention des nitriles sont renseignés au Tableau III. Ils sont calculés pour les conditions opératoires choisies lors de chaque séparation.

Nous reproduisons les séparations des nitriles sur la colonne de FFAP (Fig. 1),

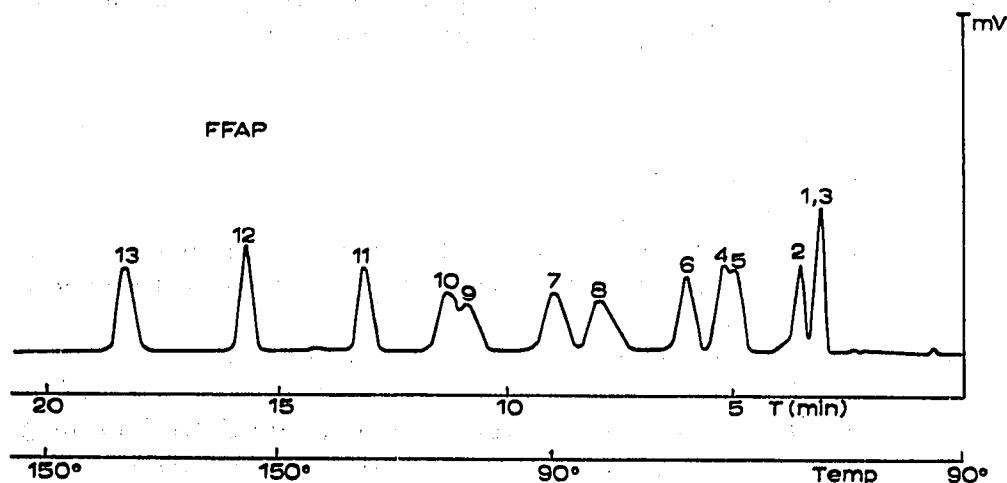


Fig. 1. Séparation de nitriles par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de FFAP. Conditions de travail: voir Tableau II, colonne 1. 1 = acétonitrile; 2 = propionitrile; 3 = 2-méthyl propionitrile; 4 = butyronitrile; 5 = 2-méthyl butyronitrile; 6 = 3-méthyl butyronitrile; 7 = pentanenitrile; 8 = 2-méthyl pentanenitrile; 9 = 3-méthyl pentanenitrile; 10 = 4-méthyl pentanenitrile; 11 = hexanenitrile; 12 = heptanenitrile; 13 = octanenitrile.

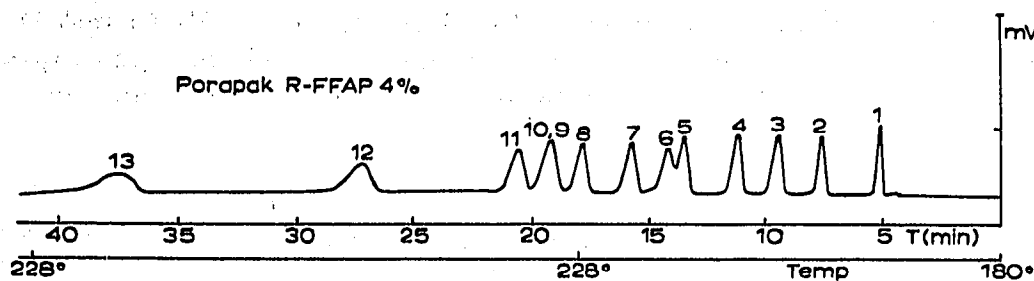


Fig. 2. Séparation de nitriles par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de Porapak R-FFAP 4%. Conditions de travail: voir Tableau II, colonne 4. Numérotation des nitriles identique à la Fig. 1.

