

И. КЛЕСМЕНТ, Э. ЛАГЕДА, О. ЭЙЗЕН

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФЕНОЛОВ

За последнее время опубликовано много работ по тонкослойной хроматографии, эффективному методу разделения веществ в тонком слое адсорбента на пластинках [1, 2]. Некоторые из этих работ посвящены качественному и полуколличественному анализам фенольных смесей. Была исследована возможность применения данного метода для разделения и идентификации несложных смесей фенолов — первых гомологов фенольного ряда, а также водорастворимых двухатомных фенолов [3–6]. Изучалось влияние структуры фенолов на их относительные длины пробега на пластинке (R_f) на примерах разделения изомерных ксиленолов [17]. При этом выяснилось значительное ослабляющее действие ортоалкильных цепей на адсорбируемость фенолов. Опубликована работа по количественному определению фенолов, разделенных тонкослойной хроматографией [18]. Фенолы, экстрагированные из слоя, определили колориметрически. В качестве сорбента использовались силикагель [3, 5, 7], окись алюминия [16], а также смесь силикагеля и окиси алюминия [4, 8]; элюентами служили различные смеси растворителей.

Целью нашей работы было проверить, можно ли применить настоящий метод при исследовании сланцевых фенолов. Последние, как и фенолы термического разложения топлива, имеют сложный, многокомпонентный состав.

Изучалась возможность разделения фенолов на близкие по свойствам группы. Для этого определили R_f многих фенолов, среди которых были одноатомные и двухатомные, различные бициклические, а также фенолы, содержащие нейтральный кислород.

В работе использовались стеклянные пластинки размеров 12×18 см. Адсорбентом служила малоактивная окись алюминия, содержание влаги в адсорбенте составляло 4,2%. Хроматографировали на незакрепленном слое адсорбента толщиной 0,5 мм. Пластинку ставили в стеклянный кристаллизатор на щелевое устройство [2] под углом 15° . Для определения R_f по одной капле каждого фенола (2%-ный раствор) помещали на пластинку, на расстоянии 1 см от края. Хроматографировали восходящим потоком растворителя, элюирование прекращали после того, как фронт растворителя достигал края пластинки. После элюирования пластинки сушили несколько минут на воздухе и детектировали парами йода. Для выявления пятен применялись и другие летучие реактивы — бром, аммиак и пары олеума, но йод оказался наиболее удобным. В случае слабой окраски пятен, их рассматривали в ультрафиолетовом свете.

В качестве элюента использовались смеси относительно полярных растворителей, а также чистые растворители. В основном это были смеси бензол + метанол и хлороформ + этилацетат. Применяемый адсорбент является высокополярным материалом, на котором фенолы легко разделяются по полярности.

Таблица 1

 R_f одноатомных алкилфенолов на окиси алюминия

Названия фенолов	Растворитель		Окраска с йодом
	бензол + метанол (9 : 1)	хлороформ + уксусно- этиловый эфир (3 : 1)	
Фенол	0,30	0,28	Красно-лиловый
2-Метилфенол	0,42	0,42	Коричневый
3-Метилфенол	0,33	0,32	Синий
4-Метилфенол	0,32	0,30	Синий
2,5-Диметилфенол	0,46	0,46	Желтый
3,4-Диметилфенол	0,37	0,34	Зелено-синий
3,5-Диметилфенол	0,36	0,38	Слабо-желтый
2-Этилфенол	0,47	0,52	Коричневый
2-Аллилфенол	0,46	0,50	
2-Изопропилфенол	0,49	0,58	
3-Метил-5-этилфенол	0,40	0,41	Светло-коричневый
2,3,4-Триметилфенол	0,50	0,54	Желтый
2,3,5-Триметилфенол	0,47	0,56	Желтый
2,4,5-Триметилфенол	0,46	0,56	Желтый
2,4,6-Триметилфенол	0,63	0,77	Желтый
3,4,5-Триметилфенол	0,34	0,38	
2-Метил-5-изопропилфенол	0,48	0,54	Синий
2-Изопропил-5-метилфенол	0,57	0,68	Коричневый
2-н-бутилфенол	0,59	0,79	
4-Втор-бутилфенол	0,40	0,31	Коричневый
4-Трет-бутилфенол	0,40	0,31	
2,4-Дивтор-бутилфенол	0,59	0,79	Желтый
2,4-Дитрет-бутилфенол	0,59	0,80	

