

В. ВАХЕССААР, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭИЗЕН

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЭФИРОВ

Введение

Газохроматографическое разделение фенолов затрудняется их сильной полярностью и высокой температурой кипения. Основные свойства фенолов обусловлены наличием в их молекуле гидроксильной группы, которая, вызывая образование внешнемолекулярных водородных связей, и является причиной отмеченных трудностей.

Чтобы облегчить хроматографирование фенолов, их активный водород часто заменяют алкилрадикалом. При этом получают соединения менее полярные и с более низкой температурой кипения, чем исходные фенолы.

Для этерификации фенолов использовалось метилирование диметил- и диэтилсульфатом [1, 2], diaзометаном [3] и гексаметилдисилазаном (триметилсилилэфиры) [4-6]. В последнее время многие авторы для разделения фенолов переводят их в сложные эфиры трифтороуксусной кислоты [7].

Легкосинтезируемые простые и сложные эфиры по сравнению с исходными фенолами более устойчивы и хорошо разделяются с помощью газо-жидкостной хроматографии [2-6, 8].

Таблица 1

Температуры кипения фенолов и их эфиров при нормальном давлении [9]

Название соединения	Температура кипения, °С		
	исходных фенолов	монометил-эфиров	диметил-эфиров
Фенол	182	155	—
2-Метилфенол	191,5	171,3	—
3-Метилфенол	202,8	177,2	—
4-Метилфенол	202,5	176,5	—
1-Нафтол	280	265	—
2-Нафтол	286	274	—
1,2-Дигидроксibenзол	240	205	206
1,3-Дигидроксibenзол	276,5	244	216,5
1,4-Дигидроксibenзол	286,2	243	212,5

В табл. 1 приведены данные о влиянии метилирования фенолов на их температуры кипения. Полное метилирование вызывает значительное понижение температуры кипения двухатомных фенолов, и они выходят отдельной группой (раньше метиловых эфиров одноатомных фенолов) даже при широких пределах кипения исходных фенолов [10].

Уменьшение полярности фенолов при метилировании позволяет разделять их газохроматографически на полярных колонках.

При исследовании фенолов часто используется сочетание методов тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии. Анализ фенолов, переведенных в эфиры, проводился в основном газохроматографически и, гораздо реже, методом тонкослойной хроматографии [11, 12]. Это вполне понятно, так как встречающиеся в газовой хроматографии трудности, обусловленные высокой полярностью фенолов, при тонкослойной хроматографии отсутствуют.

Фенолы и соответствующие фенольные эфиры обладают различными физическими и химическими свойствами, чем и объясняется различие в их хроматографических характеристиках.

В настоящей работе была поставлена цель установить закономерности разделения фенолов и фенольных эфиров в тонком слое при различных условиях и провести сравнение их газохроматографических свойств.

В связи с сильной полярностью гидроксильных групп влияние других кислородсодержащих групп в фенолах не проявляется. Для выявления других кислородсодержащих групп необходимо активный гидроксил фенолов перевести в инертный. Известно [13], что степень адсорбции кислородных соединений увеличивается в ряду



После перевода гидроксильной группы в эфирную основная роль в молекуле принадлежит уже карбонильной группе.

Методика работы

Исследовалось разделение в тонком слое одно- и двухатомных фенолов и их моно- и диметилэфиров, а также фенолов, содержащих нейтральный кислород, и соответствующих эфиров.

Для метилирования фенолов использовалось очень хорошее средство — диметилсульфат [14], обладающий высокой реакционной способностью.

Фенолы переводились в сложные эфиры прямо на пластинке. По методике, заимствованной из литературы [15, 16], определяли количество гидроксильных групп в фенолах, параллельно хроматографируя в тонком слое исходные фенолы и соединения, полученные при частичном и полном ацетилировании. Для ацетилирования исходных фенолов пипеткой наносили на стартовую линию капли 10%-ных растворов анализируемых фенолов; к каждой капле прибавляли сразу 2—3 капли смеси пиридина и ангидрида уксусной кислоты в соотношении 3:2. Затем нагревали пластинку при 80°С в течение 15 мин.

