УДК 543.544-415.4:543.63

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ И CO

THE TREATMENT OF PROCEDURE OF THE CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE REACTION MASS OF CYCLOHEXENE HYDROCARBOMETHOXYLATION BY CYCLOHEXANOL AND CO

©Севостьянова Н. Т.
канд. хим. наук
Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого
г. Тула, Россия, piligrim.tula.ru@gmail.com
©Sevostiyanova N.
PhD, Tolstoy Tula State Pedagogical University
Tula, Russia, piligrim.tula.ru@gmail.com
©Баташев С. А.
канд. хим. наук
Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого
г. Тула, Россия
©Batashev S.
PhD, Tolstoy Tula State Pedagogical University
Tula, Russia
©Юрьева А. Г.
Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого
г. Тула, Россия, alexandrajurieva@mail.ru
©Yuriyeva A.
Tolstoy Tula State Pedagogical University
Tula, Russia, alexandrajurieva@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрен метод газо–жидкостной хроматографии применительно к анализу многокомпонентного раствора, моделирующего состав реакционной массы гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом и CO в среде толуола. Цель работы состояла в разработке методики анализа реакционной массы, обладающей высокой точностью и воспроизводимостью. Объект исследования — система «циклогексен — циклогексанол — циклогексилциклогексанкарбоксилат — толуол (растворитель)». Для расчетов концентраций определяемых компонентов был выбран метод внутреннего стандарта. Установлено, что исследуемые диапазоны концентраций определяемых веществ составляют линейную область работы используемого пламенно–ионизационного детектора. Вычислены калибровочные коэффициенты для пересчета площадей пиков определяемых веществ в молярные концентрации. Выявлено отсутствие грубых ошибок в результатах определения эфира и низкий уровень грубых ошибок в определении циклогексена (3,3%) и циклогексанола (6,7%).

Произведена оценка доверительных интервалов найденных калибровочных коэффициентов. Установлена высокая точность хроматографического анализа (более 98%) и высокая воспроизводимость результатов (более 99%), что позволяет рекомендовать использование разработанной методики для анализа реакционной массы синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата, представляющего интерес как потенциальная добавка к топливам и полимерам.

Abstract. This paper presents the gas–liquid chromatography method adaptably to the analysis of polycomponent solution modeled the composition of the reaction mass of cyclohexene hydrocarbalcoxylation by cyclohexanol and CO. The objective of the work was contained in the treatment of the procedure possessed the high accuracy and reproducability of analysis of the reaction mass. The "cyclohexene — cyclohexanol — cyclohexyl cyclohexanecarboxylate — toluene (solvent)" system was studied. The method of internal standard was selected to the calculations of the concentrations of determined components. It was found that studied ranges of the concentrations of determined substances formed the linear diapason of the work of used flame ionization detector. The calibrating coefficients for calculations of the molar concentrations from the squares of the peaks of determined components were counted. The absence of grave mistakes in the results of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate determination and a low level of grave mistakes in determinations of cyclohexene (3.3 %) and cyclohexanol (6.7 %) were found. The estimation of confidence limits of calculated calibrating coefficients was made. The high accuracy of the chromatographic analyses (more than 98 %) and the high reproducability of the results (more than 99 %) were defined and this allows to recommend the application of treated procedure to analysis of the reaction mass of the cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis exciting an interest as possible addition to fuel and polymers.

Ключевые слова: хроматографический анализ, циклогексен, циклогексанол, циклогексилциклогексанкарбоксилат.

Keywords: chromatographic analyses, cyclohexene, cyclohexanol, cyclohexyl cyclohexanecarboxylate.

Гидрокарбалкоксилирование позволяет получать сложные эфиры в одну стадию из доступных алкенов, спиртов и оксида углерода (II). Использование высоко активных гомогенных палладий–фосфиновых каталитических систем позволяет вести процесс в мягких условиях с высокими выходами [1, с. 3439]. Основным методом анализа, используемым для определения концентраций реагентов и продуктов в ходе этих реакции, является метод газо–жидкостной хроматографии (ГЖХ). Этот метод позволяет осуществлять эффективный качественный и количественный анализ индивидуальных веществ и их смесей за относительно малое время при высоком уровне автоматизации и требует сравнительно низких затрат на расходные материалы. Однако газохроматографическое разделение многокомпонентных растворов, содержащих органические вещества, сильно различающиеся по полярности и, следовательно, по температурам кипения, представляет существенные трудности. Эта проблема осложняется еще и тем, что в каждой анализируемой пробе реакционной массы гидрокарбалкоксилирования неизменно присутствует каталитическая система. В этой связи разработка методики анализа реакционной массы гидрокарбалкоксилирования методом ГЖХ представляет актуальную научную и практически важную задачу не только с точки зрения

востребованности такой методики, но и с точки зрения вовлечения студентов в научно–исследовательскую практику. Данная работа посвящена разработке методики хроматографического анализа реакционной массы гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом и CO, позволяющего получать циклогексилциклогексанкарбоксилат. Этот продукт представляет потенциальный интерес как добавка к топливам и полимерам.