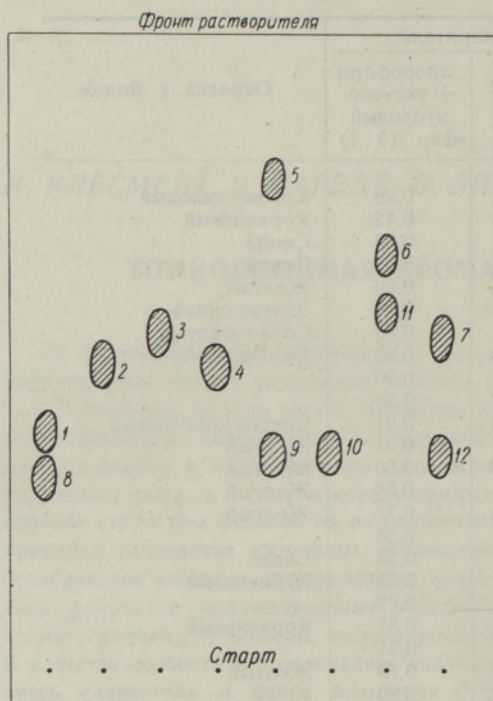
При составах растворителей бензол: метанол (9 : 1) и хлороформ: этил-ацетат (3 : 1) одноатомные фенолы распределяются на пластинке ($R_f = 0,3-0,7$), при этом двухатомные фенолы остаются на месте. Для их перемещения следует повысить концентрацию полярного компонента в растворителе.

В табл. 1 представлены результаты разделения одноатомных, однокислеческих алкилфенолов, в табл. 2 и 3 — соответственно бициклических и фенолов, содержащих нейтральный кислород. Там же отмечена окраска фенолов после прибавления йода.

Полученные данные показывают, что на распределение фенолов по пластинке количество их циклов, молекулярный вес и содержание нейтрального кислорода влияют мало. В основном на распределение в слое влияет присутствие или отсутствие алкильной группы в ортоположении, а также относительная величина такой группы.

Общезвестно, что адсорбция полярных соединений на полярном сорбенте связана с образованием водородных связей между сорбентом и активной функциональной группой соединения. Алкильная цепь, лежащая близко к гидроксильной группе, экранирует ее, затрудняет образование водородных связей и уменьшает адсорбируемость соединения. Так называемый ортоэффект фенолов, известный при хроматографировании их на бумаге [19], в колонке на силикагеле [10] уже ранее исследован на тонком слое адсорбента [7, 11]. (В последних работах рассматриваются вопросы разделения изомерных ксиленолов). В соответствии с описанной теорией экранирующего действия ортоалкильных групп сильно адсорбировались диметилфенолы без ортозаместителя, среднее положение занимали фенолы с одной ортометильной группой. Слабо адсорбировался 2,6-диметилфенол, фенольная группа которого экранирована с двух сторон.

Такая же закономерность подмечена в настоящей работе (табл. 1) при разделении изомерных триметилфенолов.



В нашем распоряжении было несколько фенолов, имеющих в качестве ортозаместителя алкильную группу разной величины и структуры. Хроматограмма этих фенолов приведена на рис. 1. Пятна фенолов расположены в порядке увеличения алкильных цепей. Основная закономерность: с увеличением 2-алкильной группы R_f увеличивается (адсорбируемость уменьшается). Такая же закономерность отмечена при хроматографировании нескольких 2-алкильных фенолов в колонке на силикагеле [10].

Рис. 1. Хроматограмма орто- и паразамещенных фенолов. Растворитель — хлороформ+этилацетат (3:1): 1 — 2-метилфенол; 2 — 2-этилфенол; 3 — 2-изопропилфенол; 4 — 2-аллилфенол; 5 — 2-н-бутилфенол; 6 — 2-циклогексилфенол; 7 — 2-бензилфенол; 8 — 4-метилфенол; 9 — 4-вторбутилфенол; 10 — 4-трет-бутилфенол; 11 — 4-циклогексилфенол; 12 — 4-бензилфенол.