Для анализа использовались пластинки размерами 200 × 200 мм. В качестве адсорбентов применяли окись алюминия (марка для хроматографии) и силикагель (ШСК < 0,1 мм) в виде закрепленных и незакрепленных слоев толщиной 0,5 мм.

Фенолы легко детектируются парами йода. Их простые и сложные эфиры обладают слабой реакционной способностью и йодом не проявляются. Чтобы их обнаружить, пластинки нужно было опрыскивать концентрированной серной кислотой, а затем нагревать до 100° и выше. Выяснилось, что фенольные эфиры можно расщеплять парами йодистоводородной кислоты, а полученные соединения (фенолы) уже детектируются йодом.

В большинстве наших опытов использовался флуоресцирующий слой адсорбента, который часто применяют для обнаружения нефлуоресцирующих веществ. Мы использовали как закрепленные, так и незакрепленные флуоресцирующие слои адсорбента [17]. В качестве флуоресцирующего вещества, добавляемого к адсорбенту, применялся родамин Ж-6 [18]. При облучении пластинки УФ-светом вещества, поглощающие в этой области спектра, обнаруживаются в виде темных пятен.

Тонкослойная хроматография

Из опубликованных раньше работ известно, что использованные адсорбенты в некоторой степени различаются по свойствам — окись алюминия адсорбирует фенолы сильнее, чем силикагель [19, 20]. Это объясняется щелочными свойствами окиси алюминия, обуславливающими возникновение фенолятных связей между адсорбентом и фенолами.

Адсорбция фенольных эфиров, не обладающих кислотными свойствами, зависит от других структурных факторов.

Результаты разделения в тонком слое фенолов и их эфиров приведены в табл. 2.

Полярности гидроксильной группы и эфирного кислорода сильно отличаются и поэтому фенолы и их эфиры легко разделяются в тонком слое. Особенно хорошее разделение достигается на окиси алюминия, при этом отдельные компоненты заметно отличаются по величине R_f .

Анализ фенольных эфиров показал, что при использовании одного и того же сольвента они значительно больше адсорбируются силикагелем, чем окисью алюминия. Такой результат не был неожиданным, так как при хроматографировании карбонильных соединений наблюдались те же явления [21]. Выяснилось, что адсорбционное сродство отдельных соединений к обоим адсорбентам различно.

Сравнивая величины R_f фенола и 1-нафтола, мы выяснили, что нафтаол задерживается сильнее обоими адсорбентами. Совершенно другая картина наблюдается у эфиров этих соединений: на окиси алюминия сильнее адсорбируется метоксинафталин, а на силикагеле — метоксибензол.

Адсорбент в некоторой мере влияет и на «ортоэффект» — ослабление адсорбции полярных групп экранированием находящейся вблизи алифатической алкильной цепью. Сравнение значений R_f фенола и 2-этилфенола показало, что последний гораздо слабее адсорбируется на окиси алюминия. Соответствующие эфиры перемещаются на окиси алюминия почти на одинаковое расстояние, на силикагеле же опять отмечается сильный «ортоэффект».

Характер внешних и внутримолекулярных водородных связей зависит не только от наличия ортоалкильных цепей, роль играет также размещение полярных групп и характер последних.

Водородные связи между полярными группами возникают, если группы находятся в ароматическом ядре в положении 1,2. Внешнемолекулярные водородные связи в этом случае ослабевают. Такое положение водородных связей приводит к понижению температуры кипения у 1,2-изомеров по сравнению с другими изомерами и к уменьшению их адсорбционной способности.

Последнюю закономерность нельзя считать общей. Уже более ранними работами [19] установлено, что 1,2-дигидроксibenзол адсорбируется на силикагеле почти так же, как и другие изомеры, а на окиси алюминия — значительно больше.

