

气相-红外光谱联用技术鉴定对羟基联苯加氢产物的异构体

辛俊娜, 徐 强, 张 华, 杨希川, 吕连海*

大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012

摘 要 对羟基联苯的选择性催化加氢反应是一个平行连串复杂反应, 由于反应物的两个苯环加氢的难易程度不同, 使得产物中含有两个不同的苯环分别加氢或者全部加氢而生成多个异构体, 用通常的分析方法难于对异构体进行区分鉴定。使用气相-红外光谱联用分析手段, 通过对苯环的对位和单取代位置的波数特征进行分析, 可以鉴定出加氢反应的主产物是对环己基苯酚, 副产物是由对环己基环己醇和对苯基环己醇的异构体组成。气-质联用、熔点测定、核磁共振等辅助分析, 进一步验证了气相-红外光谱联用分析结果的准确性, 表明气-红联用技术是一个快速准确分析具有特征官能团的有机化合物异构体的现代仪器方法。

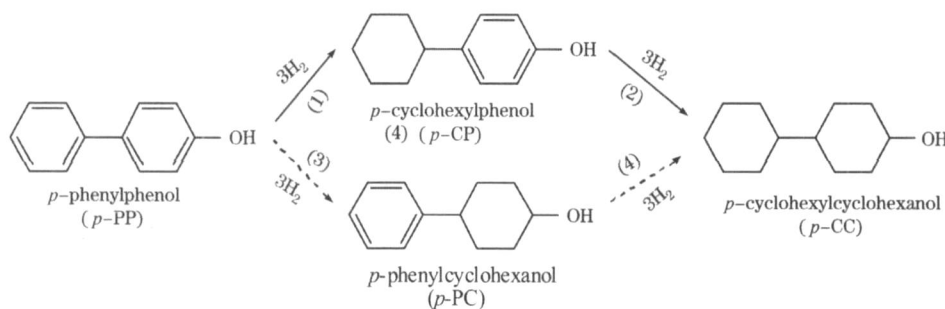
关键词 气-红联用; 对羟基联苯; 气-质联用; 对环己基苯酚

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)04-0784-04

引 言

对环己基苯酚是精细化工领域里的一个重要的中间体材料, 主要应用于生产人造橡胶的抗氧化剂、液晶单体、高压润

滑剂等方面^[1,2]。对羟基联苯(*p*-PP)液相催化加氢反应是制备对环己基苯酚(*p*-CP)的重要途径之一^[3-5], 副产为对苯基环己醇(*p*-PC)和对环己基环己醇(*p*-CC), 反应路径如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Reaction pathway

显然, 这是一个平行连串复杂反应。即对羟基联苯的加氢反应分两个方向平行进行, 一个方向是选择加氢非羟基取代的芳环成 *p*-CP, 再继续反应生成 *p*-CC; 二是先选择加氢羟基连接的芳环成 *p*-PC, 继而完全加氢生成 *p*-CC。从反应规律看, 各步的活化能不一样, 反应速率也有所不同。因为 *p*-CP 是最有价值的目标产物, 因此可通过采用适当的催化剂推动该加氢反应朝着有利于 *p*-CP 的方向进行。*p*-CP 和 *p*-PC 互为同分异构体, *p*-CC 也存在多种异构体, 每个异构体又都具有船式、椅式的区分, 同时羟基的位置可处于直立键

和平伏键, 导致了复杂的异构体混合物, 有些异构体之间还处于热力学控制下的平衡共存状态, 使确定反应产物中各组分变得很困难。对于 *p*-CP、*p*-PC 和 *p*-CC 三者的分析鉴定, 以前研究人员是通过化学手段如碱提取、多级精馏的方法, 将各个组分分离, 再进行鉴定, 工艺比较繁琐^[1,2], 效率很低。作者在实际工作中, 通过优化毛细管色谱条件, 将产物分离, 然后通过气-红确定了官能团的位置, 再通过气-质联用进行辅助分析, 从而实现了快速、准确的定量分析^[6-9]。

收稿日期: 2006-12-19, 修订日期: 2007-03-22

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20052188)资助

作者简介: 辛俊娜, 1980年生, 大连理工大学精细化工国家重点实验室博士研究生

*通讯联系人 e-mail: lianhai@dlut.edu.cn

1 实验

1.1 仪器与试剂

GC-FTIR 气红联用仪 (HP 6890, NEXUS); GC-MS 联用仪 (HP 6890, GCT); Agilent 气相色谱仪, 30 m HP-5 毛细管柱, 30 m PEG 毛细管柱; 核磁共振仪 (Varian INOVA); 熔点测定仪 X-6 (北京泰克)。四氢呋喃 (分析纯), 反应混合物为本实验室自制。

