

辛基苯酚的气相色谱

向才立* 王 娇 袁承业

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文用高温液晶芳香羧酸酯作固定相, 经气相色谱法直接分离了 2-辛醇与苯酚的反应产物。GC-MS 及合成的标准样品证明为 1-甲基庚基苯酚、1-乙基己基苯酚及 1-丙基戊基苯酚的邻位和对位异构体组成。研究了柱温对调整保留时间和柱效能的影响, 讨论了“过冷”现象, 并对不同催化体系的反应产物进行了定量分析。

长碳链烷基取代苯酚类化合物是制备萃取剂、表面活性剂、抗氧化剂、增塑剂和浮选剂等的重要原料, 这类化合物一般由苯酚经烷基化反应合成。烯烃、醇或烷基卤等亲电试剂基于阳碳离子的烷基化反应, 除在苯环羟基的邻位及对位发生取代外, 还有烷基的异构化作用, 从而造成了反应产物的复杂性。由 2-辛醇与苯酚在活性白土催化下制备的辛基苯酚虽已发展成为重要的工业产品, 我们也将它作合成萃取剂 N510 的原料, 但此辛基苯酚是多种异构体的混合物, 它的组份及结构尚不清楚, 影响了使用效果。因此, 研究其组成、结构及含量有重要意义。

气相色谱是分离分析复杂组份的有效手段之一, 但由于长碳链烷基苯酚类的羟基有较强的极性而影响分离, 一般常用其甲醚或三甲基硅醚等衍生物进行色谱分析^[1]。气相色谱法直接分离辛基苯酚混合物, 并确定各异构体的结构和含量尚未见报道。

液晶已用作气相色谱固定液^[2,3], 其分离芳香族异构体的效果良好^[4,5]。我们用芳香羧酸酯高温液晶作固定液, 可直接将辛基苯酚的各烷基异构体和位置异构体有效地分离。研究了温度与分离效能的关系, 并用 GC-MS 及合成的纯样品确定了此辛基苯酚是邻(1-丙基戊基)苯酚(1)、邻(1-乙基己基)苯酚(2)、邻(1-甲基庚基)苯酚(3)、对(1-丙基戊基)苯酚(4)、对(1-乙基己基)苯酚(5)和对(1-甲基庚基)苯酚(6)的混合物。

实 验

仪器 上海分析仪器厂生产的 100 型气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器, 氮作载气。大连第二仪表厂 SPJ1 型数字积分器, Finnigan-MAT 4021 型 GC-MS 仪。

试剂 双(对庚氧基苯甲酸)对苯二酚酯(PBHpB)、双(对辛氧基苯甲酸)对苯二酚酯(PBOB)和双(对壬氧基苯甲酸)对苯二酚酯(PBNB)系上海试剂三厂产品, 季戊四醇棕榈酸酯(PETM)、己二酸乙二醇聚酯(PEGA)和己二酸新戊二醇酯(NPGA)系上海试剂总厂产品, 102 硅烷化白色载体(60—80 mesh)系上海试剂总厂产品, Chromosorb W(HP)和 Chromosorb W 均为 60—80 mesh, 系 Phase Separation 公司产品。磷酸为分析纯试剂。4、5、6 和对正辛基苯酚(7)由本实验室制备, 并经硅胶柱色谱纯化^[6]。

1987 年 3 月 27 日收到。

结果与讨论

固定相的选择 我们曾用多种固定相分离辛基苯酚混合物, 虽然广泛地变换了分析条件, 仍不能将各种异构体有效地分离。其中用 SE-30 仅得三个分离不完全的峰, PEGA、NPGA

和 PETM 等极性固定液在有减尾剂(磷酸)存在下, 也仅能得到四个峰。

采用芳香羧酸酯液晶作固定液可将辛基苯酚混合物有效地分离, 得到六个较好的峰(图 1)。表 1 列出了各种固定相对辛基苯酚混和物的分离效能。

从表 1 可知, 用一般固定液很难分离的峰 1、2 和峰 4、5 两组峰, 可用芳香羧酸酯液晶作固定液分开, 它们的分离度在 0.73—1.08 之间, 其中 PBHpB 用于辛基苯酚各异构体分离的效能最好。