В данной работе представилась возможность определить и относительную адсорбируемость других подобных этим соединений. Образующийся при переводе двухатомных фенолов в моноэфиры 2-метоксифенол адсорбируется на окиси алюминия немного слабее, чем другие изомеры, а на силикагеле — еще слабее (величина R_f больше). И в данном случае общие закономерности не распространяются на относительные расстояния ортоизомеров диметоксисоединений. Последние адсор-

Таблица 2

Rf фенолов и их эфиров в тонком слое

Название соединения	Окись алюминия						Растворитель*						Силикагель			
	6	5	4	1	2	3а	3а	3б	3в	3г	1	2				
Фенол	0,54	0,31	0,55	0,18	0,06	0,15	0,21	0,19	—	—	0,38	0,07				
2-Этилфенол	0,61	0,36	0,61	—	0,07	0,20	0,32	0,26	—	—	0,45	0,08				
1-Нафтол	0,49	0,25	0,53	0,10	0,02	0,11	0,19	0,16	—	—	0,34	0,02				
2-Нафтол	0,43	0,15	—	—	0	0,07	0,13	0,07	—	—	0,25	0				
4-Гидроксиацетофенон	0,19	0,03	0,31	0,03	—	—	—	—	—	—	0,04	—				
4-Гидроксипропиофенон	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
3-Метил-6-гидроксибензофуран	0,42	0,07	0,56	—	—	—	—	0,06	—	—	—	—				
1,2-Дигидроксибензол	0,13	—	—	0	—	—	0	0	—	—	—	—				
1,3-Дигидроксибензол	0,13	0,04	0,30	0	—	—	0	0	—	—	—	—				
1,4-Дигидроксибензол	0,20	—	0,40	0	—	—	0	0	—	—	—	—				
Метоксибензол	0,90	0,88	0,96	0,87	0,70	0,87	0,85	0,81	0,74	0,59	0,85	0,35				
1-Метокси-2-этилбензол	0,92	0,90	—	0,88	0,77	0,90	0,93	0,91	0,84	0,74	0,94	0,55				
1-Метоксинафталин	0,85	0,84	0,96	0,79	0,66	0,80	0,87	0,85	0,76	0,66	0,91	0,47				
2-Метоксинафталин	0,80	0,78	—	—	0,56	0,77	0,77	0,74	—	—	0,79	0,29				
4-Метоксиацетофенон	—	—	0,91	0,43	0,10	0,24	0,20	—	—	—	0,23	0,05				
4-Метоксипропиофенон	—	0,72	0,92	0,55	0,17	0,44	0,40	0,27	0,24	0,17	0,43	0,15				
3-Метил-6-метоксибензофуран	0,92	0,86	0,95	0,82	0,58	0,79	0,84	0,78	0,66	0,43	0,81	0,18				
2-Метоксифенол	0,45	0,26	0,63	0,17	0,07	0,11	0,37	0,33	0,22	0,16	0,30	0,08				
3-Метоксифенол	0,42	0,17	0,62	0,14	0	0,08	—	0,10	—	—	0,09	0				
4-Метоксифенол	0,42	0,11	0,58	0,07	0	—	—	0,05	—	—	0,08	0				
1,2-Диметоксибензол	0,76	0,68	0,93	0,61	0,21	0,54	0,43	0,36	0,27	0,09	0,38	0,08				
1,3-Диметоксибензол	0,90	0,83	0,96	0,83	0,42	0,77	0,69	0,66	0,56	0,32	0,69	0,16				
1,4-Диметоксибензол	0,83	0,78	0,96	0,77	0,23	0,68	0,58	0,45	0,37	0,19	0,58	0,11				

* 1 — бензол; 2 — петролейный эфир; 3 — бензол; петролейный эфир в отношениях:

а) 1:1; б) 1:2; в) 1:3; г) 1:9; 4 — бензол; этанол; 5 — дихлорэтан; 6 — дихлорэтан; этиловый уксус; 3:1.

бируются на обоих адсорбентах сильнее, чем другие изомеры, особенно большая разница отмечается при разделении на силикагеле.

