

# 吡啶同系物在改性有机皂土-34柱上的气相色谱分离研究

罗允康 廖凯荣 陈浩林  
(化学系)

焦油的分离和某些有机化工生产中,常常涉及到甲基吡啶类化合物的分析问题。对于这类化合物的气相色谱分析方法的研究报导<sup>(1,2,3,4,5,6)</sup>已有不少,象甘油、三乙醇胺、聚乙二醇以及某些聚脂是这类化合物的气相色谱分析研究经常提到的固定液。但这些固定液或者使用温度不高,或者选择性欠佳而不理想。一些长链脂肪酸盐<sup>(4,7)</sup>,对甲基吡啶异构体的分离证明是有效的。例如,用硬脂酸镁作固定相,可在5分钟内分离 $\beta$ -和 $r$ -甲基吡啶,而 $\alpha$ -甲基吡啶和2,6-二甲基吡啶则分不开<sup>(4)</sup>。

我们研究的目的是,希望找到一种能同时分离吡啶和甲基吡啶的固定相,并确定相应的操作条件。

考虑到有机皂土-34对芳烃及其衍生物的异构体有特殊的选择性分离<sup>(11)</sup>,而吡啶系列化合物在结构上又和芳烃类有相似之处,但是用有机皂土-34作固定相分离甲基吡啶异构体的研究却报导极少。1970年Klemm曾用硅油DC710改性的有机皂土-34研究了吡啶类化合物的色谱行为<sup>(8)</sup>,并以有机皂土-34中存在的路易斯(Lewis)酸的中心与吡啶环上的氮原子的相互作用(图1)解释了化合物的保留机制,并认为被分析的样品分子(由于其尺寸足够小)是渗入由有机皂土-34中的长的烷基与硅油构成的非极性层与酸中心作用的。但从保留数来看,吡啶和 $\alpha$ -甲基吡啶具有相同的保留值。

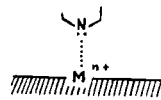


图1

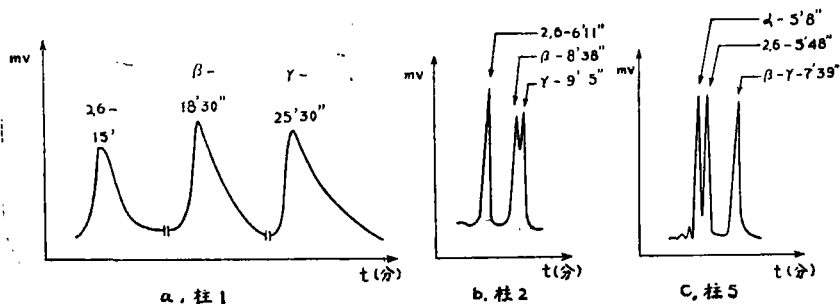
我们认为,既然有机皂土-34中存在着酸作用中心,而这些酸中心又是由未完全配位的金属原子 $M^{n+}$ (这里 $M = Si$ 或 $Al$ )所组成,因此可以把它们看作是电子接受体,而吡啶类化合物则是电子给予体。吡啶类化合物在有机皂土-34柱上的分离,主要应归因于它们之间的电子给予体-电子接受体的相互作用强烈程度的差别,而这些差别又应与甲基吡啶的分子结构有关。从这点考虑,甲基吡啶各异构体之间的偶极矩的显著差别(见表1),也应反映在它们的色谱行为上,即它们之间的保留值应与偶极矩的大小有关。实验表明,甲基吡啶类化合物在有机皂土-34柱上虽有很好的选择性分离,但有强烈的保留作用,色谱峰严重拖尾(图2a)。但是,如果能选择某种添加剂,并有一定给电子能力的,与有机皂土-34以一定比例混合作为固定相,则有可能克服上述缺点而又能达到分离目的。

我们选择了PEG-20M(主要是考虑到它有较高的使用温度及结构上的特点)对有

表1 吡啶及甲基吡啶的沸点<sup>[8]</sup>和偶极矩<sup>[10]</sup>

化合物	吡啶	$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	2,6-	2,5-	2,3-	2,4-	3,4-	3,5-
沸点 $^{\circ}\text{C}$	115.5	128.8	144.1	144.9	145.7	156.8 (159-60)	163-4	159	163.5-4.5 (178.8)	171.6
偶极矩 $\mu\text{D}$	2.20	1.97	2.40	2.60	1.66	2.15	2.20	2.30	—	2.58

