



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 689

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 09 03 78

(21) PV 1471-78

(51) Int. Cl.³ B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu FRANC JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob identifikace aromatických sloučenin reakční chromatografií

1

Vynález se týká způsobu identifikace aromatických sloučenin reakční chromatografií.

Reakční chromatografie, je nové odvětví chromatografie a spočívá na tom, že se chromatografované sloučeniny před vlastním chromatografováním nechají reagovat s vhodnými jinými sloučeninami, přičemž vzniknou nové buď složitější a nebo na druhé straně jednodušší látky, jejichž chromatografické dělení má výhodu buď v lepším rozdělení a nebo z výskytu určitých nových sloučenin lze usuzovat na strukturní uspořádání molekuly, druh funkčních skupin a podobně.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že jednou z vhodných metod, hlavně pro rozlišení aromatických isomerů je též chlorace, bromace a halogenace vůbec.

U aromatických isomerů je známo, že dělení některých z nich je velmi obtížné a nebo i nemožné, a že pouze zavedení nové funkční skupiny zpravidla pomůže tyto isomery rozdělit. Tak například v minulosti bylo dosaženo rozdělení od sebe papírovou chromatografií kyselin tereftalové a isoftalové tak, že se tyto znitrovaly. Obdobně tomu bylo u dělení kyselin o-, m- a p-toluylové, kyseliny trimellitové, hemimellitové a trimesinové, nebo toluensulfamidy vedle kyseliny p-sulfamidobenzoové. Rovněž lze po nitraci identifikovat isomerní tetraalkylbenzeny, benzodinitrily, benzodiamidy. Jindy lze například funkční skupiny redukovat, jak tomu bylo u karboxykyselin, kde se karboxylová skupina redukovala elektroliticky, nebo nitrosloučeniny na aminosloučeniny s následnou elektroforezou.

200 889

Hydrolyticky byly štěpeny aromatické amidy, aromatické sulfokyseliny byly tavením s louhem převáděny na příslušné hydroxyloučeniny a aromatické nitrily byly oxidovány peroxidem. Předhledná práce o reakční plynové chromatografii je uvedena v knize Analitičeskaja reakcionnaja gazovaja chromatografija, Moskva, 1966.

Vzhledem k nesporným přednostem metody jsou i nadále hledány další způsoby jejího využití.

Jednou z nich je i halogenace různých aromatických izomerních sloučenin. Halogenace, která se může provádět uváděním halogenu z tlakové láhve do příslušného roztoku není vždy jednoduchou záležitostí a to jak pokud se týče opatřování tlakových lahví s chlorem nebo fluorem tak s jejich manipulací, se zamořování pracovního prostředí a podobně.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata je v tom, že se halogen elektrolyticky vyvíjí přímo v reakčním roztoku.

Způsob identifikace aromatických sloučenin reakční chromatografií spočívá podle vynálezu v tom, že se dělené aromatické sloučeniny rozpustí ve vodě, uvedou ve styk s halogenovodíkem a podrobí elektrolýze, načež se reakční roztok nanáší přímo na chromatogram.

Tento způsob má několik předností. Jednak podmínky halogenace se dají volit vždy reprodukovatelně, což je pro reakční chromatografií nejmírně důležitě, aby vždy vznikaly tytéž sloučeniny. Dále není zapotřebí si opatřovat tlakovou láhev s halogenem a prakticky nedochází k zamořování pracovního prostředí chlorem nebo fluorem. Velký význam má zvláště fluorování podle vynálezu, což je v našich podmínkách s elementárním fluorem prakticky nemyslitelné.

Zařízení, ve kterém se halogenace provádí je velmi jednoduché a je zobrazeno na přiloženém výkresu.

V podstatě se skládá ze skleněné nádoby 1 objemu kolem 50 ml opatřené na spodu výpuštěm s kohoutem 5. Do nádoby zasahuje platinová elektroda 4 a bočního přívodu druhá elektroda (může být měděná) 4, která zasahuje do sloupce rtuti 3. Sloupec rtuti je spojen se spodním prostorem platinovým drátkem 2. Elektrody 4 se připojí na vhodný zdroj stejnosměrného napětí 0 až 24 V.

Níže uvedené příklady ilustrativně uvádí způsob halogenace podle vynálezu

Příklad 1

Jako příklad je provedeno dělení 1- a 2-naftalensulfonové kyseliny, které vzhledem k prakticky stejným dipolovým momentům nelze od sebe rozlišit ani papírovou chromatografií ani chromatografií na tenkých vrstvách.

1- nebo 2-naftalensulfonan sodný (nebo jejich směs) se rozpustí ve 2 ml vody tak, aby vznikl 2 až 5 % roztok, přidají se 2 ml 18 % kyseliny chlorovodíkové a podrobí se elektrolýze v popsaném zařízení po dobu 30 minut. (napětí na elektrodách 6 V, proud 0,5 A). Z tohoto roztoku po provedené chloraci se nanáší přímo na chromatogram 5 a 10 μ l vzorku. K chromatografii se použije papír Whatman č. 2.

Chromatografuje se buď v soustavě a) n-propanol-amoniak (2:1)

s detekcí pinakryptolovou žlutí

nebo v soustavě

b) n-butanol-pyridin-voda (3:1:1)

detekce hydroxylaminem a octanem měďnatým

s detekcí pinakryptolovou žlutí
nebo v soustavě b) n-butanol-pyridin-voda (3:1:1)
detekce hydroxylaminem a octanem měďnatým

R_F hodnoty před elektrolýzou:	po elektrolýze
1-naftalensulfonová kyselina 0,44	0,44
2-naftalensulfonová kyselina 0,44	0,14
(V soustavě b)	

Zatímco 1-naftalensulfokyselina po chloraci nemění svoji R_F hodnotu, 2-naftalen kyselina se změní na chlorovaný derivát, jehož hodnota R_F se výrazně liší. Tím je možno obě dvě rozlišit.

Příklad 2

Postup stejný jako u příkladu 1, jen místo kyseliny chlorovodíkové se přidá k jinak stejnému množství látek 2 ml 18 % kyseliny fluorovodíkové.

Obdobným postupem jako v příkladu 1 a 2 byla provedena identifikace 1,3-nitrobenzonitrilu vedle 2-amino-1,3-nitrobenzonitrilu; identifikace 1-sulfoantracenu vedle 2-sulfoantracenu a 1,5-disulfoantracenu vedle 1,7-disulfoantracenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob identifikace aromatických sloučenin reakční chromatografií, vyznačený tím, že se dělené aromatické sloučeniny rozpustí ve vodě, uvedou ve styk s halogegenovodíkem a podrobí elektrolýze, načež se reakční roztok nanáší přímo na chromatogram.

1 výkres

