

酚類在聚醯胺色層分析法中之分離動態 (I)

陳雪芬 徐型堅

摘 要

在聚醯胺色層分析法中，檢討六種酚類在二十四種溶劑中之分離動態，其Rf值變化之傾向是由於酚類分子與移動相之間產生溶媒合作用。當溶劑之 $\gamma \times \delta$ 值愈增，其Rf值亦愈大。以單一溶劑來觀察時，除四、五種外，酚類中氫氧基之數目愈多，Rf值愈低，依次為苯酚(Phenol)，隣苯二酚(Catechol)，間苯二酚(Resorcinol)，對苯二酚(Hydroquinone)，1,2,3- 苯三酚(Pyrogallol)，1,3,5- 苯三酚(Phloroglucinol)。

然而某些溶離能較高之溶劑當展開劑時，酚類Rf值之變化有逆轉之現象，即氫氧基之數目愈多，Rf值愈高。如二甲亞砜(DMSO)，二甲甲醯胺(DMF)，二甲乙醯胺(DMA)，和吡啶(Pyridine)為展開劑時，其Rf值皆很高，且依次為1,3,5- 苯三酚，1,2,3- 苯三酚，對苯二酚，間苯二酚，隣苯二酚，苯酚。

溶劑之 $\gamma \times \delta$ 值在中等程度，即64~96.2之間，如異丙甲基酮(MIBK)、乙腈(Acetonitrile)、乙基乙酯(Ethyl acetate)、乙基甲酯(Ethyl formate)，1,4- 二氧陸圜(1,4-Dioxane)及乙醚(Ethyl ether)，較適合於酚類之分離。

緒 言

自從1960年以來，聚醯胺柱層分析法就用來分離酚類化合物^(1,2,3)，此後廣泛應用於分離許多有機化合物⁽⁴⁾，且利用聚醯胺薄層分析法分離鑑定多種植物驗⁽⁵⁾，有機磷殺蟲劑⁽⁶⁾，及解熱鎮痙劑⁽⁷⁾。苯多酚之薄層分析，使用矽膠薄層做分離外^(8,9)，未有以聚醯胺薄層之例，本篇是以溶劑之特性值做系統性之分離探討。

具有酚基之化合物之薄層分析法，其吸附與溶離的過程是由於聚醯胺薄層之醯胺基(CONH)中之氧原子和酚類化合物中氫氧基中之氫原子之間形成氫鍵結合，此種結合強弱之差，使試料從聚醯胺層被溶離產生快慢之不同，從聚醯胺層溶離是由於溶質和溶劑之間形成氫鍵結合，切斷溶質和聚醯胺層間之氫鍵結合而成^(10,11)。

在1971年，徐氏⁽¹²⁾曾發表雌激素(Estrogens)之聚醯胺層分析並討論到Rf值

和溶劑之特殊性質 γ 值即氫鍵變數 (Hydrogen-bonding parameter) 及 δ 值即溶解度變數 (Solubility parameter) 之關係。且以 γ 值之增加為序，排列作圖檢討，但有些溶劑經換位後才得良好之結果。

本篇之實驗，溶劑之排列是依 $\gamma \times \delta$ 值之大小為序，探討六種酚類在聚醯胺薄層上，以二十四種單一成分之溶劑展開分離之動態所得之結果，作以下報告。

實驗部分

(1) 裝置

長方體薄層色層分析槽：矢沢科學器械工業製 (日本) 100-70 型。

(2) 展開溶劑

列於表 1⁽¹³⁾。

(3) 聚醯胺層析薄片：“Polyamide Layer” (Nylon 6) 15 X 15 cm 誠心堂化學原料行製。

(4) 試料

酚、磷苯二酚、間苯二酚和 1,3,5-苯三酚 (E. Merck G.R.) 對苯二酚和 1,2,3-苯三酚 (和光純藥、試藥級)。

(5) 展開條件

試料溶於甲醇後，點於薄片下方一公分處，乾燥後於長方體之槽中，用不同溶劑展開之。展開高度 5~7 cm。

(6) 呈色檢定

以碘蒸氣使呈黃棕色檢定之。

結果與討論

(1) 酚上氫氧基之數目與 Rf 值之關係。

當二十四種溶劑以 γ 值和 δ 值之乘積大小為序 (表 1) 排列作圖時，苯酚，磷苯二酚，1,2,3-苯三酚，這三種酚類之 Rf 值與 $\gamma \times \delta$ 值成正比之關係 (如圖 1)。酚類在聚醯胺層上產生氫鍵之力量比溶劑和酚所生之氫鍵力大時，Rf 值皆低，小時 Rf 值變大。當酚類