机皂土-34进行改性,发现当含有  $\frac{1}{12.5} \sim \frac{1}{20}$  PEG-20M (以有机皂土-34重量算) 的 10% 有机皂土-34作固定相时 (2M $\times$ 4mm玻璃柱), 在140—160 $^{\circ}\text{C}$ 对吡啶和甲基吡啶都有较好的分离效果, 而且它们的保留值( $\lg t'_R$ )与偶极矩之间有大致的线性关系。在这个基础上, 还研究了该固定相的温度特性。

图2  $\beta$ -、 $\gamma$ -甲基吡啶在柱1、柱2和柱5的分离(柱温110 $^{\circ}\text{C}$ )

## 实 验

甲基吡啶混合物的气相色谱分析中,  $\beta$ -和 $\gamma$ -甲基吡啶常被认为是最难分离的物质对<sup>[9]</sup>, 因此不少研究都是以分离这两个化合物为前提来建立色谱条件的。为此, 我们把所研究的化合物分为两组:

第一组\*: 吡啶, 2,6-二甲基吡啶及全部单甲基取代吡啶;

第二组: 所有二甲基取代的吡啶。

实验仪器为英制FB-5D型气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器。色谱柱为长2米, 内径4毫米的U形玻璃柱。N<sub>2</sub>为载气, 维持线速度10厘米/秒。检测器温度170 $^{\circ}\text{C}$ , 汽化室温度200~210 $^{\circ}\text{C}$ 。

色谱柱填充的固定相如下(全部试剂均为上海试剂总厂产品。以B表示有机皂土。

●在焦油的混合甲基吡啶馏份中含此组分。在实验中所用的鞍钢混合甲基吡啶原料, 其沸程为138—145 $^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{20}$  0.93—0.96, 其混合甲基吡啶含量大于95%。

-34, P表示PEG-20M, S表示101白色担体60—80目) :

- 柱1. B:S = 10 : 90 ( w/w, 下同 );
- 柱2. B:P:S = 10 : 2 : 88 ( 其中B:P = 5 : 1 );
- 柱3. B:P:S = 10 : 0.8 : 90 ( 其中B:P = 12.5 : 1 );
- 柱4. B:P:S = 10 : 0.5 : 90 ( 其中B:P = 20 : 1 );
- 柱5. P:S = 10 : 90.

固定相的涂渍方法: 先将有机皂土-34于玻璃研钵中用少量苯浸润并调成浆状物, 然后加入足够量的苯(体积以刚好浸过担体为宜), 搅拌至无胶团状物, 倒入担体, 小心搅匀, 然后转移到蒸发皿中在红外灯下赶去溶剂, 待干爽后, 于100℃烘箱中烘2小时. 再将这些担体用溶剂法涂上PEG-20M(用甲醇作溶剂), 用红外灯驱尽溶剂.

装柱后在N<sub>2</sub>流下, 先在120℃老化1小时, 再升温到175℃老化2—3小时. 分析时, 样品可直接注入, 或用溶剂稀释后再注入色谱仪中.

### 实验结果

相同柱温下, 柱1、柱2和柱5对β-和γ-甲基吡啶的分离效果见图2a、b、c; 柱3和柱4在不同温度下对两组化合物的分离见图3和图4. 不同柱温下各化合物在柱3和柱4的校正保留时间的对数lg t<sub>r</sub>和相对保留值r(以吡啶作内标)分别见表2和表3.

