EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.06

ВИЙВЕ ВАХЕССААР, И. КЛЕСМЕНТ, О. ЭЙЗЕН

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО И ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА ФЕНОЛОВ, КИПЯЩИХ В ШИРОКИХ ПРЕДЕЛАХ

При использовании многокомпонентных смесей в качестве сырья для синтеза необходимо знать индивидуальный состав исходного вещества, так как его компоненты могут иметь различную реакционную способность. Во многих случаях для синтеза используются природные фенольные смеси, содержащие большое количество индивидуальных соединений. В настоящее время определение групп с различными химическими свойствами (одно- и двухатомные фенолы) в смесях фенолов можно проводить методом тонкослойной хроматографии [1]. Индивидуальный состав этих смесей определяется методом газовой хроматографии. Последний метод используется обычно в изотермических условиях, что дает возможность анализировать соединения с относительно близкими температурами кипения.

В данной работе показано, что при комплексном использовании тонкослойной и газовой хроматографии с программированием температуры колонки можно за короткое время установить состав фенолов, кипящих в широких пределах. Возможность использования такого комбинированного метода показана на анализе фенолов, извлеченных из сырого сланцевого масла.

Исходным сырьем служили фенолы легкого масла, полученного при сухой перегонке горючего сланца в туннельных печах. Фенолы извлекали 10%-ным раствором NaOH. Было получено 13,5% фенолов от исходного масла.

Тонкослойная хроматография

Выделенные из легкого масла туннельных печей фенолы в количестве 1 *г* разделяли на одно- и двухатомные в тонком слое адсорбента. Для препаративного разделения и анализа использовали пластинки размерами 240×240 *мм*, в качестве адсорбента применяли окись алюминия (толщина слоя 2,0 *мм*). Элюировали со смесью растворителей дихлорэтана и этилацетата в отношении 1 : 1. Продолжительность элюирования 1 *ч*. Во избежание окисления фенолов и испарения растворителей пластинка с тонким слоем в течение процесса элюирования была накрыта другой пластинкой. Для определения границы между группами на края пластинки наносили эталонные вещества: 2-этилфенол и 2-метилрезорцин. Эти соединения движутся в тонком слое дальше соответствующих одно- и двухатомных фенолов из-за «ортоэффекта», определяя границы между группами. Края пластинки детектировали парами йода. Результаты разделения фенолов в тонком слое приведены на рис. 1.

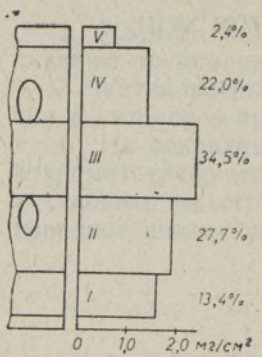

Рис. 1. Распределение фенолов на пластинке и концентрации веществ в полосах:
I и II — двухатомные фенолы; III и IV — одноатомные фенолы; V — нейтральные кислородные соединения.

Получены следующие группы: двухатомные фенолы (полосы I и II в тонком слое), одноатомные фенолы без *о*-алкильной цепи (III полоса), одноатомные фенолы с *о*-алкильной цепью (IV полоса) и нейтральные кислородные соединения (V полоса). Последняя при детектировании йодом осталась бесцветной.

Газовая хроматография

При газохроматографическом анализе фенольных групп использовался хроматограф УХ-I с самодельным устройством для программирования температуры [2].

Фенольные фракции, полученные при разделении в тонком слое, анализировали в неполярной апиезоновой колонке длиной 6 *м* (неподвижная фаза апиезон *L* составляет 15% от носителя хромосорба *W*). Температура аппарата была максимальная (220° С), температура колонки в конце программирования 330—350°, так как хроматографировались фенолы с высокими температурами кипения (до 380—400°). При такой высокой температуре колонки можно использовать лишь термически стабильные неполярные жидкие фазы, такие, как апиезон и силиконовое масло SE-30.

Для анализа использовалась относительно длинная колонка. Можно предположить, что применение коротких колонок и повышение температуры аппарата (детекторного блока) до 250—300° позволит анализировать соединения с более высокой температурой кипения. Повышение температуры аппарата в данном случае необходимо, так как на хроматограммах, полученных в настоящей работе, заметно значительное расширение последних пиков, что, вероятно, обусловлено большой разницей между температурой кипения компонентов и температурой аппарата (~180°).

Хроматограммы групп фенолов приведены на рис. 2. Обычно пики на хроматограммах идентифицируются с помощью эталонных веществ. Этому препятствует большое количество возможных соединений и отсутствие соответствующих эталонов. Но даже если нам не удастся идентифицировать эталонами все соединения, данные об анализируемых соединениях можно будет получить сочетанием двух указанных выше методов. Разделение в тонком слое дает возможность установить количество гидроксильных групп фенолов, положение алкильной цепи (соединения с алкильной цепью в ортоположении передвигаются на пластинке дальше). При газохроматографическом анализе в применяемой колонке соединения разделяют по молекулярному весу (температуре кипения). Если на хроматограмме одной анализируемой смеси установлено определенное количество пиков (соединений), то при исследовании других смесей их анализ можно упростить сравнением хроматограмм.

