

用几个新液晶毛细管色谱柱分离二甲苯、 甲酚和二甲酚异构体

傅若农* 田林祥 王家声** 樊邦棣
(北京工业学院化工系) (北京化学试剂研究所)

近年来已有二百多种液晶气相色谱固定液^[1], 用来分离各种异构体. 国内研究较多的是芳羧酸酯类液晶^[2~8], 用来分离各种二元取代苯异构体. 我们也用此类液晶色谱柱分离了一些芳香族化合物的异构体^[9~18]. 为了改进这类液晶固定液的性能, 我们曾把极性基团引入这类液晶分子的对苯二酚环上, 发现引入一个邻位溴原子, 对二元取代苯异构体有较好的分离性能^[17]. 为了进一步研究这类含溴的芳羧酸酯类液晶, 把液晶分子两端的烷氧基碳数增加, 并把它涂在玻璃毛细管柱上, 研究它们对二甲苯、甲酚的二元取代异构体的分离性能.

实 验

仪器

SP-2305 气相色谱仪, 配以毛细管色谱系统.

玻璃毛细管柱

内径为 0.25 mm 左右的钠钙玻璃毛细管, 以干燥氯化氢处理其内壁, 静态法涂渍液晶固定液.

液晶的合成

合成方法同前报^[17]制备 BrPBAmb 的方法类似, 采用双-(对戊氧基苯甲酸)-邻-溴-对苯二酚酯(BrPBAmb), 相变温度为 95°C $\xrightarrow{\text{向列相}}$ 174°C; 双-(对己氧基苯甲酸)-邻-溴-对苯二酚酯(BrPBHxB), 相变温度为 94.5°C~95.5°C $\xrightarrow{\text{向列相}}$ 161~161.5°C; 双-(对庚氧基苯甲酸)-邻-溴-对苯二酚酯(BrPBHpB), 相变温度为 98~100.5°C $\xrightarrow{\text{向列相}}$ 156.5~158°C; 双-(对辛氧基苯甲酸)-邻-溴-对苯二酚酯(BrPBOB), 相变温度为 94~95°C $\xrightarrow{\text{向列相}}$ 156°C.

样品

二甲苯异构体, 色谱试剂, 上海试剂一厂生产. 甲酚、二甲酚, 化学纯, 北京化工厂生产.

结 果 与 讨 论

二甲苯异构体的分离

在前报^[17]得到的结果说明 BrPBAmb 对二甲苯异构体有较好的分离能力. 我们用四种

1984 年 1 月 25 日收到.

* 通讯联系人.

** 本院化工系 1979 届毕业生.

表1 四个液晶柱分离二甲苯异构体的 α 值

BrPBAmB			BrPBHxB			BrPBHpB			BrPBOB		
柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{o/p}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{o/p}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{o/p}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{o/p}$
121.3	1.05	1.19	122.5	1.04	1.18	118.5	1.04	1.19	118.5	1.04	1.17
113.5	1.07	1.19	113.5	1.06	1.19	112.0	1.05	1.19	113.0	1.05	1.18
108.5	1.07	1.21	108.5	1.06	1.20	105.5	1.05	1.20	108.0	1.06	1.18
100.5	1.08	1.21	101.0	1.06	1.20	101.0	1.06	1.20	101.5	1.06	1.18
93.5	1.09	1.20	92.5	1.08	1.20	95.0	1.07	1.20	93.0	1.07	1.19

