

Identifikácia a stanovenie niektorých izomérov *terc.*butylkrezolov v technickom 2,6-bis(*terc.*butyl)-4-metylfenole plynovou chromatografiou

E. KARDOŠ, V. KOŠLJAR, J. HUDEC, P. ILKA

*Chemické závody J. Dimitrova,
Bratislava*

Plynovou chromatografiou a chromatografiou na papieri sa identifikovali hlavné zložky v technickom produkte, ktorý vzniká alkyláciou *m*-krezolu a *p*-krezolu. Vypracovala sa kvantitatívna metóda na stanovenie 2,6-bis(*terc.*-butyl)-4-metylfenolu (ionol) v tejto zmesi plynovou chromatografiou.

Technický ionol sa vyrába katalytickou alkyláciou technického *p*-krezolu 2-metylpropénom [1]. Vysvetlením vzniku jednotlivých izomérov v rozličných podmienkach alkylácie sa zaoberali viacerí autori [2—4]. W. Weinrich [5] zistil, že pri alkylácii *m*-krezolu nevzniká 6-*terc.*butyl-3-metylfenol a S. Natelson [6] pozoroval, že zvyšovaním teploty sa rovnováha posúva na stranu alkylfenolov.

Okrem alkylácie krezolov 2-metylpropénom v kyslom prostredí prebieha polymerizácia 2-metylpropénu a vznikajú postupne 2,5-dimetylhexén(1), 2,5,8-trimetyldecén(1) a 2,5,8,11-tetrametyldodecén(1). V nepatrnej koncentrácii sa tvoria aj vyššie polyméry. V tejto práci sme im nevenovali pozornosť. Uvedené polyméry reagujú s *p*-krezolom a *m*-krezolom a vznikajú oktylfenoly a dodecylfenoly [7, 8]. Deriváty dodecylkrezolov a dioktylkrezolov v technickom produkte sa za daných podmienok alkylácie neidentifikovali.

Analýza takejto mnohozložkovej zmesi rektifikáciou alebo rozdelenie na základe rozpustnosti [9] je veľmi prácne a analytická presnosť postupu je nevyhovujúca. Butylfenoly sa stanovovali chromatografiou na papieri [10, 11]. Mnohé práce sa týkajú stanovenia a identifikácie nižších alkylfenolov [12, 13] plynovou chromatografiou. Podmienky, za ktorých spomínaní autori uskutočnili rozdeľovanie, sú dosť drastické a za prítomnosti katalyzátora dochádza k dezalkylácii.

Viacerí autori tiež sledovali chromatografické stanovenie *terc.*butylfenolov [14—19]. V najnovšej literatúre sa objavili práce, v ktorých sa opisuje stanovenie jednotlivých *terc.*butylkrezolov v rozličných látkach infračervenou spektrofotometriou [20].

Experimentálna časť

Štandardné látky, pomocou ktorých sa jednotlivé zložky identifikovali, získali sa z pôvodnej zmesi rektifikáciou. Frakcie sa čistili alebo stĺpcovou chromatografiou, alebo chromatografiou na tenkých vrstvách a ich čistota sa kontrolovala plynovou chromatografiou. Čisté látky mali fyzikálne konštanty uvedené v literatúre [5, 21].

Pracovali sme na plynovom chromatografe (PYE-Panchromatograph, Cambridge, England) s plameňovým ionizačným detektorom a so zapisovačom fy Honeywell (Honeywell Controls Ltd.). Ako nosný plyn sme používali žiarovkárenský dusík.

Chemikálie

Chromosorb W, Carbowax 20 M, silikónový olej QF1 (1265) sú komerčné výrobky fy Carlo Erba. Celit bol komerčný výrobok J. J's Chromatography Hansa Road, Norfolk, England.

Chromatografické kolóny

Na určenie relatívnych retenčných objemov (tab. 1 a 2) sa použili sklenené kolóny s vnútorným priemerom 4 mm a na izotermické oddeľovanie celit o zrnitosti 100/120 mesh, ktorý bol impregnovaný 10 % zakotvenej fázy (Carbowax 20 M). Na oddeľovanie pri programovanej teplote sa ako nosič použil silanizovaný Chromosorb W a ako zakotvená fáza silikónový olej QF1. Kolóny boli stabilizované v prúde dusíka pri teplote 180 až 200 °C.

