

Určenie čistoty fenolických antioxidantov metódou chromatografie na papieri

Š. KORČEK, J. BAXA, V. VESELÝ

*Katedra chémie a technológie ropy Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Na určenie čistoty fenolických antioxidantov a na analýzu reakčných zmesí, ktoré pri ich príprave vznikajú, použila sa chromatografia na papieri impregnovanom dimetylformamidom, pričom ako pohyblivá fáza sa použil *n*-hexán. V práci sa uvádzajú hodnoty R_F 11 antioxidantov.

Pripravené a obchodne dostupné fenolické antioxidanty predstavujú obvykle zmes rozličných alkylfenolov, prípadne bisalkylfenolov. Zloženie reakčných zmesí, čistotu pripravených a vyrábaných fenolických látok možno určiť pomocou chromatografie na papieri so zakotvenou polárnou organickou fázou, napríklad [1—7]. Obzvlášť cenné je, že touto metódou je možné citlivo odlíšiť prítomnosť izomérych alkylderivátov a zistiť vedľajšie produkty, ako aj nečistoty fenolického charakteru v stopových množstvách.

Na chromatografické oddelenie fenolov, ktoré majú v susedstve hydroxylovej skupiny objemnú *tert*.butylovú skupinu, osvedčila sa chromatografická sústava dimetylformamid—*n*-heptán [1—3]. V tejto sústave je hodnota R_F tým menšia, čím viac hydroxylových skupín má fenolická látka, čím je polárnejšia, čím ľahšie tvorí vodíkové väzby so zakotvenou fázou a čím ťažšie tvorí vnútromolekulové vodíkové väzby, ďalej čím je jej hydroxylová skupina menej stericky tienená a čím je väčší stupeň impregnácie papiera dimetylformamidom [2, 3, 7]. Rovnaké zákonitosti platia v sústave dimetylformamid—*n*-hexán, ktorú sme použili v tejto práci.

Experimentálna časť

Metodika chromatografickej analýzy sa prevzala z prác [2, 3], kde sa použila na chromatografiu látok hydrochinónového a pyrokatecholového typu. Rozdiel bol v tom, že sa použila chromatografická sústava dimetylformamid—*n*-hexán.

Chromatografický papier Whatman 3 sa impregnoval 25, 50 alebo 75 % benzénovým roztokom dimetylformamidu. Dimetylformamid ($n_D^{20} = 1,4308$, b. v. = 69 °C pri 36,8 torr) sa pred použitím destiloval a sušil molekulovými sitami Nalsit 4.

Chromatografované látky sa nanášali bežnou technikou vo forme 2 % benzénových roztokov v prípade alkylfenolov a 1 % roztokov pri bisalkylfenoloch. V prípade analýzy reakčnej zmesi alebo *n*-hexánových frakcií získaných pri chromatografickom čistení sa tieto látky nanášali priamo bez riedenia.

Výsledky a diskusia

Zistené korigované hodnoty R_F niektorých fenolických antioxidantov v použitej sústave sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Hodnoty R_F niektorých fenolických antioxidantov v chromatografickej sústave dimetylformamid (DMF) — *n*-hexán

Antioxidant	Koncentrácia DMF		
	25 %	50 %	75 %
2,6-di- <i>terc</i> .butyl-4-metylfenol	—	0,87	0,74
2,2'-metylén-bis(4-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	0,75	0,51	0,28
2,2'-tio-bis(4-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,73	0,49
2,2'-ditio-bis(4-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,90	0,74
2,2'-seleno-bis(4-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,75	0,50
2,2'-metylén-bis(4,6-di- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,84	0,68
2,2'-metylén-bis(4-etyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,69	0,44
4,4'-metylén-bis(2,6-di- <i>terc</i> .butylfenol)	—	0,83	0,57
4,4'-metylén-bis(2-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	0,20	0,05	—
4,4'-tetrametylén-bis(3-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	0,15	0,05	—
4,4'-tio-bis(2-metyl-6- <i>terc</i> .butylfenol)	0,13	0,04	—

Hodnoty R_F sa stanovili chromatografovaním preparátov s vysokým stupňom čistoty, ktoré sa získali rozdeľovacou chromatografiou z antioxidantov u nás pripravených alebo obchodne dostupných.

