



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 12 05 82

(21) PV 3440 - 82

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 11 84

224 916

(11)

(12)

(51) Int. Cl.³ G 01 N 31/08

(75)

Autor vynálezu

KARABINOŠOVÁ EVA ing.,

BAŠŇÁK IVAN ing. CSc., HLOHOVEC

(54)

Spôsob stanovenia látok pri selektívnej hydrogenácii

3,7-dimetyl-9-/2,6,6-trimetyl-1'-cyklohexén-1'-yl/-2,7-nonadién-4-in-
-1,6-diolu

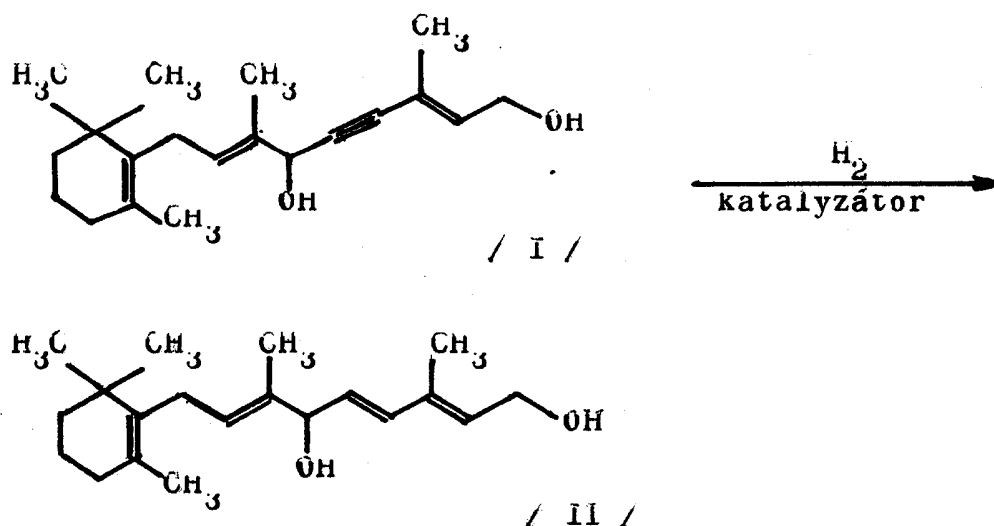
Vynález sa týka kvalitatívneho a kvantitatívneho stanovovania látok v reakčnej zmesi pri selektívnej hydrogenácii 3,7-dimetyl-/2,6,6-trimetyl-1-cyklohexén-1-yl/-2,7-nonadién-4-ín-1,6-diolu vzorca I, keď je reakčná zmes tvorená okrem požadovaného 3,7-dimetyl-9-/2,6,6-trimetyl-1-cyklohexén-1-yl/-2,4,7-nonatrién-1,6-diolu vzorca II nezreagovaným substrátom vzorca I s produktom prehydrogenovania.

Selektívna hydrogenácia trojnej väzby v zlúčenine vzorca I na dvojnú väzbu v zlúčenine vzorca II je silne závislá na optimálnom dodržiavaní reakčných parametrov, ako je kvalita použitého katalyzátora, reakčná teplota, miešanie a hlavne doba reakcie. Priemyselne je k tomuto účelu používaný Lindlarov paládiový katalyzátor /Lindlar H., Helv. Chim. Acta. 35, 446, 1952/. Zo skúseností s používaním tohoto katalyzátora je známe, že požadovaná 100%-ná konverzia látky vzorca I je dosahovaná pri väčšej spotrebe vodíka než je teoretická spotreba. Pri spotrebe vodíka teoreticky odpovedajúcej 100%-nej konverzii látky vzorca I je reakčná zmes tvorená okrem látok vzorcov I a II produktom prehydrogenovania. Takúto zmes nie je možné spracovať na vitamín A požadovanej kvality hlavne v dôsledku prítomnosti látky vzorca I. Je preto potrebné v každom experimente alebo výrobnej šarži nájsť optimálnu spotrebu vodíka, aby pri ukončení hydrogenácie reakčná zmes obsahovala minimálne množstvo látky vzorca I ale vyťažok látky vzorca II nebol významne znížený v dôsledku prehydrogenovania. K tomu je potrebná analytická metóda, umožňujúca operatívne a súčasne kvantitatívne stanovenie látok vzorcov I a II, ako i produktu prehydrogenovania.