$\alpha_{p/m}$, $\alpha_{o/p}$: 对-间和邻-对异构体的相对保留值

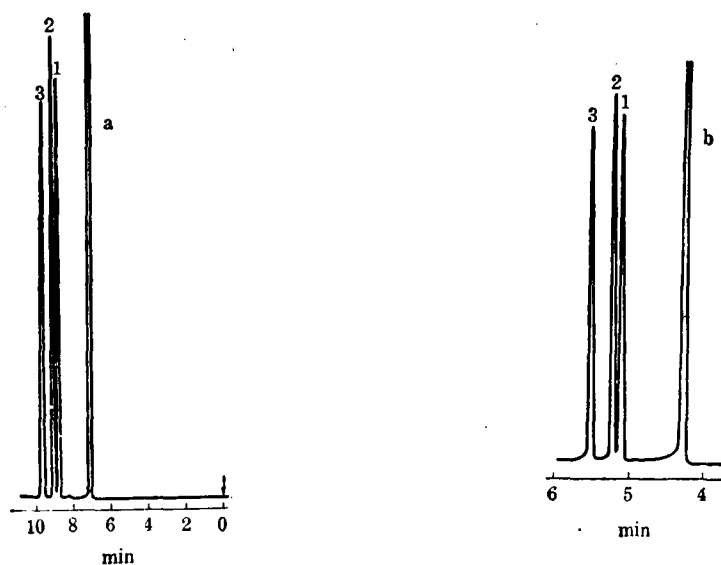


图1 在BrPBHxB和BrPBOB毛细管柱上分离二甲苯异构体的色谱图

a: BrPBHxB柱(95°C) (18.5 m × ϕ 0.22 mm); b: BrPBOB柱(90°C) (19.6 m × ϕ 0.25 mm)

1—m-二甲苯; 2—p-二甲苯; 3—o-二甲苯

表2 四个液晶柱分离甲酚异构体的 α 值

BrPBAmB			BrPBHxB			BrPBHpB			BrPBOB		
柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{m/o}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{m/o}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{m/o}$	柱温 (°C)	$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{m/o}$
118.0	1.04	1.35	118.5	1.04	1.29	116.5	1.04	1.32	118.5	1.05	1.31
111.0	1.05	1.36	110.5	1.05	1.31	112.0	1.04	1.32	111.0	1.05	1.32
101.0	1.06	1.35	104.0	1.06	1.32	103.5	1.05	1.33	101.0	1.07	1.34
96.5	1.07	1.38	101.0	1.06	1.31	98.5	1.06	1.34	97.0	1.07	1.34
90.0	1.08	1.39	95.0	1.07	1.32	93.5	1.07	1.35	91.0	1.08	1.34

$\alpha_{p/m}$, $\alpha_{m/o}$: 对-间和间-邻甲酚的相对保留值

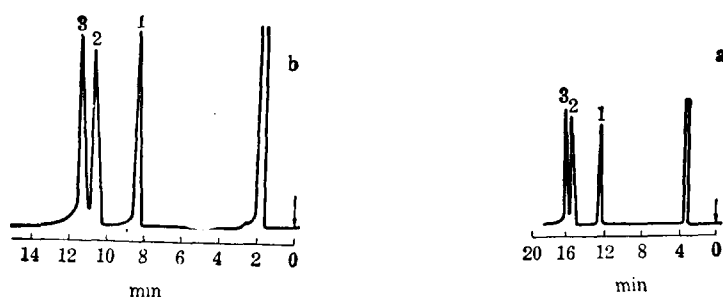


图2 液晶毛细管柱分离甲酚异构体的典型色谱图

a: BrPBHxB 柱(113°C); b: BrPBOB(95°C)

1—o-甲酚; 2—m-甲酚; 3—p-甲酚

含溴的芳羧酸酯类液晶毛细管柱测定对二甲苯异构体的分离能力, 结果见表1, 色谱见图1.

甲酚异构体的分离

游离甲酚的间、对异构体很难分离, 即使用适当的液晶也不易把它们分离^[3,4,19], 我们用四个液晶的毛细管柱分离游离甲酚异构体的结果列于表2, 典型色谱见图2.

二甲酚异构体的分离

二甲酚有六种异构体, 特别是2, 5-和2, 4-二甲酚因沸点相同很难分离^[20]. 我们用四个液晶柱测定各异构体间的 α 值列于表3.

