

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И РЕАКЦИОННО- ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛОВ

И. КЛЕСМЕНТ,

кандидат технических наук

Часто применяемый для анализа фенолов метод газохроматографии дает хорошие результаты при разделении низкокипящих фенолов. С повышением же их молекулярного веса количество изомеров увеличивается и это затрудняет их разделение. Для разделения изомеров предложено использовать две хроматографические колонки [1, 2], одна — полярная, другая — неполярная. Не полярные неподвижные фазы при высоких температурах нестабильны, также отсутствуют эталоны для идентификации высокомолекулярных фенолов. Анализ высокомолекулярных фенолов упрощается дегидроксилированием их в ароматические соединения на микрореакторной-газохроматографической установке [3, 4], но таким методом невозможно установить положение гидроксильной группы в молекуле, что уменьшает ценность метода.

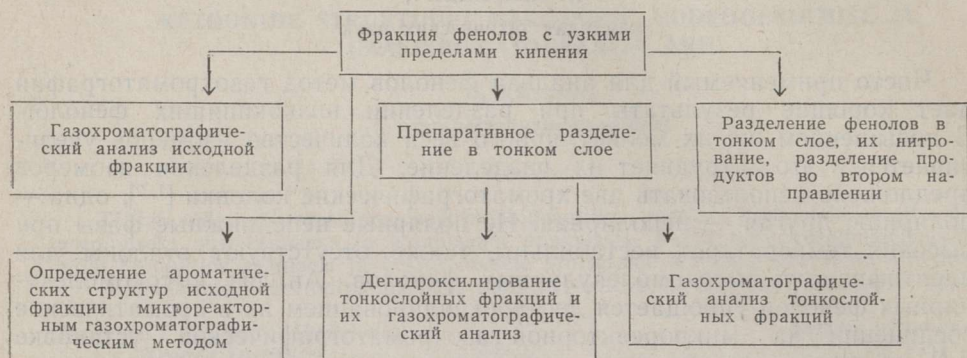
В последнее время для анализа фенолов начали применять метод тонкослойной хроматографии [5-7]. Этим методом хорошо разделяются соединения по полярности — одноатомные фенолы от двухатомных и 2-алкильные фенолы, полярность гидроксильной группы которых уменьшена экранирующей группой, от других изомеров. Недостатки последнего метода — необходимость применения эталонов, трудность получения количественных данных ограничивают его применение для анализа сложных смесей фенолов.

Перспективным является применение метода газохроматографии в сочетании с тонкослойной хроматографией. Первый метод разделяет компоненты в зависимости от давления пара и их полярности, второй метод — в основном по полярности, поэтому второй метод более пригоден для определения структур соединений. Тонкослойной хроматографией можно определить характер и количество компонентов в газохроматографически разделенных соединениях после их отдельной конденсации. Такой метод предложен и применен для анализа ароматических соединений [8, 9] и эфирных масел [10].

Целью настоящей работы было определение структуры углеводородного скелета фенолов вышеотмеченным методом дегидроксилирования, а положение гидроксильной группы — тонкослойной хроматографией. Так как установление наличия или отсутствия ортоалкильной группы в сложных молекулах с несколькими алкильными группами может оказаться недостаточным для определения положения гидроксильной группы, метод дополнили новым вариантом реакционной хроматографии — двухмерной тонкослойной хроматографией в сочетании с реакцией анализируемых компонентов в слое адсорбента.

Известно, что моноциклические фенолы имеют в молекуле три реакционноспособные точки в положениях 2, 4 и 6. Если эти точки заняты, реакция не протекает. Полярные 2,6-заместители оказывают другое влияние на свойства фенола, чем 4-заместители. Например, полярная нитрогруппа как пара-заместитель увеличивает, а в ортоположении уменьшает адсорбируемость фенола в тонком слое силикагеля [11]. Последнее явление связано с образованием внутренних водородных мостиков между нитро- и гидроксильной группами. Конечно можно использовать для определения реактивных точек другие полярные группы. Нитрование фенолов проходит легко, уже одна нитрогруппа в молекуле дезактивирует ядро фенола и препятствует дальнейшему образованию динитропроизводных [12].

Выработанная схема анализа фенолов следующая:



При разработке метода использовали индивидуальные соединения и фракции сланцевых фенолов. Ниже следует методика и анализ фракций сланцевых фенолов ($t = 244 \div 247^\circ \text{C}$) разработанным методом. Результаты анализа приведены в суммированном виде в табл. 1.