Tabuľka 1

Závislosť relatívneho elučného objemu zložiek od teploty

Číslo	Zložka	V_r				B. v. 760 torr
		130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	
1	2-metylpropén	0,029	0,057	0,082	0,072	—
2	2,5-dimetylhexén(1)	0,048	0,077	0,091	0,088	101
3	2,5,8-trimetyldecén(1)	0,0767	0,117	0,129	0,177	177
4	2,5,8,11-tetrametyldodecén(1)	0,21	0,27	0,2915	0,334	190
5	neidentifikovaná látka	0,5	0,55	0,50	0,42	—
6	2,6-bis(<i>terc.</i> butyl)-4-metylfenol	1	1	1	1	265
7	6- <i>terc.</i> butyl-2,4-dimetylfenol	1,72	1,95	1,72	1,40	249
8	<i>m</i> -krezol + <i>p</i> -krezol	2,41	3,034	2,38	2,27	202,2
9	2- <i>terc.</i> butyl-4-metylfenol	3,12	3,11	2,9	2,62	237
10	3-metyl-4- <i>terc.</i> butylfenol	4,2	4,0	3,8	3,15	244
11	2-(2,5-dimetylhexyl)-4-metylfenol	5,83	5,6	5,1	4,75	270
12	4,6-bis(<i>terc.</i> butyl)-3-metylfenol	7,44	7,13	6,47	5,57	282
13	neidentifikovaná látka	10,9	10,7	10,1	8,63	—
14	neidentifikovaná látka	13,6	13,4	13,0	9,52	—

Tabuľka 2

Závislosť relatívneho elučného objemu zložiek od teplotného gradienta

Číslo	Zložka	V_r		
		2 °C/min.	6 °C/min.	8 °C/min.
1	2-metylpropén	—	82,42	—
2	2,5-dimetylhexén(1)	—	123,6	—
3	2,5,8-trimetyldecén(1)	—	179,9	—
4	2,5,8,11-tetrametyldodecén(1)	364,8	242,0	198,7
5	2- <i>terc.</i> butyl-4-metylfenol	432,6	361,09	320,9
6	4- <i>terc.</i> butyl-3-metylfenol	505,0	409,99	362,7
7	2,6-bis(<i>terc.</i> butyl)-4-metylfenol	635,9	465,1	397,1
8	6- <i>terc.</i> butyl-2,4-dimetylfenol	—	533,15	—
9	neidentifikovaná látka	—	607,07	—
10	2-(2,5-dimetylhexyl)-4-metylfenol	—	703,2	—
11	krezoly	1029,0	818,4	679,8
12	4,6-bis(<i>terc.</i> butyl)-3-metylfenol	1198,0	987,17	892,3
13	neidentifikovaná látka	—	1089,23	—
14	neidentifikovaná látka	—	1352,89	—