Из равномерно поднимающегося ряда R_f 2-алкилфенолов выпадают 2-аллил- и 2-бензилфенолы, содержащие в боковых цепях двойные связи. Роль алкильных групп не ограничивается только экранированием гидроксила, в присутствии ненасыщенных связей они также адсорбируются. На рис. 1 представлены, кроме того, результаты хроматографирования разных 4-алкильных фенолов. Влияние ненасыщенных связей можно наблюдать на фенольной паре 4-циклогексилфенол—4-фенилфенол, причем последний задерживается значительно больше, чем первый.

Изучению зависимости величины R_f гомологических рядов фенолов от количества углеродных атомов в 4-алкильных цепях посвящена одна работа [12]. По нашим данным с увеличением 4-алкильной цепи адсорбируемость фенолов уменьшается, но по сравнению с ортоэффектом это явление незначительно (рис. 1). По данным табл. 1, R_f фенолов без ортозаместителя независимо от количества, величины и расположения алкильных групп лежат в пределах 0,30—0,40 (растворитель — бензол-метанол). У фенолов с одной 2-метильной группой $R_f = 0,42 — 0,50$, при увеличении ортозаместителя этот показатель выше. При использовании в качестве растворителя смеси хлороформ-этилацетат селективность разделения этих структурных групп еще выше.

В табл. 2 представлены R_f некоторых одноатомных бициклических фенолов. Их повышенная по сравнению с одноядерными фенолами полярность обуславливает уменьшение их R_f , но отличие слишком мало для разделения обеих групп фенолов. В основном величина R_f зависит от присутствия или отсутствия ортозаместителей.

Если фенол содержит нейтральный кислород, то, как показывают данные табл. 3, адсорбируемость его зависит также от функции этого кисло-

Таблица 2

 R_f бициклических одноатомных фенолов на окиси алюминия

Названия фенолов	Растворитель		Окраска с йодом
	бензол + метанол (9 : 1)	хлороформ + уксусно-этиловый эфир (3 : 1)	
5-Инданол	0,32	0,35	Коричневый
2-Циклогексилфенол	0,56	0,68	
4-Циклогексилфенол	0,40	0,38	
4-Фенилфенол	0,28	0,33	
2-Бензилфенол	0,54	0,57	
4-Бензилфенол	0,31	0,37	Лиловый
1-Нафтол	0,33	0,35	
2-Нафтол	0,30	0,32	

Таблица 3

 R_f фенолов, содержащих нейтральный кислород, на окиси алюминия

Названия фенолов	Растворитель		Окраска с йодом
	бензол + метанол (9 : 1)	хлороформ + уксусно-этиловый эфир (3 : 1)	
2-Метоксифенол	0,46	0,20	Розовый
2-Метокси-4-метилфенол	0,49	0,26	Синий
2-Трет-бутил-4-метоксифенол	0,58	0,70	Желтый
3-Метил-6-оксикумарон	0,36	0,20	Зеленый
4-Оксиацетофенон	0,26	0,10	Желтый
4-Оксипропиофенон	0,29	0,15	Желтый
4-Оксибензофенон	0,10	На месте	Желтый

Таблица 4

 R_f двухатомных фенолов на окиси алюминия

Названия фенолов	Растворитель		Окраска с йодом
	бензол + метанол (8 : 2)	уксусно-этиловый эфир	
1,2-Диоксибензол	На месте	На месте	Синий
1,3-Диоксибензол	0,34	0,20	Лиловый
1,4-Диоксибензол	0,40	0,25	Желтый
1,3-Диокси-2-метилбензол	0,48	0,72	Коричневый
1,3-Диокси-5-метилбензол	0,44	0,12	Лиловый
1,3-Диоксинафталин	0,32	0,05	Оранжевый
1,5-Диоксинафталин	0,39	0,20	Красно-лиловый
1,7-Диоксинафталин	0,44	0,17	Лиловый
2,3-Диоксинафталин	На месте	На месте	Желтый
2,7-Диоксинафталин	0,36	0,15	Зеленый
2,2-Диоксидифенил	0,20	0,10	Желтый
4,4-Диоксидифенил	0,30	0,20	Коричневый

рода. Присутствие метоксильных групп в ортоположениях тоже уменьшает адсорбируемость, но карбонильная группа, наоборот, обуславливает увеличение адсорбируемости фенолов.