表3 在四个液晶柱上二甲酚异构体间的 α 值

液 晶 柱	柱 温 (°C)	$\alpha_{2,4/2,6}$	$\alpha_{2,5/2,4}$	$\alpha_{3,5/2,5}$	$\alpha_{2,3/3,5}$	$\alpha_{3,4/2,3}$
BrPBAmB	130	1.50	1.04	1.28	1.00	1.20
BrPEHxB	132.5	1.44	1.03	1.25	1.00	1.21
BrPBHpB	132.5	1.43	1.03	1.25	1.00	1.19
BrPEOB	130.5	1.44	1.03	1.24	1.00	1.21

从四个液晶柱上测得的数据(表1及图1)说明: 四个液晶毛细管柱对二甲苯的分离均可达到要求, 以 BrPBAmB 更好. 对甲酚异构体的分离, 间、对异构体间的 α 值可达1.08, 这一数值在毛细管柱上可以把间、对异构体完全分离的, 例如在 BrPBOB 柱上分离度(R_s)可达1.54. 由于酚类的羟基和玻璃毛细管内壁的作用形成氢键造成一定程度的拖尾, 这样的分离是可以达到定量测定的要求.

这四个液晶柱在略低于液晶相的过冷温度下有利于间对异构体的分离. 二甲苯、甲酚的间、对异构体在此温度下有较高的 α 值.

参 考 文 献

- [1] Witkiewicz, Z., *J. Chromatogr.*, **1982**, 251, 311.
- [2] 上海高桥化工厂一车间裂解试验分析组, *分析化学*, **1977**, 5, 190.
- [3] 上海化工学院中心分析室色谱组, 有机化学教研组液晶小组, *分析化学教研室*, 上海化工学院学报, **1979**, (1~2), 115.
- [4] 吴万年, 何亦华, 张文娟, 王丽芬, *华东化工学院学报*, **1981**, 1, 105.
- [5] 肖毓祥, 李国镇, 严级董, *华东化工学院学报*, **1981**, 1, 25.

- [6] 李国镇, 何亦华, 王蔚, 沙惠鑫, 华东化工学院学报, 1982, 2, 227.
- [7] 陈耀祖, 马学毅, 吴林友, 高等学校化学学报, 1981, 2, 163.
- [8] 陈耀祖, 陈世智, 马学毅, 高等学校化学学报, 1983, 4, 194
- [9] 傅若农, 吴文辉, 化学试剂, 1980, 2, 79.
- [10] 傅若农, 吴文辉, 化学试剂, 1981, 3, 94.
- [11] 傅若农, 吴文辉, 化学试剂, 1981, 3, 210.
- [12] 傅若农, 吴文辉, 田林祥, 化学试剂, 1982, 4, 527.
- [13] 傅若农, 吴文辉, 李国镇, 高等学校化学学报, 1984, 5, 345.
- [14] 傅若农, 田林祥, 刘虎威, 李国镇, 分析化学, 1984, 12, 396.
- [15] 傅若农, 田林祥, 王毅, 杨彦博, 分析化学, 1984, 12, 454.
- [16] 傅若农, 吴文辉, 田林祥, 化学试剂, 1984, 6, 81.
- [17] 傅若农, 田林祥, 刘虎威, 樊邦棣, 莫畏, 化学学报, 1984, 42, 194.
- [18] 傅若农, 田林祥, 化学试剂, 1983, 5, 273.
- [19] Cook, L. E.; Spangalo, R. C., *Anal. Chem.*, 1974, 46, 122.
- [20] 兰州炼油厂研究所, “多孔薄层玻璃毛细管色谱柱”, 中国科学院兰州化学物理研究所编, 科学出版社, 北京, 1980, 第75页.

SEPARATION OF ISOMERIC XYLENES, CRESOLS AND XYLENOLS ON CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMNS COATED WITH FOUR NEW LIQUID CRYSTALS

FU RUO-NONG* TIAN LING-XIANG WANG JIA-SHEN

(Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology)

FAN BANG-LI

(Beijing Institute of Chemicals)

ABSTRACT

Four new liquid crystalline aryl diesters, bromo-*p*-hydroquinoldi-(*p*-*n*-alkoxybenzoate) homologues, in which the alkyl group is *n*-amyl, hexyl, heptyl and octyl, are used as GC stationary phases coated on glass capillary columns. Separation of isomeric xylenes, cresols and xlenols on these columns was studied. Relative retention of these isomers was determined and it seems that bromo-*p*-hydroquinol di-(*p*-*n*-alkoxybenzoate) is a better phase for the above separations, although the four liquid crystals all show satisfactory separation of isomeric xylenes and cresols.