При метилировании фенолов их полярность уменьшается и величина R_f увеличивается в следующем порядке: дигидроксibenзолы < гидроксиметоксибензолы < диметоксибензолы. Из данных табл. 2 видно, что эта закономерность не распространяется на 2-метоксифенол и 1,2-диметоксибензол на силикагеле — их относительные расстояния остаются одинаковыми.

Разделение на окиси алюминия также имеет свои особенности: 1,3- и 1,4-диметоксибензолы продвигаются на такое же расстояние, что и метоксибензол. Отсюда следует, что полного разделения всех групп на обоих адсорбентах достигнуть нельзя.

Перед нами стояла и другая задача — разделить фенолы, содержащие нейтральный кислород.

Из карбонильных соединений были использованы лишь фенолы, содержащие в ароматическом ядре алкильной цепи карбонильную группу в положении 4. Хроматографирование этих фенолов показало, что они остаются с двухатомными фенолами и в отдельную группу не выделяются.

При переводе двухатомных фенолов в эфиры карбонильные соединения задерживаются сильнее, чем большинство диметоксибензолов, но они остаются на одном и том же расстоянии, что и 1,2-диметоксибензол. Как уже отмечалось раньше, последнее соединение адсорбируется на обоих адсорбентах гораздо сильнее, чем все другие изомеры.

В табл. 2 приведены также данные по хроматографированию 3-метил-6-гидроксibenзофурана. Это соединение содержит эфирный кислород в фурановом кольце. Как видно, адсорбционная характеристика его немногим отличается от характеристик фенолов, содержащих изолированные гидроксильную и эфирную группы.

Так как по адсорбционному средству фенолы и их эфиры значительно отличаются друг от друга, то при наличии в анализируемом веществе обоих соединений их можно разделить только на группы.

Как показывают данные табл. 2, разделение эфиров в пределах групп можно провести лишь с помощью неполярных растворителей (петролейный эфир или петролейный эфир + бензол). Но при использовании названных растворителей фенолы не перемещаются и остаются неразделенными.

Адсорбционное средство простых и сложных эфиров приблизительно одинаковое. Способ получения сложных эфиров из гидроксильных соединений ацилированием последних более прост, чем при получении простых эфиров. R_f сложных эфиров в тонком слое адсорбента приведены в табл. 3.

Как показывают данные табл. 3, поведение фенольных простых и сложных эфиров в тонком слое почти одинаковое. Такой результат не был неожиданным, так как адсорбционные свойства функциональных групп простых и сложных эфиров близки. Сложный эфир фенола адсорбируется сильнее, чем сложный эфир 1-нафтола, что наблюдалось нами уже у фенольных эфиров. Различие заключается в том, что сложный эфир фенола задерживается на обоих адсорбентах, в то время как простой фенольный эфир задерживался лишь на силикагеле.

Отмечался и «ортоэффekt» — сложный эфир 2-метилфенола адсорбировался гораздо слабее, чем сложный эфир фенола. Но это явление опять же наблюдается не у всех соединений. Так, сложный эфир 1,2-дигидроксibenзола задерживается сильнее, чем сложные эфиры

Таблица 3

R_f сложных эфиров в тонком слое

Наименование исходного фенола	Окись алюминия			Силикагель
	Растворители			
	дихлорэтан : этиловый ацетат 3 : 1	бензол : пет- ролейный эфир 1 : 1	бензол	дихлорэтан
Фенол	0,86	0,26	—	0,54
1-Нафтол	0,91	—	0,76	0,82
2-Метилфенол	0,92	0,31	0,73	0,67
4-Гидроксиацетофенон	0,77	0,08	0,52	0,36
4-Гидроксипропиофенон	—	—	0,49	—
3-Метил-6-гидроксибензофуран	0,89	0,24	0,70	0,63
2-Метоксифенол	0,75	0,13	0,60	0,46
1,2-Дигидроксибензол	—	—	0,43	—
1,3-Дигидроксибензол	0,82	0,10	0,55	0,38
1,4-Дигидроксибензол	—	—	0,49	—

других его изомеров. Сложные эфиры соединений, содержащих карбонильную группу, перемещаются на такое же расстояние, что и сложные эфиры дигидроксибензола, но в отдельную группу не выделяются.