表 1 溶劑系統及其特性值⁽¹³⁾

No. of solvent system	Name	Hydrogen bonding parameter (γ)	Solubility parameter (δ)	Remark $\gamma \times \delta$
1	n-Hexane	0	7.3	0
2	Cyclohexane	0	8.2	0
3	Carbon tetrachloride	0	8.6	0
4	Benzene	0	9.2	0
5	Chloroform	1.5	9.3	13.95
6	Methylene chloride	1.5	9.7	14.55
7	Ethylene dichloride	1.5	9.8	14.7
8	Nitrobenzene	2.8	10.1	28.1
9	Toluene	4.5	8.9	40.05
10	Methyl isobutyl ketone	7.7	8.4	64.68
11	Acetonitrile	6.3	11.9	74.97
12	Ethyl acetate	8.4	9.1	76.44
13	Ethyl formate	8.4	9.4	78.96
14	1,4-Dioxane	9.7	9.9	96.03
15	Diethyl ether	13.0	7.4	96.2
16	Aceton	9.7	10.0	97.0
17	Dimethyl sulfoxide	7.7	12.9	99.33
18	N,N-Dimethyl acetamide	10.8	12.3	132.84
19	N,N-Dimethyl formamide	11.7	12.1	141.57
20	Pyridine	18.1	10.7	193.67
21	Octyl alcohol	18.7	10.3	192.61
22	n-Butyl alcohol	18.7	11.4	213.18
23	Ethyl alcohol	18.7	12.7	237.49
24	Methyl alcohol	18.7	14.5	271.15