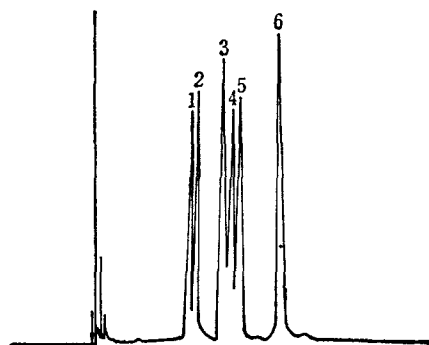


图 1 PBHpB 分离辛基苯酚的色谱图

10:1:100(w/w) PBHpB-H₃PO₄-
Chromosorb W(HP), 柱温 131°C

PBHpB 用于分离辛基苯酚时, 比较柱温 140 和 131°C 的分离效能, 后者更佳, 但前者的出峰时间较短。因此, 我们选用 PBHpB 作固定液, 在柱温 140°C 进行辛基苯酚的分析。

表 1 各种固定相分离辛基苯酚的比较

固 定 相	柱 长 (m)	柱 温 (°C)	分离度 R^*	
			峰 1、2	峰 4、5
SE-30—Chromosorb W(5:100)	2.0	171	0	0
PEGA-H ₃ PO ₄ -102 硅烷化白色载体(15:2:100)	2.0	182	0	0
NPGA-102 硅烷化白色载体(5:100)	1.0	176	0	0
NPGA-H ₃ PO ₄ -102 硅烷化白色载体(5:1:100)	1.0	172	0	0
PETM-H ₃ PO ₄ -102 硅烷化白色载体(5:1:100)	2.0	190	0.52	0.31
PBHpB-H ₃ PO ₄ -Chromasorb W(HP)(10:1:100)	1.9	131	1.08	0.98
PBHpB-H ₃ PO ₄ -Chromosorb W(10:1:100)	1.9	140	1.08	0.89
PBOB-H ₃ PO ₄ -Chromosorb W(10:1:100)	1.5	130	0.93	0.80
PBNB-H ₃ PO ₄ -Chromosorb W(10:1:100)	1.5	129	0.86	0.73

$$R^* = 2 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2} \right), t_R \text{ 表示保留时间; } W \text{ 表示峰宽}$$

辛基苯酚各组份的结构 在用 PBHpB 将辛基苯酚分离成六个色谱峰的基础上, 由本实验室合成, 经元素分析、UV、IR、¹H NMR 和 MS 确认了结构的四种对位取代辛基苯酚作对照样品, 与辛基苯酚混和物的六个色谱峰比较。还采用在混和物中加入一种已知样品, 观察色谱峰的重叠情况。结果均表明, 混合辛基苯酚中峰 4 为 4、峰 5 为 5、峰 6 为 6, 而 7 在混合辛基苯酚中未能检出。它们的调整保留时间见表 2。

GC-MS 表明, 辛基苯酚混合物六个色谱峰的分子量均为 206, 证明均系单取代的辛基苯酚。其中峰 4、5 和峰 6 的质谱分别与 4、5 和 6 一致。质谱碎片进一步表明它们的烷基分别是: 峰 1 和峰 4 为 1-丙基戊基、峰 2 和峰 5 为 1-乙基己基、峰 3 和峰 6 为 1-甲基庚基。GC-MS 结果见表 3。

我们曾将辛基苯酚混合物用硅胶 G 柱色谱分离, 30:70(v/v) 环己烷—1, 2-二氯乙烷淋

表2 辛基苯酚的调整保留时间

混合辛基苯酚		已知样品		柱色谱分离后样品	
峰号	t'_R (min)	化合物	t'_R (min)	化合物	t'_R (min)
1	7.73	—	—	邻辛基苯酚	7.78
2	8.68	—	—		8.71
3	12.90	—	—		12.92
4	14.62	4	14.96	对辛基苯酚	14.73
5	16.23	5	16.50		16.38
6	22.73	6	22.80		22.62
—	—	7	41.75	—	—