Следовательно, здесь наблюдается явление, имевшее место и при разделении простых эфиров: при использовании указанных выше адсорбентов разделение сложных фенольных эфиров на отдельные группы не представляется возможным.

Газохроматографический анализ

Эфиры более удобно хроматографировать, чем фенолы, так как их молекулы менее полярны, а температуры кипения гораздо ниже. Это позволяет хроматографировать эфиры при более низких температурах и на полярных колонках.

В то время как на полярных фазах эфиры выходят значительно раньше фенолов, имеющих ту же температуру кипения, на неполярных фазах фенольный эфир выходит лишь немного раньше соответствующего фенола.

Для разделения фенолов и их эфиров в данной работе использовалась неполярная колонка длиной 6 м с апиэзоном *L* при температуре 200°С и полярная колонка длиной 1,2 м с адипинатом при той же температуре. Результаты хроматографирования сведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что на неполярной апиэзоновой колонке не удалось разделить моно- и диметилловые эфиры 1,3- и 1,4-дигидроксибензолов, несмотря на более низкие температуры кипения диметилэфиров. Это обусловлено значительным уменьшением полярности соединений при переводе второй гидроксильной группы в эфирную, в связи с чем они задерживаются сильнее в неполярной апиэзоновой колонке.

В полярной адипинатной колонке не разделились диметилловые эфиры 1,2- и 1,3-дигидроксибензолов, хотя их температуры кипения довольно различны.

Таблица 4

Время удерживания фенолов и соответствующих эфиров при температуре 200° С относительно фенола

Название соединения	1 *	2 *
Фенол	1,00	1,00
2-Этилфенол	2,35	—
1-Нафтол	19,10	14,25
3-Метил-6-гидроксibenзофуран	10,10	9,00
1,2-Дигидроксibenзол	2,92	7,55
1,3-Дигидроксibenзол	4,30	20,62
1,4-Дигидроксibenзол	3,95	16,42
Метоксibenзол	0,96	0,38
1-Метокси-2-этилбензол	2,16	—
1-Метоксинафталин	14,28	2,00
4-Метоксиацетофенон	8,00	—
4-Метоксипропиофенон	12,52	—
3-Метил-6-метоксibenзофуран	9,50	1,25
2-Метоксифенол	2,09	0,88
3-Метоксифенол	3,35	3,25
4-Метоксифенол	3,08	3,12
1,2-Диметоксibenзол	2,46	0,75
1,3-Диметоксibenзол	3,35	0,75
1,4-Диметоксibenзол	3,08	0,62

* Условия хроматографирования: 1 — хроматограф УХ-1, длина колонки — 6 м; наполнитель колонки — апнезон L, 15% от хромосорба W. 2 — хроматограф «Пай»; длина колонки 1,2 м; наполнитель колонки — адипнат, 15% от хромосорба W.

Обсуждение результатов

Как выяснилось, фенольные эфиры можно анализировать газохроматографически в более мягких условиях, чем соответствующие фенолы. Это преимущество эфиров имеет значение в том случае, если температуры кипения фенолов так высоки, что их нельзя хроматографировать в исходной форме.

В наших опытах не было необходимости переводить фенолы в эфиры с целью повышения их термической и химической стабильности. Фенолы стабильны в условиях газохроматографического анализа; при лабораторной дистилляции (которая длится 1—2 суток, до достижения в колбе конечной температуры 300°), они расщепляются слабо [22, 23].

Химическая нестабильность фенолов проявляется в некоторой степени при разделении их методом тонкослойной хроматографии; некоторые фенолы легко окисляются на воздухе. Окислению способствует большая площадь соприкосновения с воздухом при анализе методом тонкослойной хроматографии. У легко окисляющихся фенолов при элюировании возникают «хвосты». Процесс окисления совершается не при элюировании, а во время последующего просушивания на воздухе. При многократном элюировании с промежуточной сушкой на воздухе некоторые фенолы (нафтолы и др.) оставляют пятна (следы) в тех местах, где они находились во время сушки. Если принять меры предосторожности, то окисления фенолов можно избежать.

