

УДК: 547.56:543.632.532:546.131:543.51:543.544.32

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ бис-ФЕНОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

А.О. Разгоняев, А.И. Уколов, И.Г. Зенкевич

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, С-Петербург, Университетский пр. 26
izenkevich@mail15.com

Поступила в редакцию 10 мая 2012 г.

В составе продуктов алкилирования фенола алифатическими спиртами в присутствии хлорида алюминия помимо ожидаемых алкилфенолов и алкилфениловых эфиров обнаружены геминальные бис(гидроксифенил)алканы, являющиеся структурными аналогами широко применяемых в промышленности бисфенолов А и F, эндокринная токсичность которых известна. Для установления структуры таких продуктов использованы масс-спектрометрические данные в сочетании с аддитивными оценками газохроматографических индексов удерживания.

Ключевые слова: фенол, алканола, алкилирование, бис-фенольные продукты, масс-спектры, индексы удерживания, установление структуры.

Разгоняев Антон Олегович – студент химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Тема дипломной работы: хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов алкилирования фенолов.

Соавтор одной публикации.

Уколов Антон Игоревич – к.х.н., научный сотрудник ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека ФМБА России» (Ленинградская обл.). Научные интересы: хромато-масс-спектрометрический анализ следов.

Соавтор десяти публикаций.

Зенкевич Игорь Георгиевич – профессор, д.х.н., зав. лабораторией газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.

Область научных интересов: хроматографические методы анализа, идентификация неизвестных веществ.

Автор/соавтор более 550 публикаций.

Введение

Алкилирование фенолов различными реагентами относится к процессам, широко используемым в промышленности. Мировой масштаб производства только такого продукта, как 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (бисфенол А), применяемого для получения эпоксидных композиций и поликарбонатов, оценивают в 3 миллиона тонн в год [1]. Годовая потребность в таких веществах как нонилфенолы составляет около 18-20 тысяч тонн [2] и т.д. Многие соединения класса алкилфенолов (особенно высшие гомологи) отличаются заметной эндокринной токсичностью [3]. Стабильность подобных экотоксикантов достаточно высока, а меры по сокращению их производства недостаточно эффективны. По этим причинам контроль содержания таких фенольных соединений в различных объектах окружающей среды относят к приоритетным аналитическим задачам.

Их решение средствами хромато-масс-спектрометрического анализа (инструментальное

обеспечение) невозможно без использования соответствующего информационного обеспечения. Иными словами, масс-спектры и особенно хроматографические индексы удерживания (ИУ) аналитов на стандартных неподвижных фазах должны быть известны. Однако соблюдение этого условия для многих промышленно значимых производных фенолов осложняется следующими факторами:

1. Значительная часть реакций синтеза соединений рассматриваемого класса относится к региоселективным процессам. Это означает, что их продукты представляют собой многокомпонентные смеси изомеров или конгенов, выделение индивидуальных веществ из которых может оказаться невозможным;

2. Каждый из таких продуктов может быть охарактеризован масс-спектром и значением ИУ, но без их выделения в виде индивидуальных веществ доказательство их структуры, как правило, невозможно. Следовательно, полученные массивы хромато-масс-спектрометрических данных ока-

зываются, фактически, бесполезными в качестве справочной информации, что соответствует невозможности идентификации продуктов подобных региононеселективных реакций.

Подобную ситуацию можно разрешить только разработкой методов хромато-масс-спектрометрической идентификации продуктов таких реакций без их выделения из реакционных смесей. Поскольку незначительные различия в масс-спектрах структурных изомеров часто недостаточно информативны, основным условием успешного решения подобных задач становится сравнение экспериментальных значений ИУ компонентов смесей с их теоретически вычисленными значениями. Подобный прием для идентификации 211 структурных изомеров 4-нонилфенолов впервые был использован в работе [4].

В ходе анализа продуктов алкилирования фенолов алифатическими спиртами в присутствии хлорида алюминия [5] было обнаружено присутствие среди них минорных *бис*-фенольных компонентов, структурно родственных используемым в промышленности бисфенолам А и F (4,4'-метилден-*бис*-фенол). Целью настоящей работы является установление структуры таких продуктов на основании совместного рассмотрения их масс-спектров и хроматографических индексов удерживания.