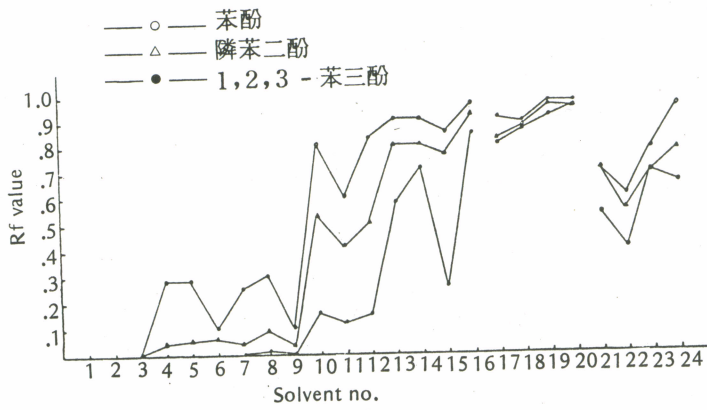


圖 1

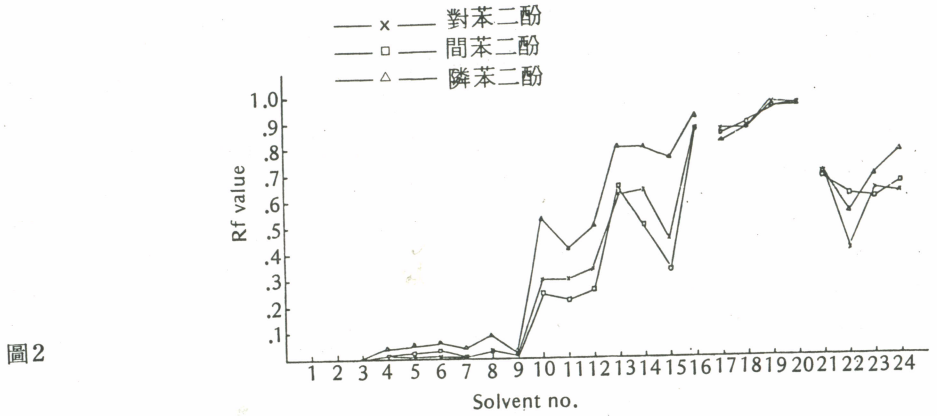


圖 2

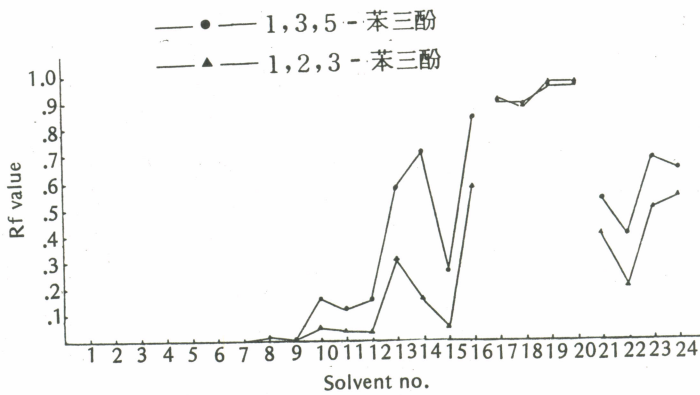


圖 3

在聚醯胺上由溶劑展開時，酚上含氫氧基愈多，則 Rf 值愈小，這表示氫氧基多時，對聚醯胺之附着力強而溶劑對它的解著力變小，但溶劑之 $\gamma \times \delta$ 值愈大則解著力隨著變大，使 Rf 值變大。然而有些溶解度變數較高之溶劑，如二甲亞砒，二甲甲醯胺，二甲乙醯胺，因各具 $>S=O$ 及 $-C-N$ 基，能和酚類產生很強的氫鍵結合，就像聚醯胺和酚類形成之氫鍵結合一樣，所以酚類之氫氧基愈多，和這三種溶劑形成之氫鍵結合愈強，結果氫氧基愈多之酚類愈容易被移動而使 Rf 值愈高。吡啶與酚產生酸鹼中和，形成四級胺鹽，隨溶劑移動容易，使得氫氧基愈多者 Rf 值愈大。

醇類雖具有較大之 $\gamma \times \delta$ 值，根據前述之理由，應該有較大之 Rf 值，但是結果却未顯出，反而有不規則現象，因此應另外檢討。

(2) 苯二酚之氫氧位置之影響。

苯環有兩個氫氧基時，由於位置之不同，顯示不同之 Rf 值，當溶劑之 γ 值為零時，不論 δ 值之大小，Rf 值為零或極低。當 $\gamma \times \delta$ 值在 64 ~ 96.2 時之六種溶劑，最適合分離此三種異構物(圖 2)，此時三種異構物之 Rf 值，其大小次序為鄰位 > 對位 > 間位。

Achrem⁽¹⁰⁾ 曾指出在苯酚之間位及對位導入第二個氫氧基時，會增加對聚醯胺層之親和性，但於鄰位導入氫氧基時反而減小，可是沒有提到間位和對位之 Rf 值何者為大。由本實驗結果可得 Rf 值之大小，依次為鄰位 > 對位 > 間位，即表示苯二酚對聚醯胺之親和性依次為間位 > 對位 > 鄰位。這應該是相鄰兩個氫氧基於分子內相當靠近而形成氫鍵結合，所以對聚醯胺之氫鍵結合減弱，而有較大之 Rf 值。相對之兩個氫氧基可能產生共軛性，所以和聚醯胺之親和性應大於鄰位之苯二酚。間位之兩個氫氧基相離遠，不易產生分子內氫鍵結合又無共軛系統，所以兩個氫氧基皆可與聚醯胺形成氫鍵結合而顯示其高度親和性，使 Rf 值

為最小。

(3) 苯三酚之氫氧基位置之影響。

第三圖是檢討酚上有三個氫氧基時，1,2,3-苯三酚之 Rf 值比 1,3,5-苯三酚之 Rf 值大，當溶劑之 $\gamma \times \delta$ 值在 64 ~ 96.2 之間時，也可以將這兩種異構物分離。由上節討論苯二酚之鄰位與間位之關係，可知 1,2,3-苯三酚之氫氧基相隣時，非常容易產生分子內氫鍵結合，而 1,3,5-苯三酚之氫氧基皆為相間著，非常容易產生分子間氫鍵結合，所以 1,2,3-苯三酚對聚醯胺之親和性小於 1,3,5-苯三酚而得較大之 Rf 值。

結 論

(1) 溶劑之氫鍵變數 (γ) 和溶解度變數 (δ) 乘積之應用。溶劑 γ 值和 δ 值應用在聚醯胺色層分析上曾採用立體圖作解釋⁽¹²⁾。由本實驗歸納結果，可用溶劑的氫鍵變數和溶解度變數之乘積，依大小次序排列作圖，可得良好的變化圖形，該圖形比立體圖形簡單，易於發現適當之分離溶劑。乘積值約與 Rf 值成正比關係，其中由極性等其他特性，使這二十四種溶劑大約可分成三部份，乘積值大於 99 之 DMSO 或醇類則不與前者成規則性關係，應另外探討。