表3 辛基苯酚的 GC-MS

峰号	质谱最强峰 (m/z)	化合物
1	107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 163[M-C ₃ H ₇] ⁺ , 206[M ⁺], 149[M-C ₄ H ₉] ⁺	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ CH(C ₃ H ₇)C ₄ H ₉
2	107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 135[M-C ₅ H ₁₁] ⁺ , 177[M-C ₂ H ₅] ⁺ , 206[M ⁺]	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ CH(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₁
3	121[M-C ₆ H ₁₃] ⁺ , 107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 206[M ⁺], 122[M-C ₆ H ₁₃] ⁺	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃
4	107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 149[M-C ₄ H ₉] ⁺ , 163[M-C ₃ H ₇] ⁺ , 206[M ⁺]	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ CH(C ₃ H ₇)C ₄ H ₉
5	107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 135[M-C ₅ H ₁₁] ⁺ , 177[M-C ₂ H ₅] ⁺ , 206[M ⁺]	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ CH(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₁
6	121[M-C ₆ H ₁₃] ⁺ , 107[M-C ₇ H ₁₅] ⁺ , 122[M-C ₆ H ₁₃] ⁺ , 206[M ⁺]	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ (CH ₃)C ₆ H ₁₃

洗,得到邻位辛基取代苯酚和对位辛基取代苯酚两部分。气相色谱分析结果,邻辛基苯酚有三个峰,其调整保留时间分别与混合辛基苯酚的峰1、2和峰3相符;对辛基苯酚亦有三个峰,其调整保留时间分别与峰4、5和峰6对应(见表2)。这表明,峰1、2和峰3是邻位取代的辛基苯酚,峰4、5和峰6是对位取代的辛基苯酚。

以上结果证明,辛基苯酚混合物由邻位及对位取代的六种烷基异构体组成,没有发现邻位和对位取代的正辛基苯酚。比较这些异构体的调整保留时间还可以看出,烷基空间位阻越大,其调整保留时间越短,表明烷基侧链取代后支链的空间障碍减弱了分子间的相互作用^[7]。对位异构体的调整保留时间又大于邻位异构体。这些都可能与液晶固定液中分子的定向排列有关。

柱温与调整保留时间的关系 液晶作为色谱固定液的选择性与晶相的结构密切相关,只有在处于介晶态,即分子呈定向排列时,才对异构体的分离具有较好的选择性。而晶相结构又因温度而异,故温度对液晶固定液的色谱行为有很大影响。我们研究了PBHpB、PBOB和PBNB三种液晶作为固定液分离辛基苯酚异构体时,柱温对各异构体调整保留时间的影响。结果表明柱温低于液晶的熔点时,调整保留时间甚短,系气-固色谱。柱温高于液晶的熔点时,若在近晶相温度范围内,调整保留时间随柱温逐渐升高而加大,表现出液晶固定相特有的性能,达到向列相温度时有一最大值。若在向列相温度范围内,它们的调整保留时间则随温度升高而减小,这与一般固定液的情况相似。当柱温在液晶的澄清点时,各异构体的调整保留时间已甚小。液晶固定液的调整保留时间随温度而变,并呈现最大值,这是其有别于一般固定液的特点,与液晶分子的取向有关。

近晶相 向列相

PBHpB的相变温度范围为110—121—201°C。其作为固定液分离辛基苯酚各异构体时,柱温与调整保留时间的关系见图2。从图2中可见,121°C时调整保留时间有一最大值,恰和

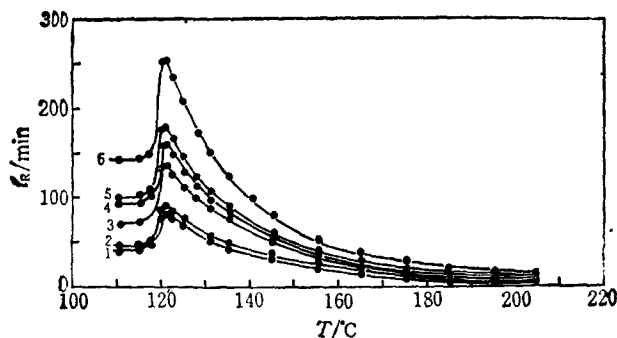


图2 柱温与调整保留时间的关系

10:1:100(w/w) PBHpB-H₃PO₄-Chromosorb W (HP)1-*o*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁; 2-*o*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁;3-*o*-HOC₆H₄CH(CH₃)C₆H₁₃; 4-*p*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁;5-*p*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁; 6-*p*-HOC₆H₄CH(CH₃)C₆H₁₃