Газохроматографический анализ фенолов. Использовали хроматограф «Пай» с радиоактивным детектором, количество необходимой пробы анализа не превышал 0,1 мг. Пробу можно ввести в твердом виде.

Колонки имели длину 1,2 м, неподвижная фаза — апиезон L, 15% от носителя — хромосорба W. Хроматографировали при 175° , расход аргона составлял 40 мл/мин. Хроматограмма исходной фракции приведена на рис. 1. По временам удерживания [13] и по сравнению с индивидуальными фенолами пики, отмеченные на рисунке с номерами, могут содержать в табл. 1 отмеченные фенолы.

Препаративное разделение фенолов. Использовали пластинки 20×20 см, толщина слоя адсорбента (окись алюминия II степени активности) составляла 0,5 мм. Хроматографировали горизонтальным потоком на незакрепленном слое [15]. Растворитель: хлороформ-этилацетат (3:1). Пробу (15 мг) наносили в виде 5%-ного раствора в том же растворителе. После короткого детектирования иодом собирали образованные полосы с пластинки и экстрагировали метанолом. Соответствующие полосы отмечены на рис. 3. Растворитель (~2 мл) испаряли в вакууме водоструйного насоса при слабом нагреве. Экстракты анализировали газохроматографически. Результаты тонкослойного разделения

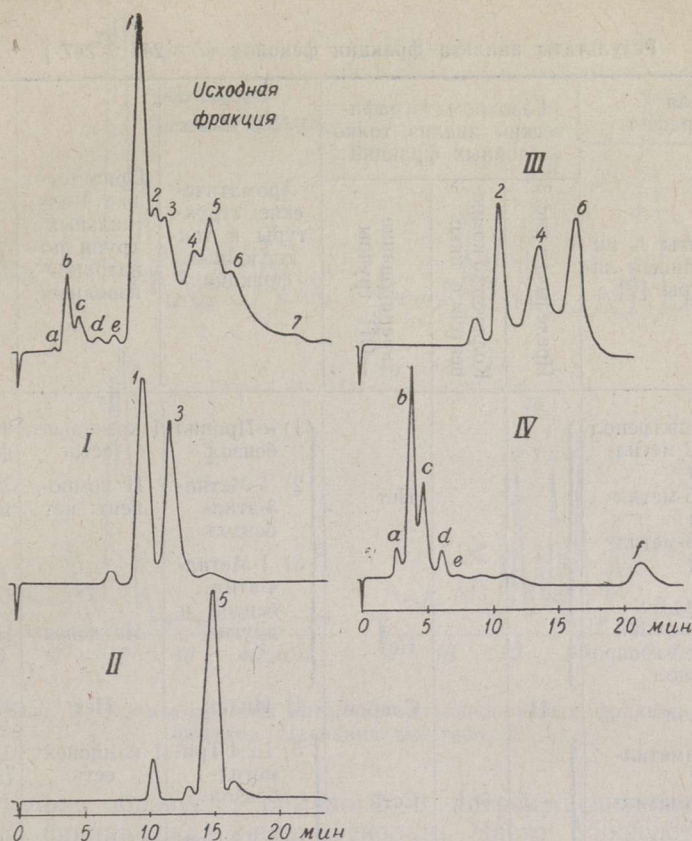


Рис. 1. Хроматограммы фенолов, разделенных в тонком слое. Названия см. табл. 1.

ния фенолов изображены на рис. 1. При сравнении хроматограмм выясняется, что фенолы, образующие пики 1 и 3, крепко адсорбируются и, следовательно, они не имеют ортозаместителей. Фенолы пиков 2, 4 и 6 проходят далеко и должны иметь ортоалкильные цепи. Пик 5 занимает промежуточное положение. Также выясняется, что соединения, образующие пики 1, 4 и 6, содержат больше, чем один компонент. Соединения, выходящие при газохроматографическом разделении из колонки до пика 1, сдвигаются до края пластинки. Это вероятно нейтральные соединения, примеси во фракции.