Экспериментальная часть

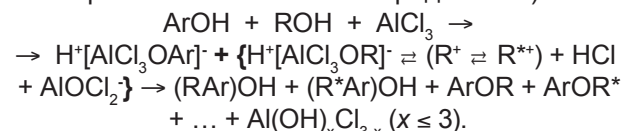
Алкилирование фенола алифатическими спиртами проводили в соответствии с общими рекомендациями [6]. В одностороннюю круглодонную колбу на 100 см³, снабженную обратным холодильником, помещали 0.03 моль безводного AlCl₃ (4 г) и добавляли 0.02 моль фенола (1.9 г), растворенного в 0.06 моль соответствующего бутилового спирта (4.5 г). Смесь нагревали на масляной бане в течение 3 ч (в случае изобутанола и *н*-бутанола) или 1 ч (в случае *трет*-бутанола и *втор*-бутанола). Реакционные смеси последовательно промывали водой, 1 н раствором соляной кислоты, экстрагировали хлороформом и анализировали полученные экстракты.

Анализ реакционных смесей проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 5000 с квадрупольным масс-анализатором, режим ионизации – электронный удар (70 эВ) с использованием колонки HP-5 MS длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки фазы – 0,25 мкм. Использовали режим программирования температуры от 80 до 280 °С со скоростью 4 °/мин, время начала регистрации (отсечение растворителя) – 11 мин, температура испарителя – 260 °С, температура интерфейса – 280 °С. Объемная скорость газа-носителя (гелий) – 1.2 мл/мин. Для дозирования проб использовали микрошприц Hamilton (10 мкл), объем проб – 1.0 мкл. Регистрацию масс-спектров проводили в режиме сканирования

в диапазоне $m/z = 39-700$. Для измерения времен удерживания и площадей пиков использовали пакет программ GCMS Solution. Оценку относительных количеств компонентов проводили по площадям хроматографических пиков методом внутренней нормализации. Для определения индексов удерживания параллельно с образцами анализировали смесь реперных *n*-алканов (Supelco).

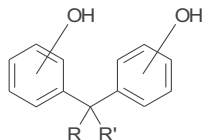
Результаты и их обсуждение

Алкилирование фенолов (**ArOH**) различными реагентами, в том числе алифатическими спиртами ROH, в присутствии кислот Льюиса в качестве катализаторов в условиях реакции Фриделя-Крафтса достаточно давно и подробно охарактеризовано «классическими» синтетическими параметрами, прежде всего препаративными выходами продуктов [6, 7]. Теоретическое же осмысление процесса представляет интерес до настоящего времени [8]. Считается, что алкилирование в присутствии AlCl₃ протекает в относительно «мягких» условиях и не сопровождается заметной изомеризацией алкильных радикалов R. Продукты реакции включают *моно*- и *бис*-алкилфенолы, алкилфениловые эфиры, алкиловые эфиры алкилфенолов и др. [5-7]. Все эти классы соединений представлены несколькими изомерами за счет перегруппировок алкильных радикалов R на стадии промежуточного образования карбениевых ионов, что усложняет задачу идентификации компонентов реакционных смесей [5]. Особенностью AlCl₃ как катализатора алкилирования является необходимость использования его мольного избытка по отношению как к ArOH, так и ROH, что обусловлено образованием комплексов вида H⁺[AlCl₃OAr]⁻ (могут быть выделены) и H⁺[AlCl₃OR]⁻ (символ R* на схеме соответствует изомеризованным алкильным радикалам):



В соответствии с этой схемой, алкилирование фенола изомерными бутиловыми спиртами приводит к изомерным продуктам с молекулярными массами 150 а.е.м. (бутилфенолы и бутилфениловые эфиры), 206 [дибутилфенолы и бутил(бутилфениловые) эфиры] и другим, детали идентификации которых рассмотрены в работе [5]. Если же R = *н*-C₄H₉ (I), *изо*-C₄H₉ (II) и *втор*-C₄H₉ (III), то дополнительно присутствуют компоненты с M = 242, количества которых составляют около 1-3 % от суммарного количества продуктов. В случае R = *трет*-C₄H₉ (IV) продукты с такими молекулярными массами не обнаружены. На рис. 1 приведен фрагмент хроматограммы, содержащий сигналы трех продуктов алкилирования фенола 1-бутанолом с M = 242 и $(m/z)^{100} = 199$, на рис 2 – аналогичный фрагмент хроматограммы продуктов алкилирования фенола изобутанолом, а на рис. 3 – 2-бутанолом