Обсуждение результатов

В данной работе с помощью эталонных веществ идентифицирована часть компонентов анализируемой смеси (см. рис. 2).

В тонком слое двухатомные фенолы выделены из двух частей, из I и II полос. Одноатомные фенолы передвигались в III и IV полосы (с

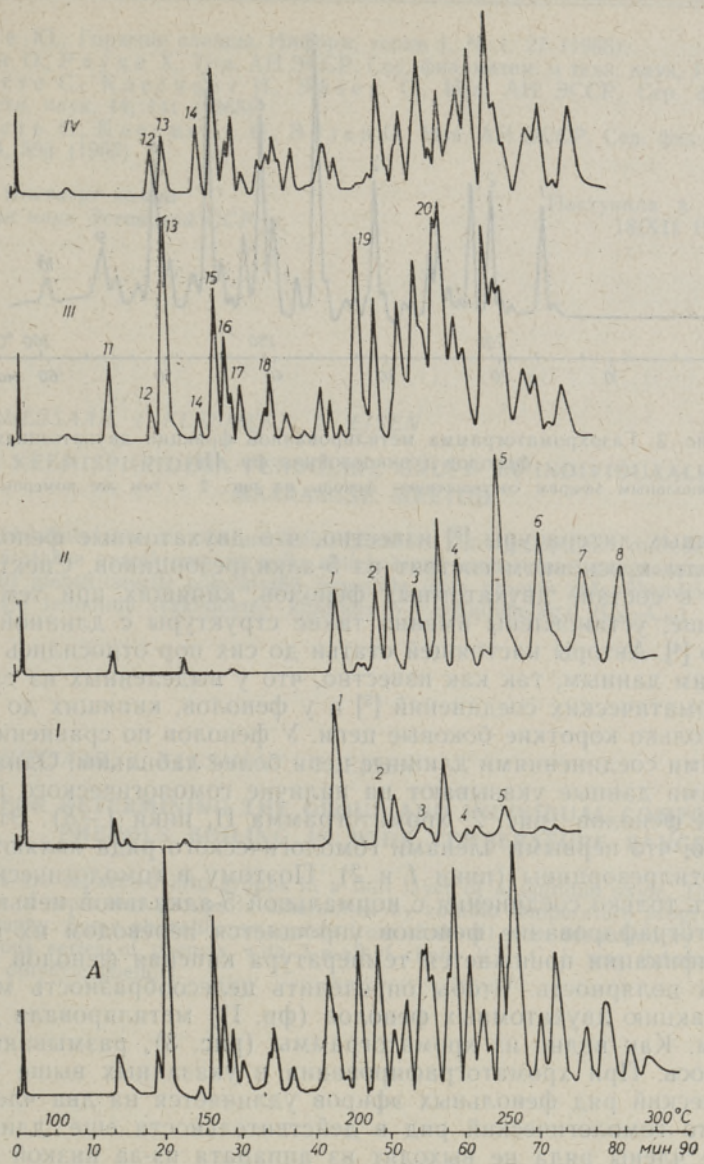

Рис. 2. Газохроматограммы тонкослойных фракций (см. рис. 1): *А* — исходные фенолы; I и II — фракции двухатомных фенолов; III и IV — фракции одноатомных фенолов. Двухатомные фенолы *1—8* на хроматограмме II представляют гомологический ряд, члены которого содержат 5-*н*-алкильную цепь; номер обозначает количество углеродных атомов в цепи. Остальные фенолы: *11* — фенол; *12* — 2-метилфенол; *13* — 3- и 4-метилфенолы; *14* — 2-этилфенол; *15* — 3- и 4-этилфенолы, 2,4- и 2,5-диметилфенолы; *16* — 3,5-диметил- и 2-изопропилфенолы; *17* — 2,3-диметилфенол; *18* — 5-этил-2-метилфенол, 4-этил-2-метилфенол, 3-*н*-пропилфенол; *19* — 5-инданол; *20* — 1- и 2-нафтолы.

о-алкильной цепью — в IV полосу), а нейтральные кислородные соединения — в V полосу. Двух- и одноатомные фенолы разделились селективно. Это можно установить сравнением газовых хроматограмм II и III полосы.

Как видно из хроматограммы двухатомных фенолов, большинство фенолов выходит из колонки через равные промежутки времени, что указывает на наличие гомологического ряда фенолов.