近晶相与向列相的相变温度一致。

柱温对柱效能的影响 液晶作固定液分离辛基苯酚时,柱温对柱效能有明显的影响,在近晶相及向列相的前段,它们的有效理论板高甚小,说明柱效能较高。介晶态时理论板高最小,而在接近澄清点时,则理论板高明显增大。现将 PBHpB 柱在不同温度时的有效理论板高列于表 4。

它们的分离度和柱温的关系,也与有效理论板高和柱温间的规律类似。以较难分离的 1,2 和 4,5 两组化合物为例,在近晶相至向列相的相变温度附近(介晶态),分离度最大。图 3 为 PBHpB 柱分离这两组峰时,分离度与柱温的关系。

表4 PBHpB 的柱温与有效理论板高(mm)

化合物	柱 温 (°C)											
	105	110	115	125.5	135	145	155	165	175	185	195	205
1	1.44	0.96	0.83	0.83	0.92	0.94	1.03	1.34	1.57			
2	1.70	1.58	0.91	0.84	0.94	0.95	1.19	1.31	1.44			
3	1.34	1.16	0.85	0.81	0.97	0.87	1.01	1.10	1.14			
4			1.15	1.00	1.04	0.87	1.26	1.71				
5			1.38	1.13	1.07	1.23	1.34	1.57				
6			1.27	1.00	0.97	1.26	1.27	1.21	1.92	4.09	4.96	8.02

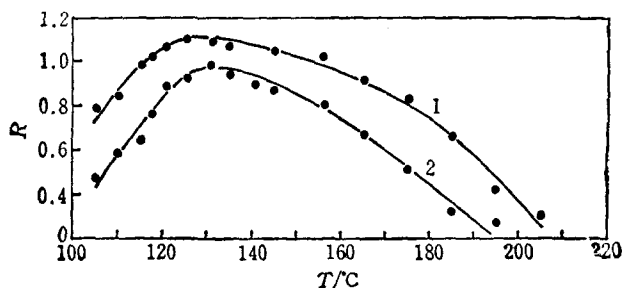


图3 柱温与分离度的关系

10:1:100(w/w) PBHpB-H₃PO₄-Chromosorb W (HP)1-*o*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁ 与 *o*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁;2-*p*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁ 与 *p*-HOC₆H₄CH(C₂H₅)C₆H₁₁

“过冷”对柱效的影响 液晶固定液只有在介晶态时才具有最佳的柱效能。我们在实验中发现, 芳香羧酸酯液晶自向列相降温转换至近晶相, 在稍低于介晶态温度时可能出现“过冷”情况, 即在低于介晶态温度条件下仍处于介晶态。此时其色谱行为明显地不同于正常状态, 而有较好的分离效能。这种“过冷”有利于提高液晶色谱柱的柱效能。表 5 为 PBHpB 和 PBNB 液晶固定液处于“过冷”状态与正常晶态的分离度的比较。

表 5 “过冷”对分离度的影响

色 谱 柱	柱 温 (°C)	峰 1 与峰 2		峰 4 与峰 5	
		“过冷”态	正常态	“过冷”态	正常态
PBHpB	110	1.16	0.83	0.94	0.57
PBNB	114	0.72	—	0.37	—
PBNB	120	0.75	0.37	0.60	—
PBNB	126	0.79	0.63	0.68	0.30
PBNB	130	0.83	0.82	0.74	0.65

定量分析 采用面积归一法对辛基苯酚混合物进行了定量分析。以苯酚与 2-辛醇用白土催化烷基化反应, 经蒸馏 b. p. 98—112°C/0.1 Torr 的混合辛基苯酚为例, 用数字积分器和峰高乘半高峰宽的方法得到的数据列于表 6。结果表明, 两种计算方法的相对误差在 5% 以内。