с $(m/z)^{100} = 213$. Масс-спектры таких компонентов отсутствуют в базе [9], но в результате интерпретации массовых чисел максимальных сигналов [$m/z = 199$ (I и II), $m/z = 213$ (III)] на основании общих закономерностей фрагментации можно допустить, что они соответствуют «димерным» продуктам алкилирования фенолов (I-III) следующей общей структуры:



R = C₃H₇, R' = H (I), R = CH(CH₃)₂, R' = H (II),
R = C₂H₅, R' = CH₃ (III).

Заметная асимметрия хроматографических пиков на рис. 1-3 типична для соединений, содержащих два активных атома водорода в молекуле. Как правило, подобная асимметрия несколько снижает межлабораторную воспроизводимость хроматографических индексов удерживания.

Следующая стадия интерпретации данных состоит в переходе от уровня предположения структур рассматриваемых продуктов алкилирования фенола на основании масс-спектров к уровню их доказательства с использованием хроматографических параметров удерживания.

Соединения (I-III) аналогичны по структуре известным бисфенолам А и F. Однако аналитические данные известны лишь для единичных представителей этой группы. Так, например, в базе данных [9] представлены масс-спектры только бисфенола А [R = R' = CH₃, M = 228, $(m/z)^{100} = 213$] и трех изомеров (*пара-пара*-, *пара-орто*-, и *орто-орто*-) бисфенола F [R = R' = H, M = 200, $(m/z)^{100} = 107$]. Еще хуже обстоит дело с хроматографическими индексами удерживания на стандартных непо-

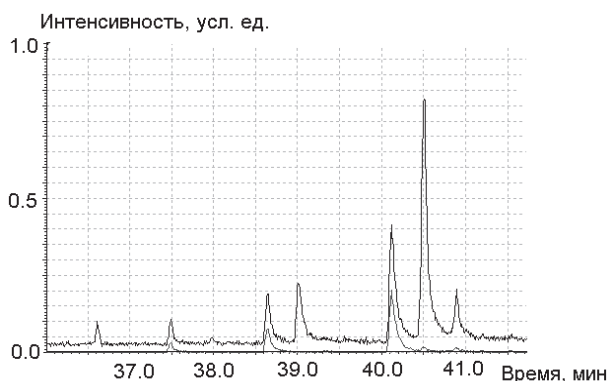


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы продуктов алкилирования фенола изобутиловым спиртом; верхняя линия – сигнал по полному ионному току, нижняя – сигнал в режиме SIM по массовому числу ионов $[M - C_3H_7]^+$ с $m/z = 199$. Пик с временем удерживания 37.5 мин – 1,1-бис(2-гидроксифенил)-2-метилпропан, 38.7 мин – 1-(2-гидроксифенил)-1-(4-гидроксифенил)-2-метилпропан, 40.2 мин – 1,1-бис(4-гидроксифенил)-2-метилпропан

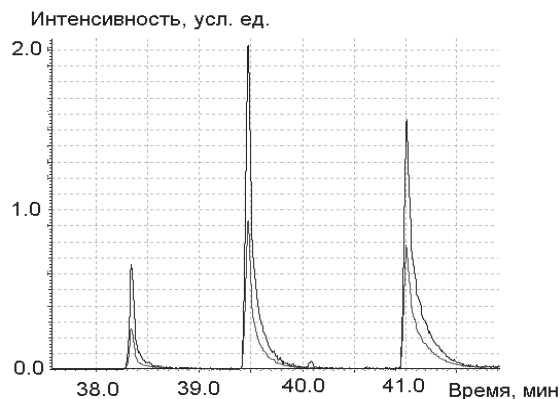


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы продуктов алкилирования фенола 1-бутанолом; верхняя линия – сигнал по полному ионному току, нижняя – сигнал в режиме SIM по массовому числу ионов $[M - C_3H_7]^+$ с $m/z = 199$. Пик с временем удерживания 38.4 мин – 1,1-бис(2-гидроксифенил)бутан, 39.6 мин – 1-(2-гидроксифенил)-1-(4-гидроксифенил)-бутан, 41.1 мин – 1,1-бис(4-гидроксифенил)бутан