Материалы и методика

Для приготовления стандартных растворов использовались только чистые реактивы. Циклогексен, циклогексанол, толуол и о–ксилол осушались с помощью хлорида кальция и затем подвергались дистилляции. Чистота реактивов контролировалась газо–хроматографическим анализом с применением неподвижных фаз разной полярности, при этом каждое вещество давало единственный пик на хроматограмме. Содержание примесей, определяемое методом внутренней нормализации, не превышало 0,50%.

С целью достижения эффективного разделения компонентов системы «циклогексен — циклогексанол — циклогексилциклогексанкарбоксилат – толуол (растворитель)» был выбран сорбент Chromosorb W 80-100 mesh, содержащий 3% неподвижной жидкой фазы OV–275. Использовалась насадочная колонка длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм в режиме программирования температуры от 75 до 175°C при скорости нагрева 8 °C/мин. Температура испарителя была установлена на уровне 250°C. Анализ осуществляли на газо-жидкостном хроматографе «Цвет 160», укомплектованном детектором ионизации в пламени. В качестве подвижной газовой фазы использовали аргон (расход 30 мл/мин.). Объем каждой пробы составлял 1,0 мкл. Определяемые вещества идентифицировали по времени удерживания, которое устанавливали хроматографированием индивидуальных веществ. Для расчетов был выбран метод внутренней стандартизации с внутренним стандартом о–ксилолом, обладающим свойствами, близкими к используемому растворителю толуолу. Площади пиков веществ определяли с использованием интегратора МультиХром.

Результаты и обсуждение

Составы стандартных растворов для калибровки хроматографа указаны в Таблице. Хроматограмма анализа растворов представлена на Рисунке 1. С помощью программы МультиХром были определены значения числа теоретических тарелок (N): 4306 для циклогексена, 94658 для о–ксилола, 336428 для циклогексанола и 272212 для эфира. Во всех случаях N существенно превышало 2000 — критическую величину для насадочной колонки, а величины N для циклогексанола и эфира были сопоставимы с показателями (от 250000) для высокоэффективных капиллярных колонок [2, с. 58]. Таким образом, в установленных условиях анализа достигалось эффективное разделение всех определяемых веществ.

Таблица.

СОСТАВ АНАЛИЗИРУЕМЫХ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

№ раствора	*$C(C_6H_{10})$, моль/л*	*$C(C_6H_{11}OH)$, моль/л*	*$C(C_6H_{11}COOC_6H_{11})$, моль/л*	*$C(C_6H_4(CH_3)_2)$, моль/л*
1	0,0994	0,4468	0,1108	0,0500
2	0,0501	0,2252	0,0558	0,0500
3	0,0199	0,0894	0,0222	0,0500
4	0,0492	0,4855	0,1463	0,0500
5	0,0246	0,2428	0,0732	0,0500

Каждый стандартный раствор анализировался от 5 до 7 раз. В результате были рассчитаны отношения площадей пиков о-ксилола к площадям пиков определяемых компонентов и найдены средние значения этих отношений для каждого раствора. С использованием Q–критерия было установлено, что в результатах определения циклогексена содержится 3,3% грубых ошибок, в результатах определения циклогексанола — 6,7%. При определении эфира грубых ошибок допущено не было. На Рисунке 2 представлены зависимости отношений площадей пиков от концентрации компонентов, демонстрирующие линейность работы детектора по каждому определяемому компоненту.

Поправочный коэффициент k, предназначенный для пересчета площадей пиков определяемых веществ в молярную концентрацию по методу внутреннего стандарта, рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{опр.комп.}} = \frac{C_{\text{опр.комп.}}}{C_{\text{о–ксил.}}} \cdot \frac{M_{\text{опр.комп.}}}{M_{\text{о–ксил.}}} \cdot \frac{S_{\text{о–ксил.}}}{S_{\text{опр.комп.}}}$$

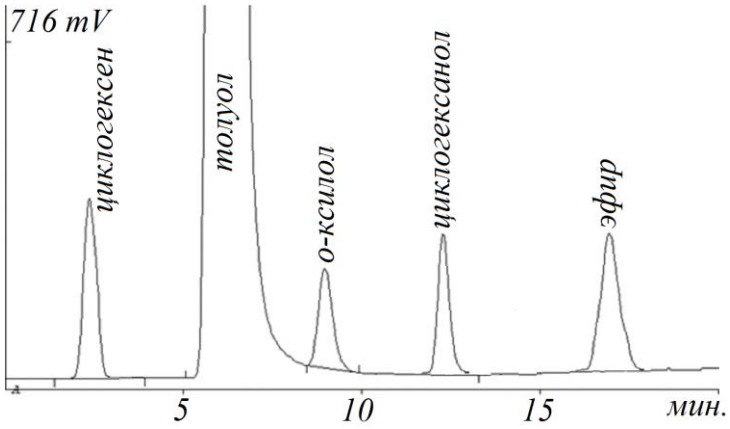

Рисунок 1. Типичная хроматограмма анализа стандартных растворов.

