

金属有机骨架材料催化苯酚羟基化反应产物的反相高效液相色谱分析

李 健 董华泽

(合肥师范学院化学化工系, 合肥, 230061)

摘 要 建立了金属有机骨架材料催化苯酚羟基化反应主要产物的反相高效液相色谱(HPLC)分析方法。以甲醇和水(V:V = 40:60)为流动相,通过 ZORBAX Eclipse XDB-C18 色谱柱(150 × 4.6 mm i. d., 25 μm),流速为 1.0 mL/min,柱温为 25 °C,紫外检测波长 277 nm,4.5 min 内可以实现对复杂体系中低含量对苯二酚、苯酚、邻苯二酚和间苯二酚等物质的分离测定。

关键词 金属有机骨架材料 反相高效液相色谱 苯酚羟基化 苯二酚

邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚是重要的精细化工产品,在染料、医药、农药、助剂、有机合成等工业生产中有广泛的应用^[1,2]。目前国内外的研究人员都在致力于寻找利用双氧水氧化苯酚合成苯二酚的方法^[3,4],该方法的关键是催化剂的选择。金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)用做催化剂的优点很早就引起了研究者的兴趣,国内外几个课题组已报道了一些出色的研究工作^[5]。MOFs 催化苯酚羟基化反应是异相催化反应,主要产物是邻苯二酚和对苯二酚,还有少量的间苯二酚,但是因为酚类化合物在水溶液中不稳定,使得产物组成较复杂,用气相色谱难以分析。近年来,有报道^[6,7]采用高效液相色谱法分析苯酚羟基化产物。但均存在样品预处理复杂或者分析时间较长等问题。因为苯酚羟基化反应的产物主要是极性较强的酚类化合物,所以本实验选择反相 HPLC 进行分析并达到了快速准确的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

甲醇,色谱纯(进口);对苯二酚、邻苯二酚、苯酚和间苯二酚均为分析纯;实验用水为去离子水;流动相经过滤后使用;安捷伦 1200 液相色谱仪,紫外检测器;四元梯度泵;色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱;KQ-2200B 型超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司);超纯水仪(美国安德鲁公

司);抽滤器(天津市南开区腾达过滤器件厂);0.45 μm 微孔滤膜(上海兴亚净化材料厂)。

1.2 色谱条件

色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱(4.6 mm i. d. × 150mm, 25 μm),流动相:甲醇:水(V:V = 40:60),流速:1.0 mL/min,柱温:25 °C,检测器波长:λ = 277 nm,进样量 20 μL,峰宽(响应时间)0.1 min(2s)。采用保留时间与标准加入增加峰高法定性。根据峰面积,采用外标法定量。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

酚类标准溶液其质量浓度分别为:苯酚 20.00 mg/mL,对苯二酚 10.00 mg/mL,间苯二酚 10.000 mg/mL,邻苯二酚 15.00 mg/mL。取 5.00 mL 混合标样稀释至 50.00 mL。

1.3.2 样品溶液制备

称取苯酚羟基化反应液 1~2 g(精确至 0.2 mg),稀释 10 倍,将稀释后的液体用 0.45 μm 的醋酸纤维素滤膜过滤,除去其中的催化剂和部分相对分子质量较高的副产物,取 20 μL 进行分析。

1.3.3 液相色谱定性及定量方法

根据标样和样品的色谱图及其峰面积分别在色谱工作站求得各组分的质量分数。计算方法为: $X_i = A_i M_s P_i / (A_s M)$ 。式中 A_i , A_s 分别为样品溶液和标准溶液中 i 组分的峰面积; M , M_s 分别为样品称样量和标准溶液中 i 组分的称样量/g; P_i 为 i 组分

基金项目:安徽省高校省级优秀青年人才基金项目(2011SQRL128)。

作者简介:李健,男,1979 年出生,实验师,研究方向为无机纳米材料的合成和催化性能。E-mail: lijian2002@sina.com。

标准品的质量分数; X_i 为样品中 i 组分的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 分离条件选择与优化

紫外检测器波长选择: 设置扫描范围从 200~310 nm, 进行样品扫描, 输出速度为 2nm/s, 邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚和苯酚混合样的最大吸收波长 $K_{\max}$ 为 277nm。流动相选择从 100% 甲醇开始, 依次递减 5%, 进行甲醇和水的梯度洗脱分析, 发现甲醇: 水 = 40:60 时, 苯酚、对苯二酚、邻苯二酚出峰面积最大。综合考虑保留时间、出峰面积二者因素, 选择甲醇含量 40%。流速选择在不同的流速为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mL/min 进行分析, 发现流速越快, 产物出峰面积越小, 保留时间越短, 为达到各组分基线分离和尽快出峰的目的, 取 1.0 mL/min 流量做正式实验。在文献^[8,9]中采用 ODS 柱进行分析苯酚羟基化产物, 易产生峰拖尾现象, 需要在甲醇和水流动相中加入少量的乙酸来抑制酚羟基的解离, 提高峰的对称性。本文选用 XDB-C18 柱进行分离, 峰型对称良好, 峰拖尾现象不明显, 简化了流动相的操作。