Дегидроксилирование фенолов в ароматические соединения. Целью этой части работы было определение структуры фенолов, разделенных в тонком слое. При катализе использовали опыт ранее проведенных работ [3, 4, 14]. Реактором служила медная трубка, содержащая 2,5 мл катализатора 5% Pd на силикагеле, вставленная для обогрева в вертикальную трубчатую печь. Фенолы пропускали в токе водорода (расход 20 мл/мин) через реактор, температура реактора — 340°. Катализат конденсировали в ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой. Образовавшиеся ароматические углеводороды анализировали газохроматографически. Длина колонки — 1,2 м, неподвижная фаза — полиэтиленгликоль 4000, 10% от носителя — диатомита. Температура колонки — 100°. Хроматограммы катализаторов исходной и тонкослойных фракций изображены на рис. 2.

Результаты анализа фракции фенолов ($t = 244 \div 247^\circ$)

№ пиков на рис. 1	Газовая хроматография Компоненты в пиках по данным литературы [13]	Газохроматографический анализ тонкослойных фракций			Ароматические структуры в тонкослойных фракциях	Присутствие 4-алкильных групп по нитропроизводным	Идентифицированные фенолы
		Пределы на рис. 3	Количество компонентов в пике	Экранирование —ОН группы			
1	$\left\{ \begin{array}{l} 4\text{-}n\text{-Пропилфенол} \\ 3\text{-Этил-2-метилфенол} \\ 3\text{-Этил-5-метилфенол} \\ 4\text{-Этил-3-метилфенол} \end{array} \right\}$	I	>1	Нет	$\left\{ \begin{array}{l} 1) n\text{-Пропилбензол} \\ 2) 1\text{-Метил-3-этилбензол} \\ 3) 1\text{-Метил-4-этилбензол и другие} \end{array} \right\}$	I компонент: есть II компонент: нет	4- <i>n</i> -Пропилфенол 3-Этил-5-метилфенол
4	$\left\{ \begin{array}{l} 2,3,4\text{-Триметилфенол} \\ 3,4,5\text{-Триметилфенол} \\ 3,5\text{-Диэтилфенол} \end{array} \right\}$	III	>1	Есть	$\left\{ \begin{array}{l} 5) 1,2,4\text{-Триметилбензол} \\ 6) 1,2,3\text{-Триметилбензол} \end{array} \right\}$	I компонент: есть II компонент: нет Нет	2,3,4-Триметилфенол (2,4,5-Триметилфенол)
6	5-Инданол	>1	Есть	Есть	Нет	Не идентифицированы	

Реакционная хроматография в тонком слое. Использовали такое же оборудование как и при препаративном разделении, только толщина слоя составляла 0,25 мм. Методика применяемой двухмерной хроматографии описана в литературе [15, 16]. Нитрование проводили между двумя операциями проявления. Для этого ставили пластинку с пробой, разделенной в одном направлении, в закрытый сосуд с дымящей азотной кислотой. Обычно применяемая для нитрования слабая кислота [17] оказалась недостаточно эффективной. Под действием паров кислоты через 30—40 мин образуются желтые и коричневые нитропроизводные, которые разделяются во втором направлении. Опыты с индивидуальными фенолами (результаты приведены в табл. 2) показали, что 2-нитрофенол адсорбируется слабее, а 4-нитрофенол значительно сильнее, чем фенол. Сравнение R_f нитропроизводных фенолов показывает, что из всех фенолов, имеющих свободное 4-положение, образуется малоподвижное нитропроизводное, имеющее $R_f = 0,15 \div 0,30$. Если эта точка занята, паранитропроизводные не образуются и пятна имеющего R_f меньше, чем исходный фенол, не появятся. В результате нитрования из