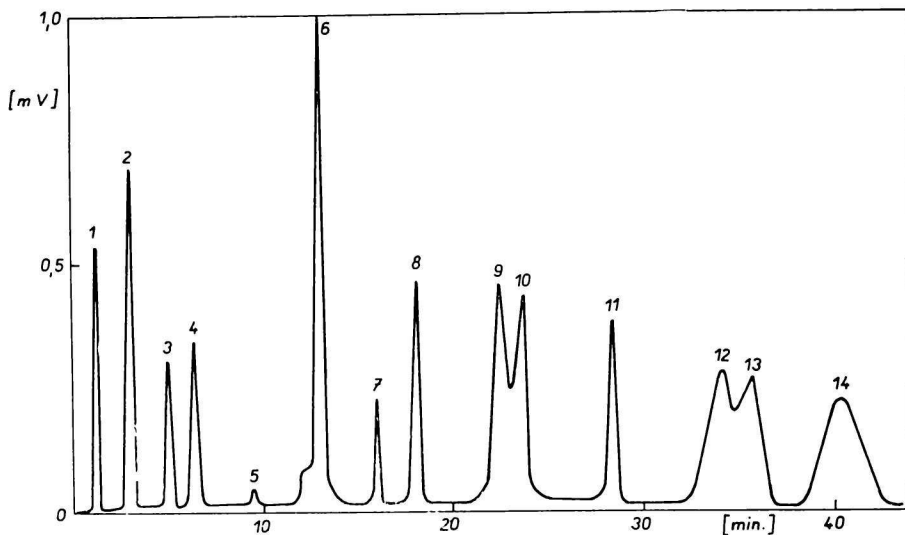
Výsledky a diskusia

Izotermické oddelovanie

Rozdeľovanie umelej zmesi sme merali pri teplotách 130, 140, 150 a 160 °C. Name- rané výsledky sú v tab. 1. Pre obzvlášť dôležité látky, ktoré sme stanovovali kvanti- tatívne, sú na obr. 3 vynesené logaritmy relatívnych elučných objemov V_R v závislosti od teploty. Na obr. 3 vidieť, že oddelovanie dvojice krezolov od 2-*terc.*butyl-4-metyl- fenolu je kritické a pri vyšších teplotách (nad 170 °C) sa dvojica nerozdeľuje. Opti- málné rozdelenie na tejto kolóne sme dosiahli pri 140 °C a pri 10 % Carbowaxu 20 M. Chromatogram optimálneho izotermického rozdelenia je na obr. 1.

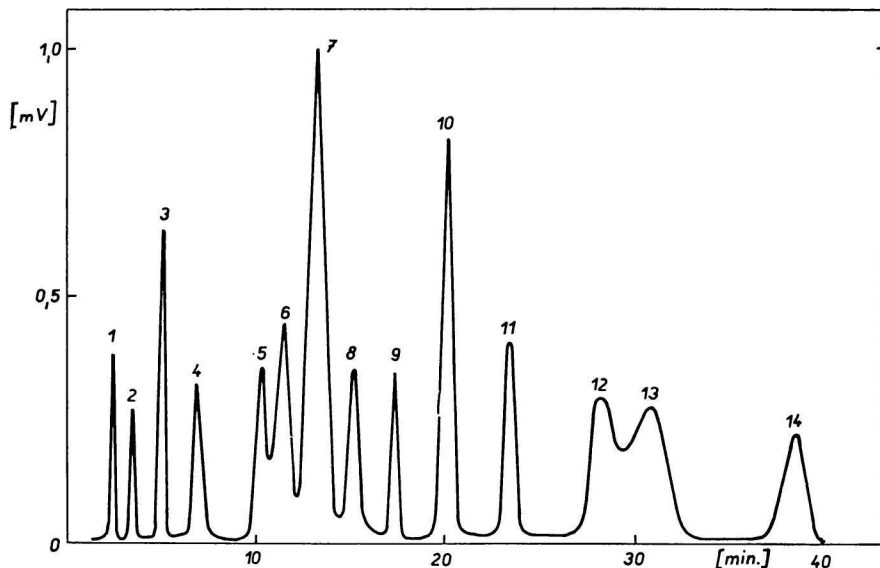
Deriváty *o*-krezolu a fenolu sa v zmesi nevyskytovali, lebo surovina obsahovala tieto zložky v zanedbateľných koncentráciách. Technický krezol však obsahoval *m*-krezol a niektoré dimetylfenoly (predovšetkým 2,4-dimetylfenol a 2,5-dimetyl- fenol), ktoré takisto reagujú s 2-metylpropénom a dávajú príslušné *terc.*butyldimetyl- fenolové deriváty. Tieto zložky sa v surovine identifikovali a stanovili plynovou chromatografiou [16, 22, 23].

Je zaujímavé sledovať poradie eluovaných zložiek a ich body varu. Ionol sa eluuje pred krezolmi, hoci má podstatne vyšší bod varu. Je to spôsobené tým, že hydroxylo-



Obr. 1. Plynový chromatogram technického ionolu pri teplote 140 °C na kolóne celit 545 o zrnitosti 100/120 mesh; zakotvená fáza: Carbowax 20 M (10 %) a 1 % kyseliny fosfo- rečnej.

1. 2-metylpropén; 2. 2,5-dimetylhexén(1); 3. 2,5,8-trimetyldecén(1); 4. 2,5,8,11-tetra- metyldodecén(1); 5. neidentifikovaná látka; 6. 2,6-bis(*terc.*butyl)-4-metylfenol (ionol); 7. 6-*terc.*butyl-2,4-dimetylfenol; 8. krezoly; 9. 2-*terc.*butyl-4-metylfenol; 10. 3-metyl- -4-*terc.*butylfenol; 11. 2-(2,5-dimetylhexyl)-4-metylfenol; 12. 4,6-bis(*terc.*butyl)-3-metyl- fenol; 13. neidentifikovaná látka; 14. neidentifikovaná látka.



Obr. 2. Plynový chromatogram technického ionolu pri programovanej teplote 80–160 °C s teplotným gradientom 6 °C/min. Kolóna: Chromosorb W 100/120 mesh, silanizovaný, zakotvená fáza 10 % QF1.