С полярным растворителем бензол-метанол метоксифенолы довольно подвижны и не отделяются от других групп фенолов, но с растворителем хлороформ-этилацетат их R_f низкие. По данным табл. 1 и 2 алкилфенолы и двухядерные фенолы с последним растворителем имеют высокие R_f , что дает возможность отделить их от фенолов, содержащих нейтральный кислород.

В табл. 4 представлены R_f ряда двухатомных фенолов. Необходимо отметить, что на окиси алюминия одноатомные фенолы отделяются от двухатомных легче, чем на силикагеле. Это обуславливается, вероятно, более щелочными свойствами окиси алюминия. Замечено также, что фенолы с близлежащими гидроксильными группами имеют R_f меньше, чем другие фенолы с таким же углеродным скелетом.

При аналитической работе, кроме качественных данных, желательно получить количественные результаты. Проведены опыты по колориметрическому определению фенолов после их экстрагирования из слоя [5, 8]. В настоящей работе изучалась зависимость величины поверхности пятна от количества вещества. Этот метод уже применяли для приблизительного количественного определения некоторых веществ [13]. Установлено, что между логарифмом концентрации вещества и величиной пятна существует линейная зависимость.

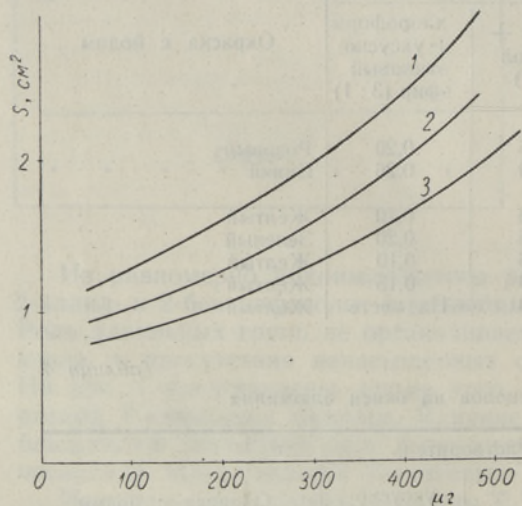


Рис. 2. Зависимость величины пятна от количества вещества и R_f . Растворитель — бензол+метанол (9:1). 1 — 2,4,6-триметилфенол, $R_f=0,63$; 2 — 2-этилфенол, $R_f=0,47$; 3 — фенол, $R_f=0,30$.

При проведении опытов калиброванным стеклянным капилляром на пластинку наносились равные объемы растворов, имеющих разные концентрации. После обычного процесса хроматографирования поверхности пятен измеряли планимером. Результаты опытов с некоторыми фенолами представлены на рис. 2. Кривые зависимости величины пятна от количества вещества имеют форму, близкую к логарифмической. Установлено, что у большинства фенолов эти калибровочные кривые не совпадают. При равных количествах вещества с увеличением R_f поверхности пятен увеличиваются, что можно наблюдать на рис. 2. Но это правило не распространяется на все фенолы. Встречается много фенолов, у которых калибровочные кривые не соответствуют

величине их R_f . В связи с этим при количественном определении необходимо иметь для каждого индивидуального фенола калибровочную кривую.

Вторая трудность возникает при совпадении пятен. Вычеркивались калибровочные кривые для 3,4,5-, 2,4,5- и 2,4,6-триметилфенолов, которые располагаются в последовательности их R_f . После прибавления к каждой пробе 2,3,5-триметилфенола в количестве, равном количеству 2,4,5-триметилфенола, вновь вычерчивались калибровочные кривые. Так как R_f обоих фенолов близки, их пятна совпадали. Выяснилось, что после удвоения количества фенола в пятне, его размеры мало увеличивались, фенолы не вытесняли друг друга.