лярных неподвижных фазах, экспериментальные значения которых известны только для бисфенола А (2181 [10] и 2185 [11]), 4,4'-этилиден-бис-фенола (R = CH₃, R' = H, M = 214) (2122 [11]) и 4,4'-метилден-бис-фенола (R = R' = H, M = 200) (2065 [11]). В базу данных [9] дополнительно включены оценки ИУ изомерных метилден-бис-фенолов F, вычисленные по аддитивной схеме [12], использовать которые для целей идентификации практически нельзя, так как они одинаковы (1908, не согласуется с экспериментальной величиной) для всех трех *орто-пара*-изомеров бисфенола F, а их доверительные интервалы чрезмерно велики, ± 70 ($\alpha = 50\%$) и ± 300 ($\alpha = 95\%$).

Экспериментальные значения ИУ продуктов алкилирования фенола изомерными бутиловыми

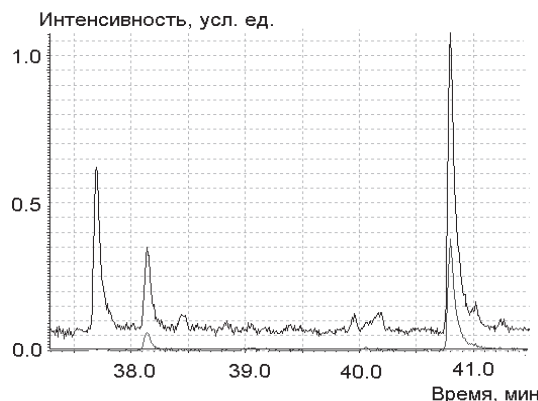


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы продуктов алкилирования фенола 2-бутанолом; верхняя линия – сигнал по полному ионному току, нижняя – сигнал в режиме SIM по массовому числу ионов $[M - C_2H_5]^+$ с $m/z = 213$. Пик с временем удерживания 38.1 мин – 2,2-бис(2-гидроксифенил)бутан, 40.8 мин – 2,2-бис(4-гидроксифенил)бутан

Таблица 1

Индексы удерживания бис-фенольных продуктов алкилирования фенола изомерными бутиловыми спиртами (I-III)

R = C ₃ H ₇ , R' = H (I)		R = CH(CH ₃) ₂ , R' = H (II)		R = C ₂ H ₅ , R' = CH ₃ (III)	
RI	RI _{макс} - RI	RI	RI _{макс} - RI	RI	RI _{макс} - RI
а) 2137 ± 2	146	а) 2107 ± 2	142	а) 2142 ± 2	145
б) 2197 ± 2	86	б) 2168 ± 2	81	-	-
в) 2283 ± 2	-	в) 2249 ± 2	-	в) 2287 ± 2	-

спиртами (I-III), хроматограммы которых представлены на рис. 1-3, приведены в табл. 1.

При этом для каждого набора продуктов разности индексов удерживания (RI_{макс} - RI) практически постоянны, что позволяет предположить однотипность вариаций структуры изомеров в каждом случае.

Даже ограниченный набор справочных значений ИУ бисфенолов позволяет оценить ИУ изомеров (I-III) с гидроксильными группами в положениях 4, и 4'. Для этих целей применим вариант аддитивных схем, основанный на аналогии методов расчета со схемами гипотетической «сборки» молекулярных структур характеризуемых соединений из более простых аналогов. Если ABCD = ABC + BCD - BC, то RI(ABCD) = RI(ABC) + RI(BCD) - RI(BC). Такой способ исключает необходимость предварительного расчета инкрементов и позволяет оптимизировать выбор исходных структур по критерию их наилучшего соответствия характеризуемым. Он предполагает доступность справочных значений ИУ выбранных предшественников, причем следует избегать многостадийных схем «сборки», так как это приводит к снижению надежности получаемых оценок.