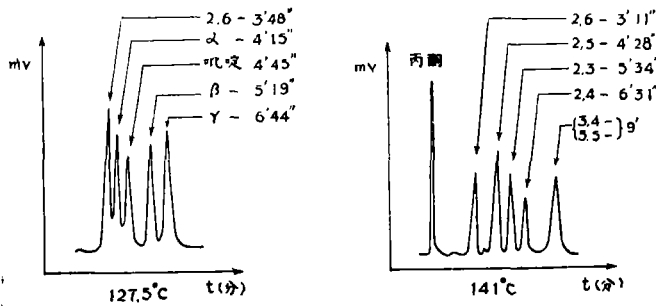


图3 柱3对两组化合物的分离

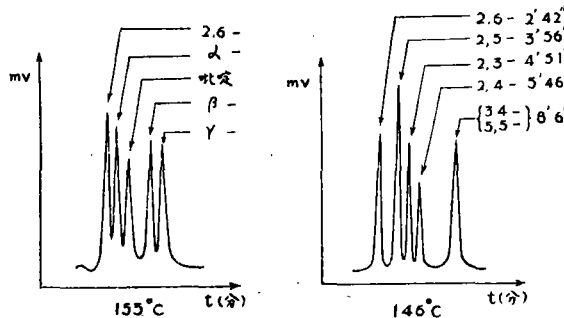


图4 柱4对两组化合物的分离

表2 各化合物在柱3的 $lgt'_r$ 和 $r$ 值

化合物	127.5°C		141°C	
	$lgt'_r$	$r$	$lgt'_r$	$r$
2.6-	2.337	0.780	2.185	0.833
$\alpha$ -	2.389	0.881	2.230	0.868
吡啶	2.444	1.000	2.272	1.000
2.5-	2.501	1.140	2.364	1.215
$\beta$ -	2.545	1.263	2.393	1.292
$\gamma$ -	2.614	1.480	2.461	1.498
2.3-	2.617	1.490	2.473	1.572
2.4-	2.697	1.792	2.573	1.911
	2.839	2.480	2.669	2.362
	2.848	2.540	2.702	2.540

表3 各化合物在柱4的 $lgt'_r$ 和 $r$ 值

化合物	123 °C		136 °C		155 °C		165 °C		181 °C	
	$lgt'_r$	$r$	$lgt'_r$	$r$	$lgt'_r$	$r$	$lgt'_r$	$r$	$lgt'_r$	$r$
2.6-	2.428	0.781	2.204	0.780	1.909	0.778	1.820	0.805	1.634	0.811
$\alpha$ -	2.481	0.883	2.260	0.887	1.959	0.875	1.869	0.902	1.681	0.905
吡啶	2.535	1.000	2.312	1.000	2.017	1.000	1.914	1.000	1.724	1.000
2.5-	2.612	1.191	2.393	1.204	2.100	1.211	1.991	1.196	1.792	1.170
$\beta$ -	2.639	1.268	2.422	1.287	2.117	1.260	2.009	1.244	1.826	1.264
$\gamma$ -	2.727	1.545	2.493	1.517	2.184	1.471	2.072	1.440	1.881	1.435
2.4-	/	/	2.573	1.820	2.246	1.691	2.127	1.634	1.929	1.604
3.4-	/	/	2.720	2.560	2.401	2.421	2.295	2.404	2.090	2.320

## 讨 论

### 1、固定相组成及其对分离的影响

如图2c, PEG-20M作固定相对 $\beta$ -和 $\gamma$ -甲基吡啶无选择性分离, 而有机皂土-34虽然对甲基吡啶有很好的选择性分离, 但色谱峰拖尾严重且保留时间长(如图2a)。用PEG-20M改性有机皂土-34时, 化合物的保留特性随PEG-20M在固定相的含量变化很大。直到PEG-20M与有机皂土-34的用量为1:5时,  $\beta$ -和 $\gamma$ -开始显出分离趋势(见图1b)。而当PEG-20M含量为有机皂土-34重量的 $\frac{1}{12.5} \sim \frac{1}{20}$ 时, 两组化合物尤以 $\beta$ -和 $\gamma$ -甲基吡

啶的分离良好(见图3和图4)。进一步的实验发现,当PEG-20M的含量高于 $\frac{1}{12.5}$ 时,虽然峰形更为对称,但对第一组化合物的分离的选择已有降低的趋势,而低于 $\frac{1}{20}$ 时,拖尾又逐渐显著。