1.2 GC-FTIR 与 GC-MS 联用分析条件

GC-FTIR 分析条件: Nicolet Nexus 470 FTIR, HP6890 气相色谱仪, HP-5 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度 280 $^{\circ}$ C; 进样量 1 μ L, 分流比 50:1; 载气 N_2 , 流速 1 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 起始温度 150 $^{\circ}$ C, 保留 2 min, 6 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升到 180 $^{\circ}$ C, 保留 3 min, 再以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}$ C, 保持 20 min, 传输线温度 250 $^{\circ}$ C, 光管温度 280 $^{\circ}$ C; 红外探测器 DTGS 型, 扫描累计次数 32 次, 分辨率 8; 光管尾吹 0.2 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。

GC-MS 分析条件: HP6890/GCT 气质联用仪, HP-5 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度 280 $^{\circ}$ C; 进样量 0.1 μ L, 分流比 50:1; 载气 He, 流速 1 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 起始温度 150 $^{\circ}$ C, 保留 2 min, 6 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升到 180 $^{\circ}$ C, 保留 3 min; 再以 20 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}$ C, 保持 20 min, GC 连接杆温度 250 $^{\circ}$ C, 电离电压 70 eV, 电离方式 EI $^{+}$, 离子源温度 220 $^{\circ}$ C。

2 结果和讨论

2.1 GC-FTIR 分析结果

对于本文研究的反应混合物, HP-5 和 PEG 柱子都可以有效分离。尽管极性的 PEG 柱分离效率更好一些, 但是, 考虑到气-红联用仪器所附带的毛细管柱为 HP-5, 本文重点讨论 HP-5 毛细管柱。图 1 是气相色谱分离条件经过优化后, 分析对羟基联苯加氢反应混合物所得到的谱图, 从图中看该混合物中除了溶剂 1 和未反应完的原料 7 外, 至少含有五种组分。

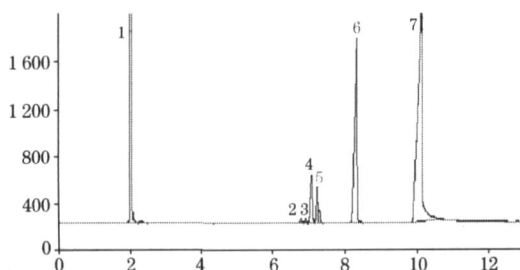


Fig 1 GC Spectrum of the Reaction Mixture

样品经过气相色谱分离后用红外光谱测定, 经过积分得到各组分的红外谱图如图 2 所示, 由于 2, 3, 4, 5 组分含量较少, 信号较弱, 且保留时间十分接近, 样品从色谱柱流出