表 6 辛基苯酚混合物各组分的含量

组 份	峰高×半高峰宽(%)	数字积分器(%)	相对误差(%)
1	20.6	20.5	±0.2
2	21.5	21.2	±0.7
3	23.7	25.4	±3.4
1+2+3	65.8	67.1	±2.7
4	12.8	12.2	±2.4
5	11.5	11.6	±0.4
6	9.9	9.1	±4.2
4+5+6	34.2	32.9	±1.9

苯酚辛基化反应中, 催化剂对反应产物各组分的含量有影响。我们用本文所述的气相色谱方法对它们进行了分析, 部分结果列于表 7。

表 7 催化剂对辛基苯酚各组分的影响

催 化 剂	邻 辛 苯 酚 (%)				对 辛 苯 酚 (%)				其 化 (%)
	1	2	3	合 计	4	5	6	合 计	
对甲苯磺酸	28.3	32.3	26.6	87.2	4.5	4.9	3.3	12.7	0
全氟磺酸树脂	22.1	26.8	28.4	77.3	7.0	10.4	5.3	22.7	0
H ₂ SO ₄ -正丁醚	10.7	24.0	30.7	75.4	8.3	9.3	7.0	24.6	0
CF ₃ SO ₃ H	13.8	17.6	24.5	55.9	14.0	14.1	12.9	41.0	3.0
HClO ₄	8.0	10.9	18.8	37.7	18.1	17.7	19.8	55.6	6.7
I ₂	19.3	23.9	25.2	68.4	8.1	16.0	7.5	31.6	0
H ₃ PO ₄	17.6	18.4	14.6	50.6	14.2	27.4	7.8	49.4	0
白土(H ₂ SO ₄ 处理)	21.5	21.6	22.6	65.7	12.4	13.9	7.9	34.2	0
甘油-发烟硫酸	24.7	30.7	23.5	78.9	7.8	8.9	4.4	21.1	0

综上所述, 应用芳香羧酸酯液晶固定液 PBHpB 能将辛基苯酚各异构体有效地分离, 且峰

形对称,柱效也较高。使用一年后柱效无明显变化,寿命较长。纯标准样品、GC-MS及柱色谱确定了各异构体的结构。本方法适用于这类化合物的定性定量分析。

参 考 文 献

- [1] Липштейн, А. Р.; Лулова, Н. И.; Эвсеева, Л. П., *Нефтеперераб. и Нефтехимия (Москва)*, **1973**, 33.
- [2] Janini, G. M., "Advances in Chromatography", eds. by Giddings, J. O.; Grushka, E.; Cazes, J.; Brown, P. R., Marcel Dekker, New York, **1978**, p. 231.
- [3] Witkiewicz, Z., *J. Chromatogr.*, **1982**, 251, 311.
- [4] Pawar, P. P.; Naikwadi, K. P.; Likhite, S. M.; Bapat, B. V.; Ghatge, B. B., *J. Chromatogr.*, **1982**, 245, 57.
- [5] 傅若农,田林祥,王家声,攀邦棣,化学学报, **1985**, 43, 195.
- [6] 向才立,袁承业,未发表.
- [7] 袁承业,向才立,龙海燕,化学学报, **1983**, 41, 248.

Gas-Liquid Chromatography of Octylphenols

Xiang Cai-Li* Wang Jiao Yuan Cheng-Ye

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Identification of reaction products of phenol with octanol-2 by gas-liquid chromatography using aromatic carboxylates type liquid crystal as stationary phase was reported. The reaction product was proved to be a mixture of *o*- and *p*-isomers of 1-methylheptylphenol, 1-ethylhexylphenol and 1-propylamylphenol as shown by GC-MS studies in comparison with authentic specimen. The effect of temperature of column on its efficiency as well as on the adjusted retention time was also evaluated. The supercooling phenomenon was observed. In the meantime, a quantitative estimation of reaction products from various catalyst systems was performed.