甲基吡啶在改性柱上的色谱行为,显然与PEG-20M的结构特点有关。PEG-20M可被认为是链的两端各带有一个羟基的聚醚,含有大量的 $-\ddot{O}-$ 键,因此是一个电子给予体。如前述,有机皂土-34中带有的未完全配位的 $M^{n+}$ 可看作为电子接受体。在有机皂土-34中加入PEG-20M后,链中醚键上的O原子由于有两对未共享的电子,它可以和有机皂土-34中未完全配位的 $M^{n+}$ 产生电子给予体-接受体的作用(如图5a)。由于这一作用,势必影响(削弱)甲基吡啶和有机皂土-34的相互作用。PEG-20M加入的比例愈大,以致有机皂土-34中未完全配位的 $M^{n+}$ 都被饱和时,从电学上来说,有机皂土-34的作用中心完全屏蔽(图5b),此时柱显示出的色谱行为则是PEG-20M的了。由此看来,甲基吡啶的分离,可能是加入的PEG-20M的量还不足以屏蔽全部的作用中心,使部分作用中心仍暴露而与甲基吡啶相互作用的结果。因此,要获得完全的分离,改性剂的比例是十分严格的,其选择性随改性剂的比例增大而逐渐失去。

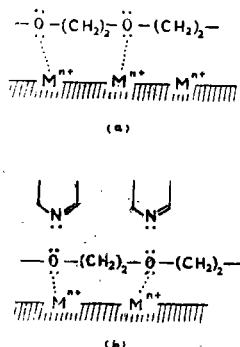


图 5

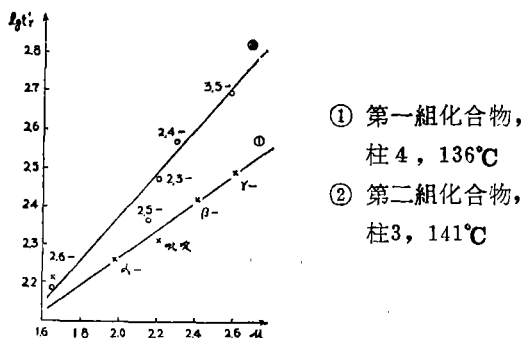


图 6  $lg t' - \mu$ 图

## 2、偶极矩和化合物的保留值( $lg t'$ ) 的关系

图 6 示出了两组化合物在相应温度下的  $lg t' - \mu$  关系。在其他温度下两组化合物均有相似的结果,  $lg t' - \mu$ 关系近似为一直线,前已提到,甲基吡啶异构体在有机皂土-34柱上的分离,主要应归因于它们与有机皂土-34的电子给予体-接受体相互作用强烈程度的差别,而这个差别可从甲基吡啶的偶极矩得到反映。化合物的  $lg t' - \mu$ 关系有力地支持这一解释。在  $lg t' - \mu$ 图中有些点例如2,6-二甲基吡啶(图6的①)和2,5-二甲基吡啶(图6的②)偏离直线较远。这是因为化合物的结构(例如不同位置的取代而造成的空间

障碍)和沸点(或蒸气压)等都影响它们的保留时间。因此我们不能把化合物的分离完全归结为化合物的偶极矩的贡献。以取代较为简单的第一组化合物为例,当化合物的偶极矩和沸点( $^{\circ}\text{K}$ )之积(表4)并作 $\lg t'_r - \mu \cdot T_{b,p}$ 图,其直线关系就非常理想了(图7)。

表4 第一组化合物的 $\mu \cdot T_{b,p}$ 值

化合物	2.6-	$\alpha$ -	吡啶	$\beta$ -	$\gamma$ -
$b \cdot p^{\circ}\text{K}$	418.9	402.0	388.7	417.3	418.1
$\mu \cdot T_{b,p} \times 10^2$	6.94	7.92	8.56	10.02	10.87

3、温度对化合物的分离的影响

图8示出了柱4在不同温度下的一些化合物的相对保留值的变化。随着温度的升高,分离有变坏的趋势,但是在相当宽的温度范围内分离效果却没有明显的降低。图9示出了不同温度时柱4对化合物的分离情形。在 $181^{\circ}\text{C}$ ,第一组化合物在2分钟内即可获得良好的分离( $\beta$ -和 $\gamma$ -完全分开)。实际分析时,可在较高的温度( $140-160^{\circ}\text{C}$ )下操作,既可缩短分析时间,又使峰形对称。