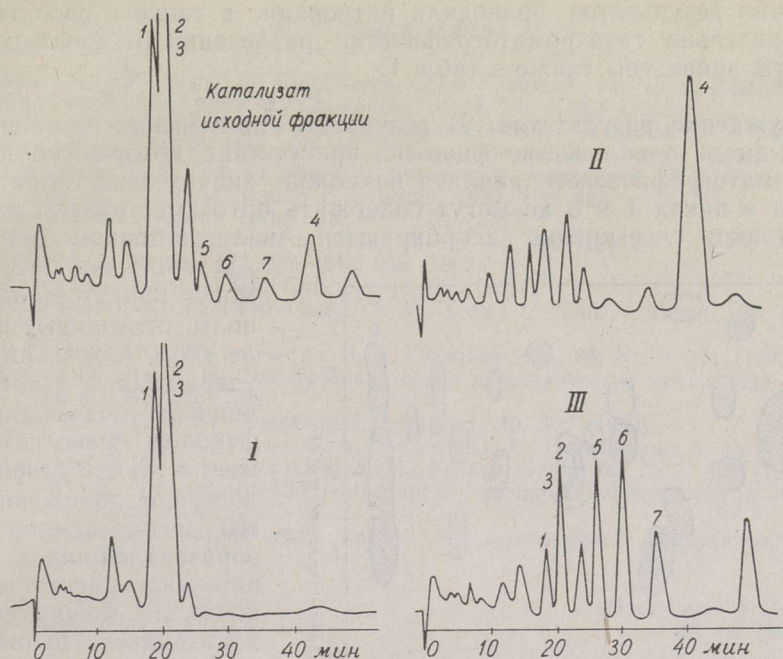


Рис. 2. Хроматограммы катализатов тонкослойных фракций фенолов. Названия см. табл. 1.

каждого фенола образуется обычно 2—3 нитропроизводных. Пятна с высоким R_f принадлежат 2-нитрофенолам. Часто образуются пятна, остающиеся на месте, они вероятно принадлежат динитропроизводным. Обычно часть фенола не успевает реагировать, его можно детектировать иодом. Нередко вблизи местонахождения оставшегося фенола на хроматограмме проявляется окрашенное нитропроизводное с неизвестной структурой.

При произведении нитрования весь слой окиси алюминия адсорбирует пары кислоты и приобретает кислые свойства, в результате чего фенолы на нем проходят дальше, чем на нейтральном адсорбенте. Поэтому R_f исходных фенолов в табл. 2 определены на окиси алюминия, подкисленной парами соляной кислоты. На рис. 3 изображена хроматограмма нитропроизводных анализируемых фенолов. Так как во фракции много компонентов, то образуется и много продуктов реакции, что усложняет анализ. Для

Таблица 2

R_f нитропроизводных фенолов

№	Название фенолов	R_f исходного фенола	R_f нитропроизводных
1	Фенол	0,52	0,15; 0,54
2	2-Метилфенол	0,62	0,30; 0,60; 0,86
3	3-Метилфенол	0,54	0,28; 0,84
4	4-Метилфенол	0,54	0,53; 0,84
5	2,5-Диметилфенол	0,66	0,13; 0,56
6	3,4-Диметилфенол	0,58	0,61; 0,82
7	2,3,4-Триметилфенол	0,67	0,65; 0,92
8	2,3,5-Триметилфенол	0,67	0,20; 0,42; 0,65
9	2-Циклогексилфенол	0,84	0,18; 0,87
10	4-Циклогексилфенол	0,59	0,92
11	2-Нитрофенол	0,55	
12	3-Нитрофенол	0,40	
13	4-Нитрофенол	0,16	

уточнения результатов проводили нитрование в тонком слое также с предварительно газохроматографически разделенными фенолами. Результаты приведены также в табл. 1.

Обсуждение результатов. В результате применения комплексного метода анализа количество фенолов, присутствие которых по данным газохроматографического анализа возможно, значительно сократилось. Фенолы в пиках 1 и 3 не могут содержать ортозаместителей, так как они в тонком слое крепко адсорбируются. Анализ в тонком слое пока-

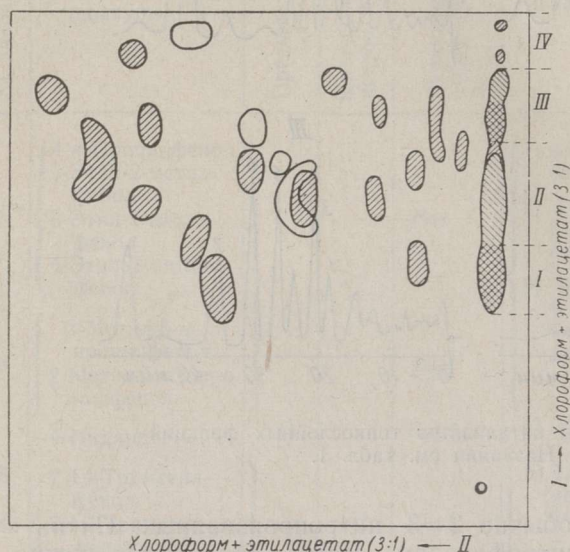


Рис. 3. Двухмерная хроматограмма нитропроизводных фенолов на тонком слое. Нитрование проводили после разделения в первом направлении.