Хотя расчет количеств по величинам поверхностей пятен очень прост,

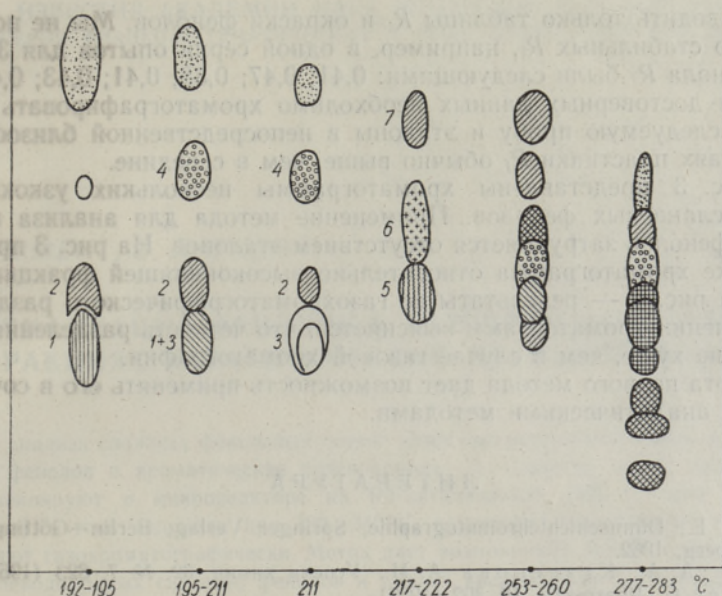


Рис. 3. Хроматограммы фракций сланцевых фенолов. Растворитель — бензол+метанол (9:1): 1 — фенол; 2 — 2-метилфенол; 3 — 3- и 4-метилфенол; 4 — 2-этилфенол; 5 — 3,4-диметилфенол; 6 — 2,5-диметилфенол; 7 — 2,4,6-триметилфенол.

вышеописанные недостатки уменьшают точность метода и делают его применение возможным только для несложных смесей.

Проведенные опыты показали, что методом тонкослойной хроматографии фенолы разделяются по их полярности. Двухатомные отделяются от других легко, разделение алкилфенолов в основном характеризует ортоэффект. Фенолы с 2-заместителем отделяются от других изомеров, а особенно высокий R_f указывает на экранирование с двух сторон или на присутствие многоатомной 2-алкильной цепи.

Вопрос группового разделения различных алкилфенолов сложнее. Присутствие второго цикла в молекуле фенола и ароматический характер последнего уменьшают R_f соединения, а насыщенные боковые цепи, наоборот, повышают его. Однако различие R_f слишком мало для разделения одно- и бициклических фенолов. В основном метод пригоден для идентификации индивидуальных фенолов. Но в отличие от газовой хроматографии здесь недоста-

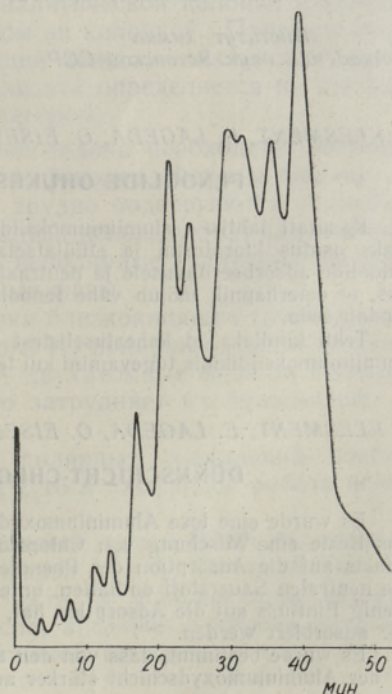


Рис. 4. Хроматограмма фракции фенолов 277—283° С, полученная при помощи газохроматографического разделения. Условия хроматографирования; длина колонки — 1,2 м; СЖФ — апиэзон L, 15% от веса хромосорба W; температура — 175° С; расход аргона — 45 мл/мин; давление — 0,18 атм.