Chromatografická sústava dimetylformamid — *n*-hexán nie je vhodná pre chromatografiu antioxidantov, v ktorých hydroxylové skupiny nie sú dostatočne stericky chránené. Dôkazom toho sú veľmi nízke hodnoty R_F posledných troch antioxidantov (tab. 1), spojených mostíkom v *para*-polohe vzhľadom na hydroxylovú skupinu, v ktorých je jedna *orto*-poloha buď voľná, buď substituovaná metylovou skupinou. Opakom je 4,4'-metylén-bis(2,6-di-*terc*.butylfenol), ktorý má v *orto*-polohách objemné *terc*.butylové skupiny.

Rozdielne hodnoty R_F východiskových látok, medziproduktov, nežiadúcich produktov a pripravovaných látok dovoľujú úspešne použiť opísanú metódu na analýzu zložitých zmesí, ktoré sa získavajú pri príprave bisalkylfenolických antioxidantov. Napríklad pri príprave 2,2'-metylén-bis(4-metyl-6-*terc*.butylfenolu) v dôsledku znečistenia východiskového *p*-krezolu a tvorby vedľajších produktov na chromatograme reakčnej zmesi (pri koncentrácii dimetylformamidu 50 %) bude viac škvrín, z ktorých škvrny krezolov budú blízko štartu a neželateľné deriváty so skupinou CH_3 v *orto*-polohe vzhľadom na hydroxylovú skupinu a s voľnou *orto*-polohou budú mať podstatne nižšie hodnoty R_F než zodpovedajúce deriváty s *terc*-butylovou skupinou v tejto polohe.

Fenolické zlúčeniny sa pri rozdelovacej chromatografii na silikagéli chovajú rovnako ako pri chromatografii na papieri, ak sa, pravda, v oboch prípadoch použije rovnaká rozpúšťadlová sústava. Z tohto dôvodu možno chromatografiu na papieri využiť ako vodidlo pre preparatívnu rozdelovaciau chromatografiu.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА БУМАГЕ

Ш. Корчек, Й. Баха, В. Веселы

Кафедра химии и технологии нефти Словацкого политехнического института,
Братислава

Для определения чистоты фенольных антиокислителей и анализа реакционных смесей, которые образуются при их получении, была применена хроматография на бумаге, пропитанной диметилформамидом и в качестве подвижной фазы использовался *n*-гексан. Приводятся значения R_F 11 антиокислителей.

Перевела Т. Диллингерова

THE PURITY DETERMINATION OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

Š. Korček, J. Baxa, V. Veselý

Department of Chemistry and Technology of Petroleum, Slovak Technical University,
Bratislava

Dimethylformamide impregnated paper was used when determining chromatographically the purity of phenolic antioxidants, as well as when analysing the other reaction products formed during preparation. R_F values of 11 antioxidants are given *n*-hexane being used as the mobile phase.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Gasparič J., Petránek J., Borecký J., *J. Chromatography* **5**, 408 (1961).
2. Pospíšil J., Taimr L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 374 (1964).
3. Pospíšil J., Taimr L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 1513 (1965).
4. Sundt E. v knihe *New Research Laboratories in Geneva*. Brochure of Firmenisch u. Cie, 27, Ženeva 1959.
5. Sundt E., *J. Chromatography* **4**, D36 (1960).
6. Sundt E., *J. Chromatography* **6**, 475 (1961).
7. Gasparič J., Večeřa M., *Mikrochim. Acta* **1958**, 68.

Do redakcie došlo 15. 1. 1968
V revidovanej podobe 22. 7. 1968

Adresa autorov:

*Ing. Štefan Korček, CSc., doc. Ing. Jozef Baxa, CSc., prof. Ing. Václav Veselý,
Katedra chémie a technológie ropy SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*