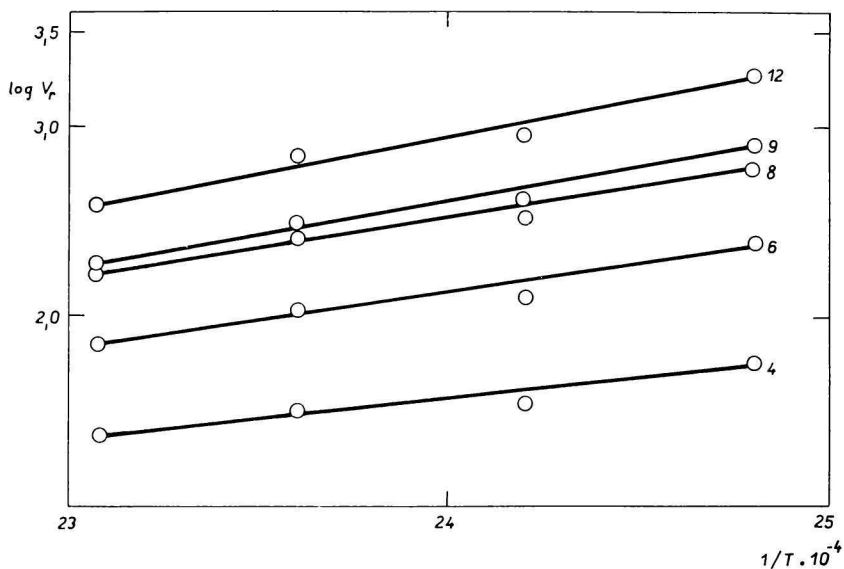
1., 2., 3., 4. polyméry 2-metylpropénu; 5. 2-*terc.*butyl-4-metylfenol; 6. 4-*terc.*butyl-3-metylfenol; 7. 2,6-bis(*terc.*butyl)-4-metylfenol; 8. 6-*terc.*butyl-2,4-dimetylfenol; 9. neidentifikovaná látka; 10. 2-(2,5-dimetylhexyl)-4-metylfenol; 11. krezoly; 12. 4,6-bis(*terc.*butyl)-3-metylfenol; 13. neidentifikovaná látka; 14. neidentifikovaná látka.

vá skupina na jadre je zatienená a nevytvára so zakotvenou fázou vodíkové väzby. 4,6-Bis(*terc.*butyl)-3-metylfenol, ktorý má takisto dve *terc.*butylové skupiny, ale hydroxylová skupina má jednu *o*-polohu voľnú, vytvára vodíkové väzby a eluuje sa značne neskoršie ako symetrický *p*-derivát. 6-*terc.*Butyl-2,4-dimetylfenol, ktorý má v *o*-polohe metylovú skupinu, dovoľujúcu čiastočné interakcie hydroxylovej skupiny so zakotvenou fázou, eluuje sa neskoršie než ionol.

Rozdeľovanie pri programovanej teplote

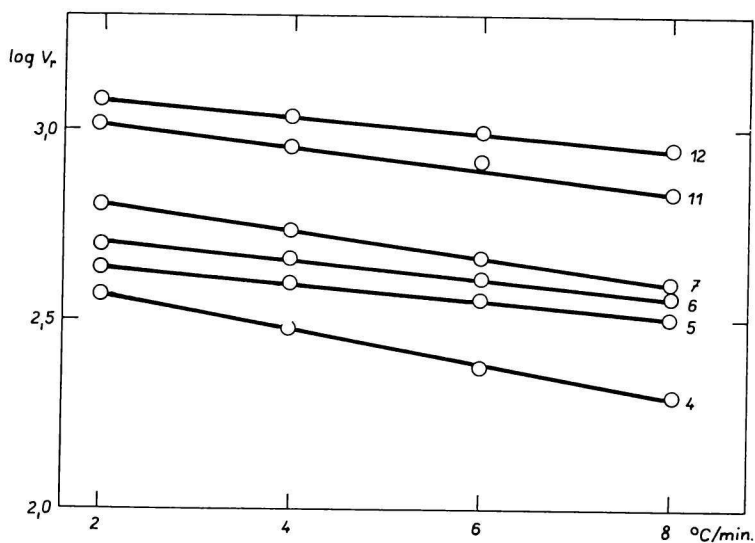
Pri použití metodiky podľa W. A. B. Thomsona [24], ktorý stanovuje stopy ionolu v potravinách, sa zistilo, že za izotermických podmienok sa nedostatočne oddelí dvojica látok 5,6 a 12,13 (obr. 2). Preto sme na rozdelenie zmesi použili programovanú teplotu s aplikáciou týchto teplotných gradientov: 2, 4, 6 a 8 °C/min. Hodnoty niektorých elučných časov v závislosti od teploty sú na obr. 3 a 4. Elučné časy zložiek pri programovanej teplote uvádzame v tab. 2.