根据反相高效液相色谱基本理论, 酚类化合物极性越大, 保留时间越短, 实验结果测得的出峰先后顺序是对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚和苯酚(见图 1), 和理论分析相符合。

2.2 样品的定量分析

2.2.1 线性响应范围

称取一定量的对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚和

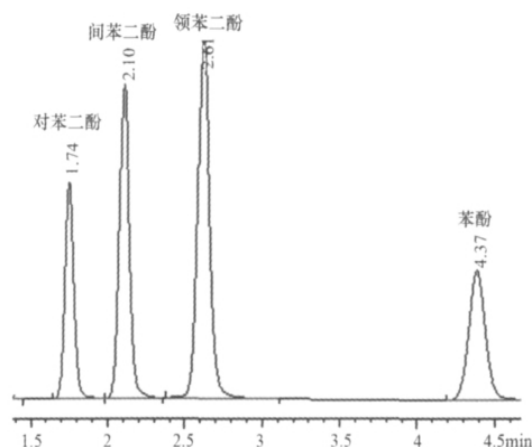


图 1 酚类标准样品的 HPLC 谱图

苯酚, 用甲醇作溶剂配制混合标样, 并稀释成不同浓度, 分别用吸收值, 峰高, 峰面积进行回归分析, 相关系数均大于 0.9999, 线性关系良好, 满足痕量分析要求。

2.2.2 精密度和准确度

分别配制浓度为 1.0、5.0、10.0 mg/mL 的苯酚、对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚等化合物的单组分标准溶液, 测定其浓度, 计算回收率。分别重复测定 8 次, 计算精密度, 相对标准偏差 RSD。从表 1 可以看出, 该方法的精密度和准确度均可满足定量分析的要求。表 2 是不同时间实际样品的分析结果, 说明在催化反应结束后, 溶液中依然存在缓慢的氧化过程, 导致苯酚的含量降低, 苯二酚的含量增加。

表 1 测定酚类化合物的方法精密度和准确度分析

(n=8)

样品	对苯二酚			间苯二酚			邻苯二酚			苯酚		
浓度 (mg/mL)	1.0	5.0	10.0	1.0	5.0	10.0	1.0	5.0	10.0	1.0	5.0	10.0
平均值	1.02	4.90	9.92	1.03	4.96	9.87	1.04	4.92	9.94	1.03	4.96	9.86
回收率 (%)	102	98.0	99.2	103	99.2	98.7	104	98.4	99.4	103	99.2	98.6
RSD (%)	6.0	2.5	1.3	6.2	2.9	1.0	5.5	2.7	1.4	5.8	2.9	1.2
标准偏差	0.057	0.16	0.12	0.066	0.15	0.14	0.065	0.17	0.15	0.060	0.18	0.14

表 2 样品分析各组分不同时间测定结果

(mg/mL)				
时间(h)	对苯二酚	间苯二酚	邻苯二酚	苯酚
反应后	2.2	0.3	3.9	8.4
24	2.2	0.3	4.0	7.2
48	2.4	0.3	4.2	7.0
72	2.6	0.4	4.5	6.3

3 结 论

MOFs 催化苯酚羟基化制备苯二酚的反应可以在较低的反应温度下进行,反应体系较稳定,因此用本文建立的分析方法可以快速准确的对 MOFs 催化苯酚羟基化反应产物中的苯酚、间苯二酚、邻苯二酚和对苯二酚进行分析检测。

参考文献

[1] Costantini M, Laucher D. Process for hydroxylating phenols and phenol ethers E: 432006, 1993.09.14.

[2] Umemura S, Takamitsu N, Hamamoto T, et al. Process for preparing dihydric phenol derivatives. US: 4078006, 1978.03.7.
[3] Costantini M, Dromard A, Jouffret M. Process for hydroxylating of phenolic compounds. EP: 480800, 1992.04.15.
[4] Taramasso M, Perego C, Notari B. Preparing of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. US: 4410501, 1983.10.13.
[5] Lin Guangqiu, An Jianxie, Li Dezhang. Adv Mater, 2005, 17(6): 689-692
[6] Van der pol A J H P, Verduyn A J, Van Hooff J H C. Applied Catalysis, A:1993, 96(2) : L13- L20.
[7] Costantini M. Piezoelectric unit with a flat supporting surface and elastic holding elements, European Patent, EPO385889, 1990 209205.
[8] 阮国洪. 环境与健康, 2002, 19(1): 64- 67.
[9] 胡玉才. 分析实验室, 2005, 24 (11) : 37- 39.

收稿日期: 2011-01-23

RP-HPLC analysis of hydroxylation products of phenol catalyzed by MOFs. Li Jian, Dong Huaze (Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei Normal College, Hefei, 230601)

A novel method of reversed-phase high performance liquid chromatography was established for the analysis of hydroxylation products of phenol catalyzed by MOFs. A Zorbax Eclipse XDB-C18 column (4.6 mm×150mm, 25μm) was used with methanol-water (40 :60,v/v) as mobile phase. The flow rate was 1.0mL/min, column temperature was 25℃ and UV detection was at 277nm. Phenol and its related compounds, such as hydroquinone, catechol and resorcinol were successfully separated and determined, in 4.5 min.