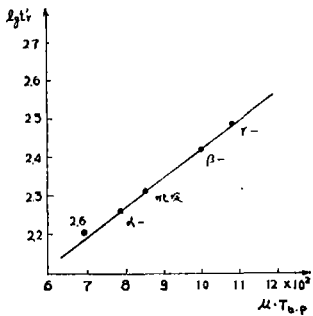


图7 第一组化合物的 $\lg t'_r - \mu \cdot T_{b,p}$ 图 柱4,  $136^{\circ}\text{C}$

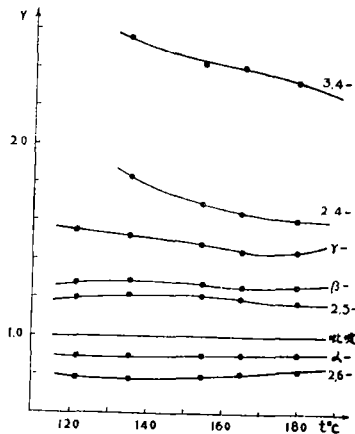


图8 不同温度时一些化合物的相对保留值的变化(柱4)

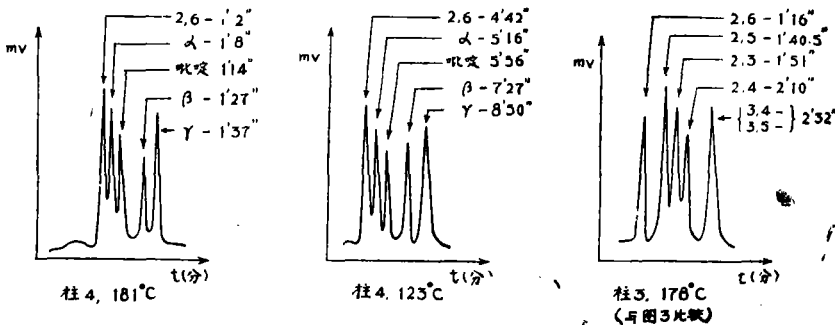


图9 不同温度时柱3和柱4对化合物的分离情形

## 参 考 文 献

- [1] V.T. Brooks and G.A. Collins, *Chem. Ind.* (London), (1956), 1021.  
[2] W.J. Murray and A.F. Williams, *Ibid.*, (1956), 1020.  
[3] V.I. Yakerson et al., *J. Chromatog.*, 23 (1966), 67.  
[4] Gluzman, L.D. et al., *C.A.*, 72 (1970), 50762g.  
[5] Avots, A., States, V., *C. A.*, 75 (1971), 157970n.  
[6] A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. I, Academic Press, New York and London, 1971, 297.  
[7] D. W. Barber, C. S. G. Phillips, G. F. Tusa, A. Verdin, *J. Chem. Soc.*, (1959), 18.  
[8] L. H. Klemm, J. Shabtai and F. H. W. Lee, *J. Chromatog.*, 51(1970), 433-9.  
[9] (CRC) *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed., 1974-1975.  
[10] C. W. N. Cumper, *Chem. and Ind.*, 49(1958), 1628-9.  
[11] J. V. Mortimer, *Anal. Chem.*, 36(1964), 754.

## Study on the Gas Chromatography of Pyridine Homologs with the Modified Bentone-34 Columns.

Luo Yunkang    Liao Kairong    Chen Haolin

### Abstract

We have studied the chromatographic behavior of pyridine and its methyl-substituted isomers with bentone column modified by PEG-20M. Their chromatographic behavior in the modified column is mainly attributed to the action of electron-donor and -acceptor as well as the mutual influence among the compound, PEG-20M and bentone-34. The retention value ( $\lg t_r'$ ) and the dipole moment of the compound are of about linear relation and the separating effect maintains well within a considerably wide temperature range. By using 1/20~1/12.5 (based on the weight of bentone-34) PEG-20M modified bentone column, the separation of 2,6-dimethylpyridine,  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -methylpyridines can be afforded within two minutes.