Z tab. 2 vidieť, že poradie zložiek na QF1 je iné ako na kolóne s Carbowaxom 20 M. Túto vlastnosť kolón sme využili na identifikáciu neznámych zložiek, pričom sme sa opierali o údaje v literatúre [14, 19, 20]. Po predbežnom identifikovaní sme postupne



Obr. 3. Závislost logaritmu elučného objemu od teploty.

4. 2,5,8,11-tetrametyldodecén(1); 6. 2,6-bis(*terc.*butyl)-4-metylfenol; 8. krezoly; 9. 2-*terc.*-butyl-4-metylfenol; 12. 4,6-bis(*terc.*butyl)-3-metylfenol.



Obr. 4. Závislost logaritmu relatívneho elučného objemu od teplotného gradienta.

4. 2,5,8,11-tetrametyldodecén(1); 5. 2-*terc.*butyl-4-metylfenol; 6. 4-*terc.*butyl-3-metylfenol; 7. 2,6-bis(*terc.*butyl)-4-metylfenol; 11. krezoly; 12. 4,6-bis(*terc.*butyl)-3-metylfenol.

do alkylačnej zmesi pridávali pripravené čisté látky. Ak sa elučné časy zhodovali na oboch kolónach, považovali sme identitu za dokázanú.

Kvantitatívna analýza

Pri izotermickom kvantitatívnom stanovení sme na výpočet zloženia použili metódu vnútornej korekcie. V alkylačnej zmesi, kde bolo viac zložiek ako pripravených štandardov, použili sme na výpočet zloženia metódu korekcie po viacnásobnom riešení [25, 26]. Táto metóda využíva závislosť zmeny vzájomného vzťahu medzi plochami zložiek a ich váhovými zlomkami. Jej podstatou je, že umožňuje vypočítat kvantitatívne zastúpenie zložiek bez toho, že by sme ich kvalitatívne poznali a že by sme museli mať tieto zložky v čistom stave.

Pri programovanom stanovení sme zistili závislosť koeficientov od teplotného gradienta a pre malú reprodukovateľnosť číselných hodnôt týchto koeficientov sme uvedení metódu na kvantitatívne stanovenie izomérov nepožili.

Tabuľka 3

Určenie relatívnej chyby stanovenia a variačného rozpätia

Zložka	R	K_n	\bar{X}	Interval spoľahlivosti	Relatívna chyba (%)
2,5,8,11-tetrametyldodecén(1)	0,45	0,23	4,72	$4,72 \pm 0,103$	4,36
2,6-bis(<i>terc.</i> butyl)-4-metylfenol	1,95	0,23	72,10	$72,10 \pm 0,448$	1,24
2- <i>terc.</i> butyl-4-metylfenol	1,05	0,23	12,4	$12,4 \pm 0,241$	3,88
krezoly	0,15	0,23	1,8	$1,8 \pm 0,0345$	3,83
4- <i>terc.</i> butyl-3-metylfenol	0,96	0,23	5,3	$5,3 \pm 0,220$	8,3
2-(2,5-dimetylhexyl)-4-metylfenol	0,88	0,23	5,7	$5,7 \pm 0,202$	7,08

V tab. 3 sú zhrnuté výsledky kvantitatívneho stanovenia namiešanej zmesi niektorých *terc.*butylových izomérov *m*-krezolu a *p*-krezolu. Relatívna chyba analýzy pri dávkovaní konštantného množstva naváženej zmesi sa vypočítala pre koeficient spoľahlivosti $(1-\alpha) = 0,95$ z desiatich paralelných meraní [27]. Význam symbolov v tab. 3 je uvedený v pôvodnej literatúre [27, 28].