Plynová chromatografia je dostatočne presnou, operatívnou a pritom bežne dostupnou analytickou metódou, nie je však vhodná na priame sledovanie selektívnej hydrogenácie látky vzorca I. v dôsledku termickej lability všetkých stanovovaných látok za podmienok potrebných k ich stanoveniu. Kvalitatívne i kvantitatívne stanovovanie látok pri selektívnej hydrogenácii látky vzorca II nie je možné analyzovať pomocou plynovej chromatografie priamo, ale po predchádzajúcom prevedení hydrogenačnej zmesi pôsobením hexametyldisilazánu a trimetylsilylchloridu v pyridíne v pomeroch 1:1:1 až 10:1:10 na zmes odpovedajúcich 0-trimetylsilyléterov a tie sa chromatograficky delia na kolónach s vhodnými náplňami s výhodou na 1 až 10% dimetylpolysiloxánu a 5 až 10% metylfenyl-/dimetyl-/siloxánu na kalcinovanej kremeline prepranej kyselinou a silanizovanej dimetylchlorsilánom. Optimálne delenie stanovovaných látok bolo dosahované pri použití naplny 10% dimetylpolysiloxánu na kalcinovanej kremeline prepranej kyselinou a silanizovanej dimetylchlorsilánom v 1 m sklenenej kolone, pri teplote na kolone 508 K, kedy látka vzorca I mala retenčný čas 7,5 minúty, látka vzorca II 8,8 minúty a produkt prehydrogenovania 6,7 minúty.

Kvantitatívne stanovenie bolo robené metódou vnútorného štandardu. Ako vnútorný štandard bol s výhodou použitý eikozán. Statistic-

kým spracovaním výsledkov analýz sa zistilo, že analýza nie je zaťažena systematickými chybami merania. Relatívna smerodajná odchýlka pre látku vzorca I je 1,82% a pre látku vzorca II je 0,92%.



V ďalšom je spôsob analýzy objasnený príkladom bez toho, ze by sa na tento výlučne obmedzoval.

Príklad analýzy:

Za použitia eikozánu ako vnútorného štandardu a modelových vzoriek látok vzorca I a II sme zostrojili závislosti

$$P_I/P_{ST} = f / M_I/M_{ST} / a$$

$$P_{II}/P_{ST} = f / M_I/M_{ST} / , \text{ kde}$$

P - plocha látky I,II alebo vnútorného štandardu,
M - navažovaná hmotnosť látky I,II alebo vnútorného štandardu.
Vzorka reakčnej zmesi sa filtráciou zbaví katalyzátora a odparí sa rozpúšťadlom. Z odparku sa presne odváži cca 5 mg vzorky a 1 až 3mg eikozánu do 5 ml liekovky. Pridá sa 1 ml roztoku tvoreného hexametyldisilazánom a trimetylchlórsilánom a suchým pyridínom v objemových pomeroch 2:1:10 a liekovka sa rýchle uzavrie zzáverom zo silikónovej gumy. Po dôkladnom pretrepaní a 5 minútovom státi pri teplote miestnosti sa striekačkou cez septum odoberie vzorka k analýze a priamo sa nastrekne na chromatografickú kolónu. Chromatografické delenie sa robí na 1 m dlhej sklenenej kolóne s náplňou 10% dimetylpolysiloxánu na kalčinovanej kremeline prepranej kyselinou a silanizovanej dimetylchlórsilánom / zrnitosti 0,16 až 0,20 mm/, pri pracovnej teplote 508 K, teplote nástreku 523 K a prietokovej rýchlosti nosného plynu 20 ml/min. Potom látka vzorca I má retenčný čas 7,5 minút, látka vzorca II má retenčný čas 8,8 minút a produkt prehydrogenovania 6,7 minút. Pomocou plôch elučných vln jednotlivých látok a uvedených závislostí sa vypočítajú množstvá látok vzorca I a II v analyzovanej vzorke.

P r e d m e t v y n á l e z u

224 916

Spôsob stanovovania látok
pri selektívnej hydrogenácii 3,7-dimetyl-9-/2,6,6-trimetyl-1-yl/
-2,7-nonadién-4-ín-1,6-diolu vzorca I na 3,7-dimetyl-9-/2,6,6-tri-
metyl-1-cyklohexén-1-yl/-2,4,7-nonatrién-1,6-diol vzorca II vyznaču-
júci sa tým, že analyzovaná vzorka reakčnej zmesi sa pôsobením he-
xametyldisilazánu a trimetylsilylchloridu v pyridíne v objemových
pomeroch 1:1:1 až 10:1:10 kvantitatívne prevedie na zmes odpoveda-
júcich 0-trimetylsilyléterov, ktorá sa priamo analyzuje pomocou
plynovej chromatografie na kolónach s náplňou 1 až 10% dimetylsi-
loxánu na kalcinovanej kremeline prepranej kyselinou a silanizova-
nej dimetylchlórsilánom a kvantitatívne sa vyhodnocuje metódou
vnútorného štandardu.