зал, что в пиках 3 и 6 не могут присутствовать фенолы, отмеченные в начале табл. 1, хотя их время удерживания отвечает данным соответствующих фенолов. Фенол 5 занимает в тонком слое промежуточное положение, при его дегидроксилировании образовался индан, следовательно, присутствие 4-инданола можно считать доказанным. Но пик 6 не может содержать 5-инданола, так как в тонком слое он адсорбируется слабее, чем 4-инданол, также при дегидроксилировании соответствующей тонкослойной фракции индана не образуется. В тонком слое 4-инданол, гидроксильная группа которого экранируется бо-

ковым кольцом, адсорбируется слабее, чем 5-инданол. Хотя и нитрование фенолов 3 и 6 дает некоторые данные о их структуре, однако, их окончательная идентификация не была возможна.

Выводы

Разработан метод для определения структуры фенолов с применением газовой и тонкослойной хроматографии. Для определения структуры углеводородного скелета используют дегидроксилирование в ароматические углеводороды, для определения расположения гидроксильной группы — ортоэффект в тонком слое. Также разработан новый метод нитрования фенолов в сочетании с двухмерной тонкослойной хроматографией. Последний метод позволяет узнать наличие или отсутствие параалкильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janak J., Komers S., Coll. Czech. Chem. Commun., **24**, No. 6, 1960 (1959).
2. Kolšek J., Maticič M., Chromatog. J., **12**, No. 3, 305 (1963).
3. Клесмент И. Р., Эйзен О. Г., Бюлл. Горючие сланцы № 5, 30 (1963).
4. Клесмент И. Р., Изв. АН ЭССР. Серия физ.-матем. и техн. наук, № 4 (1964).
5. Липина Т. Г., Тр. по химии и химической технологии № 2, Гос. университет им. Н. А. Лобачевского г. Горький, 1962, стр. 424.
6. Seeboth H., Chem. Techn., **15**, Nr. 1, 34 (1963).
7. Petrowitz H. J., Erdöl u. Kohle, **14**, Nr. 11, 923 (1961).
8. Janak J., Nature, **195**, No. 4842, 696 (1962).
9. Janak J., Journ. of Gas Chr., No. 10, 26 (1963).
10. Nigam C. J., Sahasrabudhe M., Levi L., Can. J. Chem., **41**, No. 6, 1535 (1963).
11. Pastuska G., Petrowitz H. J., Chemiker Ztg., **86**, Nr. 9, 311 (1962).
12. Киприанов А. И., Электронная теория в органической химии. Изд. АН УССР, Киев, 1949, стр. 131.
13. Fitzgerald J. S., Australian J. Appl. Sci., **10**, 306 (1959).
14. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, **3**, № 6, 864 (1963).
15. Ахрем А. А., Кузнецова А. И., Успехи химии, **32**, № 7, 823 (1963).
16. Stahl E. Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1962.
17. Препаративная органическая химия, Изд. химической литературы, М., 1959, стр. 222.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23. IX 1964

KROMATOGRAAFILISED JA REAKTSIOONKROMATOGRAAFILISED FENOOLIDE STRUKTUURI MÄÄRAMISE MEETODID

I. Klesment,
tehnikateaduste kandidaat

Resümee

Töötati välja kompleksne fenoolide analüüsimise meetod, mille puhul kasutatakse gaasikromatograafiat ja õhukesekihilist kromatograafiat kombineeritult. Fenoolide süsivesinikskelett määratakse dehüdroksüleerimismeetodil. Ortoalküleeritud fenoolid identifitseeritakse preparatiivsete õhukesekihiliste fraktsioonide analüüsiga. Fenoolide aktiivsete punkte määramiseks kasutatakse kahesuunalist õhukesekihilist kromatograafiat vahepealse nitreerimisega.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
23. IX 1964

CHROMATOGRAPHISCHE UND REAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHE METHODEN FÜR DIE BESTIMMUNG DER STRUKTUR DER PHENOLE

I. Klesment

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode für die Analyse der Phenole ausgearbeitet, wobei Gaschromatographie und Dünnschicht-Chromatographie kombiniert verwendet wurden. Das Kohlenwasserstoffskelett der Phenole wird durch Dehydroxylierung bestimmt. Die orthoalkylierten Phenole werden durch eine Analyse der präparativen dünnschichtchromatographischen Fraktionen identifiziert. Zur Bestimmung der reaktionsfähigen Stellen der Phenole wurden zweidimensionale Dünnschicht-Chromatographie und Nitrierung benutzt.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 23. Sept. 1964