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИЗОМЕРОВ ТРЕТИЧНЫХ БУТИЛКРЕЗОЛОВ В ТЕХНИЧЕСКОМ 2,6-БИС(*m*пем.БУТИЛ)-4-МЕТИЛФЕНОЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Кардош, В. Косляр, Й. Гудец, П. Илка

Химические заводы Ю. Димитрова, н. п.
Братислава

В алкилирующей смеси, которая образуется при химической реакции *m*-крезола и *n*-крезола с 2-метилпропеном и его полимерами были идентифицированы методом газовой хроматографии следующие соединения: 2,6-бис(*m*пем.бутил)-4-метилфенол,

6-*tert.*-бутил-2,4-диметилфенол, 2-*tert.*-бутил-4-метилфенол, 3-метил-4-*tert.*-бутилфенол, 2-(2,5-диметилгексил)-4-метилфенол, 4,6-бис(*tert.*-бутил)-3-метилфенол. Были определены времена элюирования этих изомеров и прибавлением чистых веществ на двух различно полярных колонках подтвердилась их идентификация.

Перевела Т. Диллингерова

IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF SOME ISOMERS OF
tert.-BUTYL CRESOLS IN A TECHNICAL
2,6-BIS(*tert.*-BUTYL)-4-METHYLPHENOL BY GAS CHROMATOGRAPHY

E. Kardoš, V. Kosljar, J. Hudec, P. Ilka

J. Dimitrov Chemical Works, National Enterprise,
Bratislava

2,6-Bis(*tert.*-butyl)-4-methylphenol, 6-*tert.*-butyl-2,4-dimethylphenol, 2-*tert.*-butyl-4-methylphenol, 3-methyl-4-*tert.*-butylphenol, 2-(2,5-dimethylhexyl)-4-methylphenol, 4,6-bis(*tert.*-butyl)-3-methylphenol were found by gas chromatography in the alkylation mixture after the reaction of *m*-cresol and *p*-cresol with 2-methylpropylene and its polymers, respectively. The time of elution of those isomers was determined and their identity was proven by adding of pure substances on two columns different in polarity.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Martinkovič M., Neuvěřejnené výsledky.
2. Zavgorodnij S. V., *Uspechi chim.* **18**, 302 (1949).
3. Sova T. J., Hinton H. D., Nieuwland J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3402 (1933).
4. Gerhard O., *Seifensieder-Ztg* **63**, 379 (1936).
5. Weinrich W., *Ind. Eng. Chem.* **35**, 264 (1943).
6. Natelson S., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1583 (1943).
7. Nidel J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1269 (1938).
8. Hrabovecký I., Fábry T., Paulen J., *Chem. zvesti* **19**, 755 (1965).
9. Stevens D. R., *Ind. Eng. Chem.* **35**, 655 (1943).
10. Livař M., *Proc. 1st Conf. on Plants Protection*. Sofia, May 30—7 June 1961.
11. Batora V., *Proc. 1st Conf. on Plants Protection*. Sofia, May 30—7 June 1961.
12. Duvall A. H., Tully W. F., *J. Chromatography* **11**, 38 (1963).
13. Weiss H., Kreyenbuhla, *Bull. Soc. chim. France* **3**, 603 (1961).
14. Hrivňák J., Livař M., Šplháček R., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 2608 (1966).
15. Janák J., Komers R., Šima J., *Chem. listy* **52**, 2296 (1958).
16. Wrabetz K., Sassenberg W., *Z. anal. Chem.* **179**, 333 (1961).
17. Szymanski H. A., *J. Gas Chromatography* **2** (5), 154 (1964).
18. Smith J. R. L., *J. Gas Chromatography* **19**, 599 (1965).
19. Gasparič J., Petráněk J., Borecký J., *J. Chromatography* **5**, 408 (1961).
20. Kadušina A. A., Korček Š., *Sborník prac Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, 195. Bratislava 1966.

21. Witschonke C. R., *Anal. Chem.* **26**, 526 (1954):
22. Brooks S. V., *Chem. Ind.* **1959**, 1317.
23. Kolektív pracovníkov Výskumného ústavu pre chemické využitie uhlia. Súkromné oznámenie.
24. Thomson W. A. B., *J. Gas Chromatography* **19**, 599 (1965).
25. Pokrovskaja L., Florova G., *Zavodskaja lab.* **31**, 279 (1965).
26. Vertelařová A., Kardoš E., *Diplomová práca*, SVŠT. Bratislava 1965.
27. Dean R. B., Dixon W. J., *Anal. Chem.* **23**, 636 (1951).
28. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*. Státní nakladatelství technické literatury Praha 1961.

Do redakcie došlo 29. 11. 1967

V revidovanej podobe 15. 5. 1968

Adresa autorov:

*RNDr. Emil Kardoš, Ing. Vladimír Kosljar, Ing. Jozef Hudec, Peter Ilka,
Chemické závody J. Dimitrova, Bratislava.*