С использованием известных значений молярных масс, концентраций веществ и тангенсов углов наклона прямых, изображенных на Рисунке 2, были получены значения k. Дополненные доверительными интервалами, эти значения составили: $k_{C_6H_{10}} = 0{,}90 \pm 0{,}01$, $k_{C_6H_{11}OH} = 1{,}39 \pm 0{,}01$, $k_{C_6H_{11}COOC_6H_{11}} = 1{,}31 \pm 0{,}01$.

Воспроизводимость результатов оценивалась на основании относительного стандартного отклонения S_r, рассчитанного как $S_r = S/k$ (S — стандартное отклонение, рассчитанное на основании единичных значений отношений площадей пиков определяемых веществ к площадям пиков о–ксилола). Значения S_r для циклогексена, циклогексанола и эфира составили соответственно 0,03; 0,01; 0,02. Отсюда, воспроизводимость результатов определения циклогексена, циклогексанола и эфира равна 99,97%; 99,99% и 99,98% соответственно.

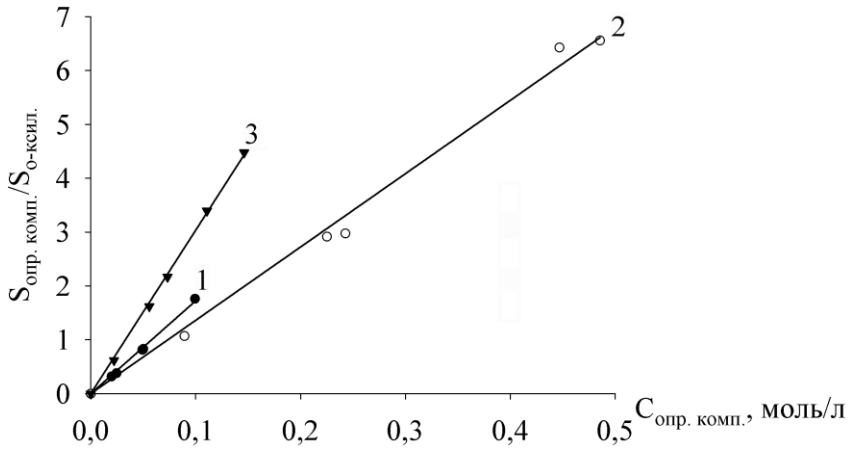

Рисунок 2. К определению линейной области работы детектора при определении циклогексена (1), циклогексанола (2) и эфира (2). Коэффициенты корреляции: 0,9990 (1); 0,9970 (2); 0,9997 (3).

Относительные ошибки прямых определений (Δ) рассчитывались на основании значений поправочных коэффициентов k и их доверительных интервалов Δk как $\Delta = \Delta k/k$. Значения относительной ошибки для циклогексена, циклогексанола и эфира составили 1,11%; 0,72% и 0,76%, а точность их определения — 98,89%; 99,28% и 99,24 % соответственно.

Выводы

1. Установлено эффективное разделение всех определяемых компонентов растворов в выбранных условиях хроматографического анализа.
2. Результаты определений концентрации циклогексилциклогексанкарбоксилата не содержат грубых ошибок, в результатах определения циклогексена и циклогексанола обнаружено 3,3 и 6,7 % промахов соответственно.
3. Точность анализа составила более 98 %, воспроизводимость результатов – более 99 %.
4. Характеристики разработанной методики позволяют рекомендовать ее к использованию для анализа реакционной массы гидрокарбалкоксилирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области (договор № ДС/93 от 26.08.15).

Список литературы:

1. Kiss G. Palladium–Catalyzed Reppe Carbonylation // Chemical Reviews. 2001. V. 101. N 11. P. 3435-3456.
2. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 472 с.

References:

1. Kiss G. Palladium–Catalyzed Reppe Carbonylation // Chemical Reviews. 2001. V. 101.N 11. P. 3435-3456.
2. Böcker J. Chromatography. Instrumental analytical chemistry: methods of chromatography and capillary electrophoresis. M.: Technosphera, 2009. 472 p.

Работа поступила в редакцию 18.05.2016 г.
Принята к публикации 21.05.2016 г.