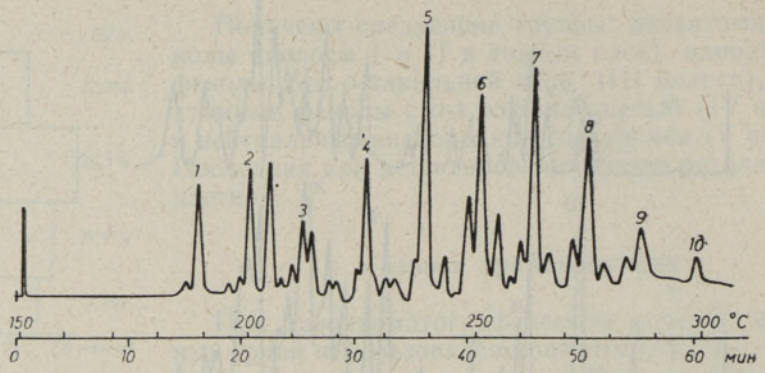

Рис. 3. Газохроматограмма метилированной фракции двухатомных фенолов (тонкослойная фр. II).
Фенольным эфирам соответствуют фенолы на рис. 2 с тем же номером.

Из данных литературы [3] известно, что двухатомные фенолы сланцевой смолы в основном состоят из 5-алкилрезорцинов. Спектральным анализом в составе двухатомных фенолов, кипящих при температуре 300° и выше, установлены именно такие структуры с длинной алкильной цепью [4]. Авторы настоящей статьи до сих пор относились с сомнением к этим данным, так как известно, что у выделенных из сланцевой смолы ароматических соединений [5] и у фенолов, кипящих до 300° [6, 7], имеются только короткие боковые цепи. У фенолов по сравнению с ароматическими соединениями длинные цепи более лабильны. Однако полученные нами данные указывают на наличие гомологического ряда 5-*н*-алкильных фенолов (рис. 2, хроматограмма II, пики *1*—*8*). Эталонами определено, что первыми членами гомологического ряда являются 5-метил- и 5-этилрезорцины (пики *1* и *2*). Поэтому в гомологическом ряду могут быть только соединения с нормальной 5-алкильной цепью C_1—C_8.

Хроматографирование фенолов упрощается переводом их в эфиры. При этерификации понижается температура кипения фенолов и уменьшается их полярность. Чтобы определить целесообразность метилирования, фракцию двухатомных фенолов (фр. II) метилировали диметилсульфатом. Как видно из хроматограммы (рис. 3), размывание пиков уменьшилось. При хроматографировании в указанных выше условиях гомологический ряд фенольных эфиров удлиняется на два члена. Возможно, что гомологический ряд в действительности еще длиннее, но последние члены ряда не выходят из аппарата из-за низкой температуры детекторного блока. Четкость разделения фенольных эфиров хорошая и поэтому вместе с гомологическим рядом появляются и другие компоненты. Их количество относительно небольшое. Метилирование дает несомненно ряд преимуществ, однако при этом значительно удлиняется время проведения анализа.

При комплексном использовании тонкослойной и газовой хроматографии анализ фенолов с широкими пределами кипения длится не более 2—3 дней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахессаар В., Клесмент И. Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 3 (1968).
2. Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **16**, 285 (1968).
3. Лилле Ю., Кундель Х. и др., Сланц. и хим. пром-сть, № 6, 22 (1966).

4. Лилле Ю., Горючие сланцы, Информ. серия I, № 1, 27 (1968).
5. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 623 (1965).
6. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 141 (1965).
7. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. наук, **14**, 598 (1965)

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/XII 1968

VIIVE VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

LAIADE KEEMISPIIRIDEGA FENOOLIDE GRUPI- JA INDIVIDUAALKOOSTISE MÄÄRAMISE MEETOD

Fenoolid lahutatakse alumiiniumoksiidi õhukeses kihis gruppideks, millede individuaalkoostis määratakse gaasikromatograafia abil kolonni temperatuuri programmeerimise teel. Sel meetodil identifitseeriti põlevkiviõli fenoolide ühes proovis rida ühendeid ning tehti kahealuseliste fenoolide fraktsioonis kindlaks 5-*n*-alküülahelaga (C_1—C_{10}) homoloogide rida.

VIIVE VAHESSAAR, I. KLESMENT, O. EISEN

METHOD FOR DETERMINING THE GROUP AND INDIVIDUAL COMPOSITION OF PHENOLS BOILING IN WIDE TEMPERATURE RANGES

Phenols are separated into groups in a thin layer of aluminium oxide. The individual composition of separated groups is determined by column temperature programming gas chromatography. Some phenolic compounds from shale oil were identified by this method. A homologous series of phenols with 5-*n*-alkyl chain (C_1—C_{10}) was determined in the fraction of dihydric phenols.