Эффективность такого алгоритма оценки ИУ была показана на примерах идентификации 839 конгенов полихлорированных гидроксифенилов [13], изомерных алкилбензолов [14, 15], 211 изомерных 4-нонилфенолов [4], продуктов хлорирования циклогексана [16, 17], конденсации карбонильных соединений [18, 19], и других. Для исключения возможных противоречий «сборки» была предложена специальная система линейного кодирования особенностей структур органических

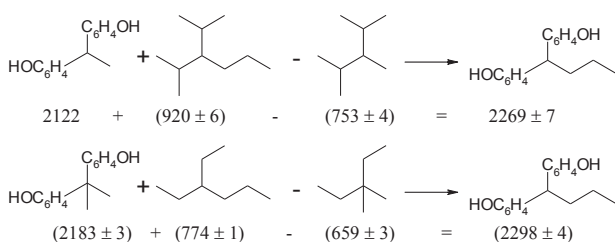


Рис. 4. Схемы гипотетического преобразования структур 4,4'-этилиден-бис-фенола и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в структуру 1,1-бис(4-гидроксифенил)бутана для оценки индекса удерживания

молекул, влияющих на их хроматографические параметры удерживания [20].

Для оценки ИУ соединения (I) этим способом исходя из известных значений ИУ 4,4'-этилиден-бис-фенола (2122) и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (2183 ± 3) можно использовать последовательности операций, представленные на схеме (рис. 4).

Среднее значение двух полученных оценок ИУ (2284) совпадает со значением ИУ продукта (Iв) (2283 ± 2), но не (Iб) и (Iа). Таким образом, ему должна быть приписана структура 1,1'-бис(4-гидроксифенил)бутана. Выбор других предшественников для «сборки» структуры этого компонента приводит к аналогичным оценкам ИУ.

Подобным же образом, используя данные для иного набора структурных аналогов, можно оценить ИУ 2,2'-бис(4-гидроксифенил)бутана (схема на рис. 5).

Среднее значение полученных оценок (2303) соответствует значению ИУ компонента (IIIв) (2287 ± 2), но не (IIIа) (компонент IIIб в данной реакционной смеси не обнаружен).

При оценке ИУ 1,1'-бис(4-гидроксифенил)-2-метилпропана (IIв) основной сложностью является выбор таких структур предшественников, которые адекватно моделировали бы влияние стерических факторов во фрагменте Ar₂CH-CH(CH₃)₂. Поскольку ИУ подобных соединений в настоящее время неизвестны, то, не рассчитывая на высокую точность оценок, проще всего исходить из значения ИУ уже идентифицированного 1,1'-бис(4-гидроксифенил)бутана (2283 ± 2) с учетом инкремента ИУ для трансформации пропильной группы в изопропильную, RCH₂CH₂CH₃ → RCH(CH₃)₂, ΔRI ≈ -34 ± 4 ед. инд. Тогда для

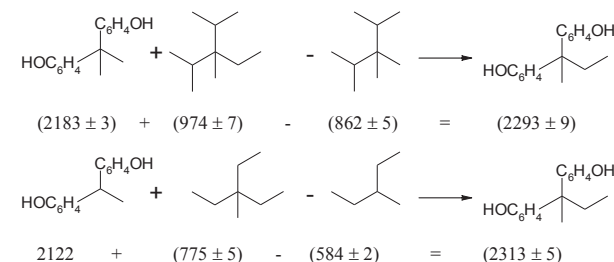


Рис. 5. Схемы гипотетического преобразования структур 4,4'-этилиден-бис-фенола и 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана в структуру 2,2'-бис(4-гидроксифенил)бутана для оценки индекса удерживания.

1,1'-бис(4-гидроксифенил)-2-метилпропана (IIв) получаем $(2283 \pm 3) - (34 \pm 4) = 2249 \pm 5$, что совпадает с экспериментальным значением ИУ компонента (IIв) (2249 ± 2).

Более сложной в каждой группе продуктов алкилирования (I-III) представляется оценка ИУ соединений (а) и (б). Учитывая идентичность их масс-спектров, можно полагать, что они принадлежат изомерным *орто-пара*- (б) и *орто-орто*- (а) изомерам. Однако оценка ИУ *орто*-замещенных фенолов представляет собой сложную задачу из-за отсутствия надежных способов учета *орто*-эффектов заместителей [15]. В зависимости от природы заместителей разности ИУ изомерных *пара*- и *орто*-замещенных фенолов варьируют в широких пределах. Как следует из данных табл. 2, они увеличиваются в зависимости от степени разветвленности атома углерода в α -положении к ароматическому фрагменту, причем в случае $R = C_6H_5$ диапазон вариаций достигает 220 ед. инд.