Перевод фенолов в эфиры при тонкослойном хроматографировании никаких преимуществ не дает. Те же трудности наблюдаются при хроматографировании обоих соединений.

Как показали проведенные нами опыты, при использовании названных адсорбентов и систем растворителей нельзя добиться полного группового разделения данных соединений.

Некоторые неожиданные отклонения, например более сильную по сравнению с другими изомерами адсорбируемость соединений с кислородом в функциональной группе в положении 1,2, мы не смогли объяснить теоретически.

Перевод фенолов в эфиры часто не идет количественно. После разделения эфиров их необходимо в большинстве случаев опять перевести в фенолы.

Все изложенное показывает, что перевод фенолов в эфиры при хроматографировании в тонком слое нецелесообразен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bergmann G., Jentzsch D., Z. anal. Chem., **164**, No. 10 (1958).
2. Carruthers W., Johnstone R. A. W., Plimmer J. P., Chem. a. Ind., **11**, 331 (1958).
3. Carruthers W., Johnstone R. A. W., Nature, **185**, 762 (1960).
4. Langer S. H., Pantages P., Wender J., Chem. a. Ind., **50**, 1664 (1958).
5. Freedman R. W., Croitorn P. P., Anal. Chem., **36**, No. 7, 1389 (1964).
6. Freedman R. W., Anal. Chem., **36**, No. 9, 1880 (1964).
7. Shulgin A. T., Anal. Chem., **36**, No. 4, 920 (1964).
8. Bergmann G., Jentzsch D., Angew. Chem., **70**, No. 7, 192 (1958).
9. Handbook of chemistry and physics. Chem. Rubber PC, Cleveland USA, 1955.
10. Лилле Ю., Кундель Х., Сланцевая и химическая промышленность, Сер. техн. информ., **1**, № 4, 25 (1966).
11. Липина Т. Г., Тр. по химии и хим. технологии, № 2, 424, Горький (1962).
12. Хроматография в тонких слоях, М., 1965, с. 197.
13. Stahl E., Angew. Chem., **73**, No. 19, 646 (1961).
14. Общий практикум по органической химии, М., 1965.
15. Dittrich S., Microchim. Acta, No. 3, 447 (1966).
16. Byrne G. A., J. Chromatogr., **20**, No. 3, 528 (1965).
17. Ахрем А. А., Кузнецова А. И., Тонкослойная хроматография, М., 1964.
18. Reitsem R. H., Anal. Chem., **26**, 960 (1954).
19. Клесмент И., Лагеда Э., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 266 (1965).
20. Клесмент И., Касберг А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 98 (1966).
21. Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Химия* Геология, **16**, № 3, 201 (1967).
22. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 1, 141 (1965).
23. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 4, 596 (1965).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/XII 1967

V. VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

FENOOLIDE JA VASTAVATE EETRITE VÖRDLEV KROMATOGRAFEERIMINE

Uuriti fenoolide ja vastavate mono- ning dimetüüleetrite lahutamise võimalust üksikuteks gruppideks mitmesugustes tingimustes õhukeses kihis. Adsorbentidena kasutati silikageeli ja alumiiniumoksiidi.

Selgus, et uuritud ainete täielik lahutamine üksikuteks gruppideks mõlemal adsorbendil ei ole võimalik.

Ühtlasi uuriti fenoolide ja vastavaid mono- ning dimetüüleetreid gaasikromatograafiliselt.

V. VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

COMPARATIVE CHROMATOGRAPHY OF PHENOLS AND CORRESPONDING ETHERS

The possibility was studied of separating phenols and corresponding mono- and dimethylethers to single groups under various conditions by thin layer chromatography. Aluminium oxide and silicagel were used as adsorbents.

It has been established that a complete separation of phenols and their ethers to single groups on both adsorbents is not possible.

Simultaneously, a gas-chromatographic study was made of phenols and corresponding mono- and dimethylethers.