后, 经由液氮冷却到样品片上, 红外光谱扫描最后得到是它们混合的红外谱图。

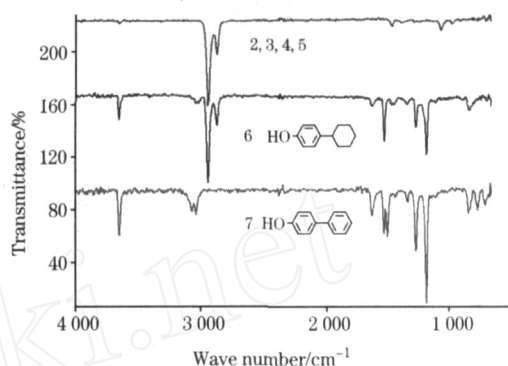


Fig 2 IR Spectrum of the Reaction Mixture

GC-FTIR 中组分 6 的红外谱图表明, 3 700 ~ 3 600 cm^{-1} 区域的吸收峰为 OH 伸缩振动, 2 920 ~ 2 850 cm^{-1} 区域的吸收峰为 CH_2 基团上的 C—H 伸缩振动, 吸收峰 1 600 和 1 500 cm^{-1} 为芳环的 C=C 骨架伸缩振动, 吸收峰 1 250 和 1 200 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动, 860 ~ 800 cm^{-1} 区域的吸收峰为 2 个氢相邻苯环 C—H 的面外变形振动, 出现了单个吸收峰, 是苯环对位取代特征吸收峰。对比两个中间产物 *p*-CP 和 *p*-PC 的结构, 他们的红外谱图最大的区别就是由于苯环取代位置不同而带来的 650 ~ 900 cm^{-1} 吸收峰的不同, 前者是单峰, 后者是双峰, 因此组分 6 不是 *p*-PC^[10]。通过库检索进一步分析组分 6, 其红外谱图和谱图库中的 *p*-CP 的标准红外谱图比完全相同 (见图 3), 分析结果证明组分 6 是目标产物对环己基苯酚, 组分 2, 3, 4, 5 为副产物。由于受 GC-FTIR 灵敏度限制, 组分 2, 3, 4, 5 几个副产物的红外光谱相近, 红外谱图上都有 OH 和 CH_2 的伸缩振动, 但无法确定加氢的位置和产物的苯环取代特征。通过反应过程分析这些副产物可能为 *p*-PC 和 *p*-CC 的同分异构体。借助于 GC-MS 的辅助分析已经确定组分 5 为副产物 *p*-PC; 通过对组分 7 的红外谱图的分析, 以及采用原料的纯品验证, 证明该峰为原料 *p*-PP。

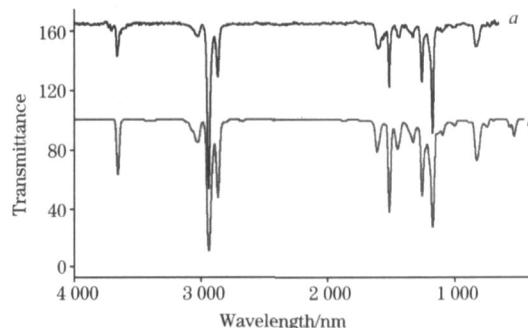


Fig 3 Comparison between IR Spectra of Component 6 and Standard Spectrum of *p*-CP (WLN Code: L6TJ AR DQ)

a: IR spectrum of component 6;

b: standard spectrum of *p*-CP

2.2 高分辨 GC-MS 分析结果

对加氢反应的混合物进行高分辨 GC-MS 联用分析, 结果表明组分 2, 3, 4 这三种组分的质谱图十分相似(见图 4), 分子离子可能为 m/z 182, 碎片离子 m/z 164 可能为脱水峰(M-18), 因此组分 2, 3, 4 可能为完全加氢产物对环己基环己醇的同分异构体; 组分 5 的质谱图(见图 5)中分子离子峰 m/z 为 176, 可能为 p -CP 和 p -PC 中的一种, 但从 GC-FTIR 分析的结果看, 组分 6 已证明为主产物 p -CP, 故 5 组分为另一反应中间产物对苯基环己醇 p -PC; 组分 6 的 GC-MS 获得的质谱图见图 6, 其分子离子峰 m/z 176 和 p -CP 的相对分子量完全一致, 进一步验证了 GC-FTIR 得出的推断。

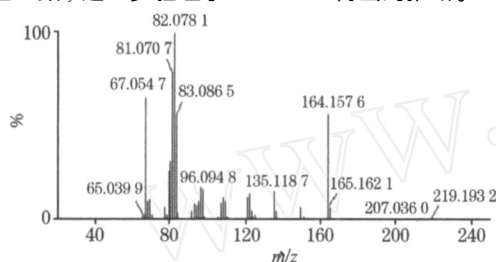


Fig. 4 MS Spectrum of Component 2, 3, 4

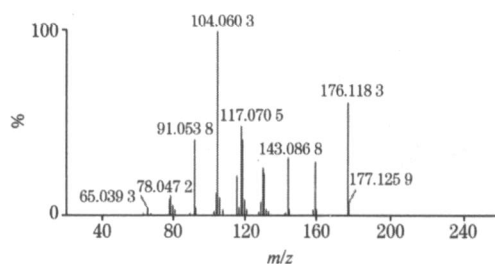


Fig. 5 MS Spectrum of Component 5

从上面气-红和气-质联用的分析结果看, 对羟基联苯液相加氢的反应产物为环己基环己醇的同分异构体, 对苯基环己醇 p -PC 和目标产物对环己基苯酚 p -CP, 定量分析结果表明目标产物对环己基苯酚的选择性最好。可以通过继续优化催化反应条件来研究该反应的规律, 从而进一步提高对环己