Для оценки влияния стерических факторов на разности ИУ *о*- и *п*-замещенных соединений (I-III) предпочтительным представляется сравнение данных для 4- и 2-бензилфенолов, однако экспериментальные значения их ИУ неизвестны [9]. В качестве первого приближения можно принять величины 1714 и 1618, полученные с использованием алгоритма [21] на основании оценок температур кипения (программное обеспечение ACD), равных 321.9 ± 11 (*п*-) и 309.2 ± 11 °C (*о*-) и значения молярной рефракции MR_D ($57.4 \text{ см}^3/\text{моль}$). Их разность составляет ~ 96 ед. инд., что близко к среднему значению разностей ИУ соединений (I в, б) и (II в, б), равному 84 ± 4 . Таким образом, компоненты (б) в каждой из групп продуктов алкилирования (I-III) могут быть идентифицированы как *орто-пара*-изомеры, а компонентам (а) следует приписать структуру *орто-орто*-изомеров.

Образование бисфенольных продуктов в ходе алкилирования фенолов алифатическими спиртами в присутствии $AlCl_3$ согласуется с современными представлениями о процессах с участием карбениевых ионов в условиях реакции Фриделя-Крафтса [22]. Известно, что действие $AlCl_3$ на углеводороды в присутствии HCl приводит к их дегидрированию и генерированию карбкатионов, что, следовательно, предопределяет возможность образования вторичных продуктов алкилирования в соответствии со схемой, приведенной на рис. 6.

Такая схема согласуется с невозможностью образования подобных продуктов из алкиларенов, содержащих третичные алкильные заместители $ArCR'R''$.

Аналогичные бис-фенольные продукты обнаружены в реакционных смесях алкилирования фенола другими алифатическими спиртами.

Таблица 2

Разности индексов удерживания *орто*- и *пара*-замещенных фенолов в зависимости от заместителя

Заместитель в молекуле фенола	Индексы удерживания изомеров		DRI
	<i>пара</i> -	<i>орто</i> -	
CH_3	1060 ± 10	1042 ± 9	18
$CH(CH_3)_2$	1216 ± 14	1184 ± 12	32
$C(CH_3)_2C_2H_5$	$1404 \pm 2^*$	$1364 \pm 1^*$	40
C_6H_5	1707 ± 12	1486 ± 27	221
$CH_2C_6H_5$	$\sim 1714^{**}$	$\sim 1618^{**}$	~ 96

Примечания: * – экспериментальные значения индексов удерживания на колонке с неподвижной фазой НР-5; ** – теоретические оценки ИУ с использованием алгоритма [21].

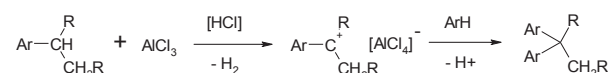


Рис. 6. Схема образования геминальных диарилалканов как вторичных продуктов алкилирования аренов.

Заключение

Совместная интерпретация масс-спектрометрических и хроматографических данных для продуктов алкилирования фенола алифатическими спиртами в присутствии хлорида алюминия позволяет выявить среди них присутствие геминальных бис(гидроксифенил) алканов. Эти соединения являются структурными аналогами широко используемых в промышленности бисфенолов А и F и, следовательно, могут обладать эндокринной токсичностью. Таким образом, возможность наличия примесей подобных соединений в алкилатах фенолов требует контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bisphenol A. [Электронный ресурс]: <http://en.wikipedia.org/wiki/BisphenolA> (дата обращения: 07.05.2012).
2. Nonylphenol. [Электронный ресурс]: <http://www.primaryinfo.com/scope/nonyl-phenol.htm> (дата обращения: 07.05.2012).
3. Lemos M.F.L., van Gestel C.A.M., Soares A.M.V.M. Reproductive toxicity of the endocrine disrupters vinclozolin and bisphenol A in the terrestrial isopod *Porcellio scaber* (Latreille, 1804) // *Chemosphere*. 2010. V. 78. P. 907-913.
4. A new version of an additive scheme for the prediction of gas chromatographic retention indices of the 211 structural isomers of 4-nonylphenol / I.G. Zenkevich et [al.] // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 4097-4106.
5. Razgoniaev A.O., Ukolov A.I., Zenkevich I.G. Application of combined chromatographic and mass spectrometric data in determining the structures of