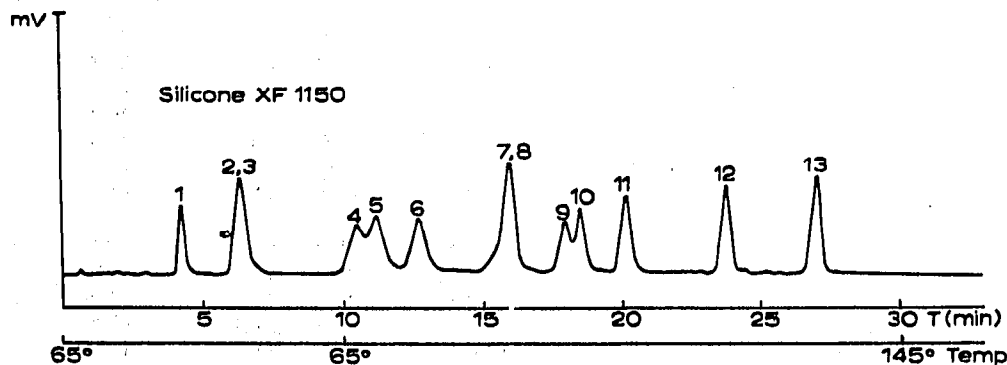


Fig. 3. Séparation de nitriles par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de Silicone XF 1150. Conditions de travail: voir Tableau II, colonne 6. Numérotation des nitriles identique à la Fig. 1.

sur la colonne de Porapak R-FFAP (Fig. 2) et sur la colonne de Silicone XF 1150 (colonne 6) (Fig. 3).

DISCUSSION

Les colonnes de BDS et de TCEPE ne nous ont donné que des résultats médiocres. Nous ne les retiendrons pas pour la séparation des nitriles. Les nitriles aliphatiques à chaîne normale de C_2 à C_8 se séparent le mieux sur la colonne de Silicone XF 1150. La colonne de FFAP ne sépare pas l'acétonitrile de l'isobutyronitrile. Elle sépare difficilement le butyronitrile du 2-méthyl butyronitrile mais, par contre, elle est la seule qui permet d'identifier en mélange les quatre isomères de l'hexanenitrile. De plus, comme le montre le Tableau III, on remarque que c'est la seule colonne qui présente une inversion de volume de rétention pour les trois paires de nitriles suivants : propionitrile et 2-méthyl propionitrile, butyronitrile et 2-méthyl butyronitrile ainsi que pentanenitrile et 2-méthyl pentanenitrile.

Les colonnes de Porapak Q et de Porapak R permettent d'identifier avec certitude le 2-méthyl pentanenitrile et le butanenitrile.

La colonne de Porapak R-FFAP 4% est, avec la colonne de FFAP, la plus intéressante pour la séparation du mélange des treize nitriles exception faite cependant pour l'identification du 3-méthyl pentanenitrile et du 4-méthyl pentanenitrile.

CONCLUSIONS

Les treize nitriles étudiés peuvent être identifiés par chromatographie en phase gazeuse. Il est cependant impossible de les séparer tous sur une même colonne. Nous proposons de les identifier par séparation d'abord sur une colonne de Porapak R-FFAP 4% et ensuite sur une colonne de FFAP 16%. Cette séparation de nitriles isomères présente un grand intérêt surtout parce qu'elle doit permettre l'identification d'acides aminés isomères après les avoir transformés en nitriles⁹.

RÉSUMÉ

Nous avons séparé par chromatographie en phase gazeuse treize nitriles de C_2 à C_8 . Une étude comparative a été effectuée sur huit colonnes de polarité différente. On peut identifier les treize nitriles en mélange sur une colonne de Porapak R-FFAP 4% et sur une colonne de FFAP 16%.

BIBLIOGRAPHIE*

- 1 W. E. LINK, H. M. HICKMAN ET R. A. MORRISSETTE, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36 (1959) 20.
- 2 I. LYSYJ, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 771.
- 3 G. W. STEVENSON ET J. M. LUCK, *J. Biol. Chem.*, 236 (1961) 715.
- 4 W. H. MCGREGOR ET F. H. CARPENTER, *Biochemistry*, 1 (1962) 53.
- 5 A. I. PARIMSKII ET I. K. SHELOMOV, *Maslob. Zhiv. Prom.*, 30, No. 6 (1964) 28.
- 6 M. TAMARASSO ET A. GUERRA, *J. Gas Chromatog.*, 4 (1965) 138.
- 7 Y. ARAD-TALMY, M. LEVY ET D. VOFSI, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 417.
- 8 E. MUGNAINI ET G. CABELLI, *Chim. Ind. (Milan)*, 45 (1963) 44.
- 9 M. SEVERIN ET M. RENARD, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 12 (1963) 649.
- 10 A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3me Éd., Longmans, London, 1962, p. 407.
- 11 A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, 3me Éd., Longmans, London, 1962, p. 277.

* Note du rédacteur. Voir aussi: A. DE LORENZO ET G. RUSSO, *J. Gas Chromatog.*, 6 (1968) 509, et W. R. SUPINA ET L. P. ROSE, *J. Chromatog. Sci.*, 7 (1969) 192.