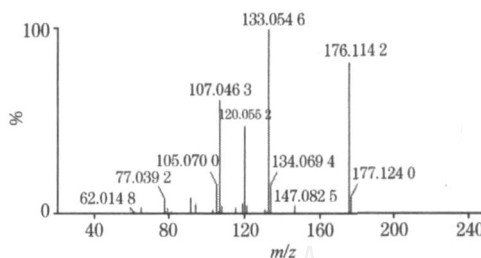


Fig. 6 MS Spectrum of Component 6

基苯酚 p -CP 的选择性。为了进一步验证 GC-FTIR 和 GC-MS 所得分析结果, 我们采用碱提取的方法将反应产物进行分离纯化, 得到了主产物组分 6 的纯品, 熔点测定结果为 133.3 ~ 133.5, 和文献参考值 133 十分接近。HNMR 测定表明, 其结构和对环己基苯酚的结构完全吻合。其他副产物的分离需要复杂的精馏技术, 本文在此不作进一步的讨论。因此, 通过采用 GC-FTIR 对目标产物对环己基苯酚 p -CP 进行结构鉴定, 再用高分辨 GC-MS 分析进行辅助鉴定, 克服了 GC-MS 不具备区别结构异构体的缺点, 从而大大提高了分析复杂反应体系的分析效率和准确性。

3 结 论

本文利用 GC-FTIR 研究了对羟基联苯催化加氢反应产物组成。利用气-红联用得到的红外谱图, 确定了产物各组分结构, 初步推断出反应的主要产物是对环己基苯酚, 结合高分辨 GC-MS 气质联用的质谱图分析进行辅助验证, 最终定出了对羟基联苯的加氢产物主要为目标产物对环己基苯酚 p -CP, 同时还产生副产物对环己基环己醇的同分异构体和对苯基环己醇 p -PC。

GC-FTIR 联用技术的应用, 很大程度上提高了存在多种同分异构体和组成复杂的反应体系的分析效率, 对于分离、定性混合的未知物, 具有广泛的适用性, 尤其适用于类似上述具有官能团特征的混合物的分析。这对于研究反应历程有较高的理论意义和实用价值。

参 考 文 献

- [1] Patent GB. 1 068 264, 1967.
- [2] Herbert E Ungnade, Douglas A McLaren. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66: 118.
- [3] Musser D M, Adkins H. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60: 664.
- [4] Liu G B, Tsukinoki T, Kanda T, et al. Tetrahedron Lett., 1998, 39: 5991.
- [5] Rylander P N, Steel D R, Patent U S. 33807048, 1967.
- [6] WU Jun, HONG Qing, CHEN Yi-nan, et al(武 俊, 洪 青, 陈一楠, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 716.
- [7] CHEN Rui-ping, YU Jun-qiang, ZHENG Yu, et al(陈瑞平, 于军强, 郑 瑜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 219.
- [8] LIU Shi-lei, XU Da-nian(刘石磊, 许大年). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2005, (4): 47.
- [9] SANG Wen-qiang, LI Jun, LIN Ping(桑文强, 李 军, 林 平). Flavour Fragrance Cosmetics(香料香精化妆品), 2003, (2): 7.
- [10] ZHANG Hua, PENG Qin-ji, LI Ya-ming, et al(张 华, 彭勤纪, 李亚明, 等). Modern Organic Spectral Analysis(现代有机波谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 250.

GC-FTIR Analysis of Structural Isomers from Hydrogenation Products of *p*-Phenylphenol

XIN Jun-na, XU Qiang, ZHANG Hua, YANG Xi-chuan, LÜ Lian-hai *

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China

Abstract The hydrogenation of *p*-phenylphenol is a consecutive and parallel complex reaction. Owing to the difference in the hydrogenation ability of the two benzene rings in *p*-phenylphenol, the hydrogenation products contained several structural isomers, which can not be identified by normal analytical method. However, the reaction mixture was effectively separated and identified by GC-FTIR technique. According to the characteristic wave numbers of benzene ring substituted at different positions, the main product was confirmed to be *p*-cyclohexylphenol, and the two typical by-products were *p*-phenylcyclohexanol and *p*-cyclohexylcyclohexanol, respectively. Each product has several stereo-isomers. GC-MS, melting point measurement and NMR proved the accuracy of GC-FTIR results, indicating that GC-IR is an useful and rapid method for analyzing structural isomers of organic compounds.

Keywords GC-FTIR; *p*-phenylphenol; GC-MS; *p*-cyclohexylphenol

(Received Dec. 19, 2006; accepted Mar. 22, 2007)

* Corresponding author