точно приводить только таблицы R_f и окраски фенолов. Мы не получили полностью стабильных R_f , например, в одной серии опытов для 3-метил-5-этилфенола R_f были следующими: 0,41; 0,47; 0,38; 0,41; 0,43; 0,40. Для получения достоверных данных необходимо хроматографировать параллельно исследуемую пробу и эталоны в непосредственной близости, так как на краях пластинки R_f обычно выше, чем в середине.

На рис. 3 представлены хроматограммы нескольких узкокипящих фракций сланцевых фенолов. Применение метода для анализа высококипящих фенолов затрудняется отсутствием эталонов. На рис. 3 представлена также хроматограмма относительно высококипящей фракции 277—283°, а на рис. 4 — результаты ее газохроматографического разделения. При сравнении хроматограмм выясняется, что четкость разделения в тонком слое не хуже, чем в случае газовой хроматографии.

Простота первого метода дает возможность применять его в сочетании с другими аналитическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stahl E., Dünnschichtchromatographie, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1962.
2. Ахрем А. А., Кузнецова А. И., Успехи химии, 32, № 7, 823 (1963).
3. Wagner G., Pharmazie, 10, 302 (1955).
4. Seeboth H., Chem. Techn., 15, Nr. 1, 34 (1963).
5. Липина Т. Г., Труды по химии и химической технологии № 2, Гос. ун-тет им. Н. А. Лобачевского, Горький, 1962, с. 424.
6. Хейфиц Л. А., Молдованская Г. И., Шулов Л. М., Ж. анал. химии, 18, № 2, 267 (1963).
7. Petrowitz H. J., Erdöl u. Kohle, 14, Nr. 11, 923 (1961).
8. Seeboth H., Gorsch H., Chem. Techn. 15, Nr. 5, 294 (1963).
9. Grebenovsky E., Coll. Czech. Chem. Commun., 28, Nr. 10, 2813 (1963).
10. Carlton J. K., J. Amer. Chem. Soc., 78, Nr. 3, 1069 (1956).
11. Pastuska G., Petrowitz H. J., Chemiker-Ztg., 86, Nr. 9, 311 (1962).
12. Halmekoski J., Hannikainen H., Suomen Kemistilehti, B36, Nr. 2, 24 (1963).
13. Seher A., Microchim. Acta, Nr. 2, 308 (1961).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/VIII 1964

I. KLESMET, E. LAGEDA, O. EISEN

FENOOLIDE ÕHUKESKIHILINE KROMATOGRAAFIA

Kasutati lahtist alumiiniumoksiidikihti ja mitmesuguseid lahustajaid, millest parimaks osutus kloroformi ja etüülatsetaadi segu vahekorras 3:1. Uuriti ortoefekti mõju fenoolide adsorbeeritavusele ja neutraalset hapnikku sisaldavate fenoolide lahutamist. Selgus, et eeterhapnik mõjub vähe fenoolide adsorptsioonile, kuid karbonüülne hapnik suurendab seda.

Tehti kindlaks, et kahealuselistest fenoolidest adsorbeeritakse 1,2-dihüdroksüderivaate alumiiniumoksiidikihis tugevamini kui teisi isomeere.

I. KLESMET, E. LAGEDA, O. EISEN

DÜNNSCHICHT-CHROMATOGRAPHIE DER PHENOLE

Es wurde eine lose Aluminiumoxydschicht benutzt und mehrere Lösemittel, von denen das Beste eine Mischung von Chloroform und Ethylacetat war. Der Einfluss des Orthoeffekts auf die Adsorption der Phenole wurde bestimmt und die Verteilung der Phenole, die neutralen Sauerstoff enthalten, untersucht. Die Resultate ergaben, dass Äthersauerstoff wenig Einfluss auf die Adsorption hat, aber die Phenole mit Karbonsäurestoff weit stärker adsorbiert werden.

Es wurde bestimmt, dass von den zweiwertigen Phenolen 1,2-Dihydroxyverbindungen in der Aluminiumoxydschicht stärker adsorbiert werden als andere Isomere.