- products of phenol alkylation with butyl alcohols // Вестн. С-Петербург. ун-та. Сер. физ.-хим. 2012. Вып. 3. С. 120-128.
6. Price C.C. The alkylation of aromatic compounds by the Friedel-Crafts method / Organic Reactions. V. 3. 1946. N.Y.: John Wiley & Sons. 446 p. Ch. 1. P. 1-82.
7. Шуйкин Н.И., Викторова Е.А. Каталитический синтез алкилфенолов // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 10. С. 560-576.
8. Alkylation of phenol. A mechanistic view. / Q. Ma et [al.] // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2246-2252.
9. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 07.05.2012).
10. Determination of organic compounds in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by GC-MS. / A. Yasuhara et [al.] // J. Chromatogr. A. 1997. V. 774. P. 321-332.
11. Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates. / J. Bozi et [al.] // J. Anal. Appl. Pyrol. 2007. V. 79. P. 337-345.
12. Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L. Estimation of Kovats retention indices using group contributions // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 975-980.
13. Using new structurally related additive schemes in the precalculation of GC retention indices of polychlorinated biphenyls on HP-5 stationary phase. / I.G. Zenkevich et [al.] // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1025. P. 227-236.
14. Возможности идентификации изомерных алкиларенов с использованием аддитивных схем оценки газохроматографических индексов удерживания. / И.Г. Зенкевич и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1282-1289.
15. Уколов А.И., Зенкевич И.Г. Установление структуры изомерных продуктов алкилирования аренов с использованием аддитивных схем оценки газохроматографических индексов удерживания // Вестн. СПбГУ. Сер. физ.-хим. 2011. Вып. 1. С. 80-90.
16. Зенкевич И.Г., Елисеенков Е.В., Касаточкин А.Н. Хроматографическая «составляющая» хроматомасс-спектрометрической идентификации продуктов хлорирования циклогексана // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 2. С. 137-148.
17. Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N. Chromatographic identification of cyclohexane chlorination products by use of an additive scheme for the prediction of retention indices // Chromatographia. 2009. V. 70, № 5/6. P. 839-843.
18. Зенкевич И.Г., Уколов А.И. Особенности хроматомасс-спектрометрической идентификации продуктов конденсации карбонильных соединений // Ж. общей химии. 2011. Т. 81. № 9. С. 1479-1489.
19. Уколов А.И., Зенкевич И.Г. Совместная интерпретация хроматографической и масс-спектрометрической информации при идентификации продуктов конденсации карбонильных соединений // Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 4. С. 264-272.
20. Зенкевич И.Г., Уколов А.И. Кодирование особенностей структуры органических соединений для оценки хроматографических индексов удерживания с использованием аддитивных схем // Ж. структ. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 671-681.
21. Zenkevich I.G. New design of the algorithm for GC retention indices of organic compounds precalculation from their physicochemical constants // Abstr. 23rd Internat Symp. on Capillary Chromatogr. Riva del Garda, Italy. 2000. Rep. A.17. (CD-ROM).
22. Superacid Chemistry. / G.A. Olah et [al.]. 2nd Edn. N.Y.: J. Wiley & Sons. 2009. 850 p.

GC-MS IDENTIFICATION OF *bis*-PHENOLIC PRODUCTS OF PHENOL ALKYLATION WITH ALIPHATIC ALCOHOLS

Anton O. Razgoniaev, Anton I. Ukolov, Igor G. Zenkevich

St. Petersburg State University, Department of Chemistry

Among the products of phenol alkylation with aliphatic alcohols in the presence of aluminum chloride the heminal *bis*(hydroxyphenyl)alkanes are revealed. These compounds are the structural analogues of bisphenols A and F widely used in industry and possessing the endocrine toxicity. The estimation of their structures is based on mass spectrometric data combined with additive evaluations of gas chromatographic retention indices.

Keywords: phenol, alkanols, alkylation, *bis*-phenolic products, mass spectra, retention indices, evaluation of structure.