(2) 苯酚之氫氧基和聚醯胺之親和性。

溶劑之氫鍵變數和溶解度變數之乘積在 64 ~ 96.2 之間時，最適合於分離這六種酚類，且對聚醯胺之親和力，在氫氧基之數目愈多則愈大，多氫氧基之各種異構物則相隣時比相間時為小。

雖然現在已有很多利用 HPLC 做酚類之分析報告，但在定性上不如 P.C. 及 T.L.C. 之簡易方便，且以單一固定相試用多種之溶劑為移動相，來選擇適當之移動相⁽¹⁴⁾。本研究以溶劑之特有值 $\gamma \times \delta$ 來討論 Rf 值，找出選擇溶劑之條件，這有助於使用 HPLC 前之選擇移動相之參考。

誌 謝

本實驗結果承蒙郭坤士博士之懇切指導，得以完成，於此謹致謝忱。

參考文獻

1. CARELLI V, LIQUORI AM, MELE A: Sorption chromatography of polar substances on polyamides. *Nature* 176; 70-71, 1955.
2. GRASSMANN W, HORMANN H, HARTL A: Separation of phenols on polyamide column chromatography. *Makromol, Chem* 21; 37-39, 1956.
3. NIRANJAN BABU Y, KRISHNAMURTY, et al.: A modified method for the estimation of tannins & nontannin polyphenols using polyamide. *Leather Science* 27; 371-377, 1980.
4. WANG KT, WEINSTAIN BORIS: Thin Layer Chromatography on polyamide layers - A Review -, Edited by Niederwiser & G. Pataki, *Progress in Thin Layer Chromatography & Related Method*, Vol. III, 176, 1972.
5. HSIU HC, HUANG JT, SHIH TB, et al.: Polyamide layer chromatography of alkaloids. *J of Chinese Chem Society* 14; 161-165, 1967.
6. HUANG JT, HSIU HC, SHIH TB, et al.: Polyamide layer chromatography of organophosphorous pesticides. *J of Pharm Sciences* 57; 1620-1621, 1968.
7. HSIU HC, SHIH TB, WANG KT: Polyamide layer chromatography of some antipyretics. *J of Chromatog* 41; 489-491, 1969.
8. THIELEMANN HORST: Thin layer chromatographic separation & identification of polyphenols with silver nitrate-impregnated silica gel G layers. *Z Chem* 12(6); 223-225, 1972.
9. THIELEMANN HORST: Thin layer chromatographic identification of polyphenols. *Pharmazie* 36(5); 387-389, 1981.
10. STAHL E: *Thin Layer Chromatograph*, New York, Springer - Verlag, 2nd ed., p. 42, 1969.
11. BARKS LS, GRAHAM RJT: Studies in the relationship between molecular structure & chromatographic behaviour. *J Chromatog* 27; 109-115, 1967.
12. HSIU HC: Migration rates of estrogens & elution capacity of solvents on polyamide T. L. C. *Japan Analyst*, 20; 1026-1031, 1971.
13. CROWLEY JD, TEAGUE GS JR.: A three-dimensional Approach to solubility. *J. of Paint Technology* 38; 269-271, 1966.
14. NAGELS L: Study of Paper & TLC of phenolic substances. *J of Chromatog* 209; 377-384, 1981.

Chromatographic Behavior of Phenols on Thin Layer Chromatography (1)

HSUE-FEN CHEN and HSING-CHIEN HSIU

ABSTRACT

By comparing the behavior of six phenols when chromatographed on a polyamide layer, it was shown that the direction on Rf value changes are related to the site of solvation of the phenolic molecule by the mobile phase. The Rf values of phenols depended on the product of hydrogen-bonding parameter (γ value) and the solubility parameter (δ value) of solvents. The Rf values became greater with increasing the product values in solvent systems. The more hydroxyl groups of phenols, the lower the Rf value is obtained. Some high elution capacity solvents such as dimethyl sulfoxide and dimethyl formamide has the reverse Rf value, the more hydroxyl groups of phenols, the higher the Rf value is obtained.

The phenols were separated by solvents when the product ($\gamma \times \delta$) of the value is between 64-96.2, such as methyl isobutyl ketone, acetonitrile, ethyl acetate, ethyl formate, 1,4-dioxane and ethyl ether.

School of Pharmacy, Taipei Medical College.

Received for Publication: December 15, 1986.