

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A**Rozdeľovanie alkylkarbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu
plynovou chromatografiou**

J. HRIVŇÁK, Z. ŠTOTA, J. DOLEŽAL

*Výskumný ústav agrochemickej technológie,
Bratislava*

Opisuje sa rozdeľovanie *n*- a izoalkyl-(C₁—C₈)karbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu plynovou chromatografiou na kolónach s Apiezonom L, silikónovým tukom SE 301 a polyetylénglykoladipátom ako zakotvenými fázami.

Alkylkarbonáty 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu patria medzi zlúčeniny s potenciálnou akaricídnu a fungicídnu účinnosťou [1].

Podkladom pre vypracovanie selektívnej analytickej metódy na stanovenie niektorých alkylkarbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu v rozličných materiáloch bolo štúdium rozdeľovania niektorých derivátov pri chromatografii plyn — kvapalina.

Chovanie základnej zlúčeniny, t. j. 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu pri chromatografii na papieri opísali Z. Vacek a J. Staněk [2].

Z nitrozlúčenín sa plynová chromatografia použila pri stanovení chlór-nitrobenzénov [3], nitrobenzénov a nitrotoluénov [4], nitrofenolov [5], metyl-nitrobenzoátov [6], 2,4-dinitrofenylhydrazónov [7] a alkylpolynitrátov [8]. Plynovou chromatografiou sa stanovili aj difenyl a *o*-fenylfenol [9], chlórované fenylfenoly [10] a chlórované difenylly [11].

Experimentálna časť

Východiskovú zlúčeninu, a to 2-fenyl-4,6-dinitrofenol sme pripravili nitráciou 2-fenylfenolu v ľadovej kyseline octovej [12]. Reakciou 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu s príslušnými alkylchlórmravčanmi za prítomnosti reagentie schopnej viazať chlorovodík sme získali jednotlivé 2-fenyl-4,6-dinitrofenylalkylkarbonáty. Konštanty pripravených zlúčenín sme porovnali s údajmi v literatúre a čistotu štandardných zlúčenín sme overili chromatograficky.

Chromatografovali sme na prístroji Fractovap C (Carlo Erba, Milano) za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Na rozdeľovanie sme použili sklené kolóny o dĺžke 80 cm a priemere 4 mm. Vstrekovací priestor sme opatřili rúrkou z borosilikátového skla [13, 14].

Ako zakotvené fázy sme použili Apiezon L (APL), silikónový tuk E 301 (SE 301) a polyetylénglykoladipát (PEGA). Náplň kolóny sme pripravili impregnáciou nosiča roztokom zakotvanej fázy vo vhodnom rozpúšťadle a vákuovým odparením rozpúšťadla za miešania. Pri nepolárnych zakotvených fázach sme ako nosič použili silanizovaný

Chromosorb W; pri polyetylén glykoladipáte sme do zakotvenej fázy pridalí kyselinu fosforečnú a ako nosič slúžil Celit 545. Kolóny sme pred použitím 24 hodín kondicionovali pri teplote 210 °C a prietoku dusíka 75 ml/min.

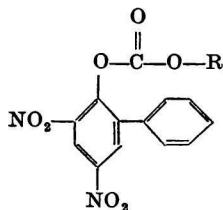
Dávkovali sme 0,2–0,5 μ l 1–3 % chloroformového roztoku vzorky Hamiltonovou mikrojehkčnou striekačkou.

Výsledky a diskusia

Relatívne elučné objemy študovaných derivátov, vzťahované na 2-fenyl-4,6-dinitrofenyl-*n*-butylkarbonát ($V_r = 1,0$), sú v tab. 1. Z údajov vidieť, že na kolóne s polyetylén glykoladipátom eluje izopropylkarbonát pred etylkarbonátom, kým elučné poradie na kolónach s Apiezonom L a silikónovým tukom spĺňa očakávanie. Predpokladáme, že na kolóne s polyetylén glykoladipátom ide o relatívne oslabenie vodíkovej väzby so zakotvenou fázou, ktoré sa najviac prejavuje pri izopropylderiváte a postupne klesá: izobutylderiváty a *n*-propylderiváty eluujú súčasne, kým izoamylderivát už eluje medzi *n*-butylderivátom a *n*-amylderivátom.

Tabuľka 1

Relatívne elučné objemy 2-fenyl-4,6-dinitrofenylalkylkarbonátov

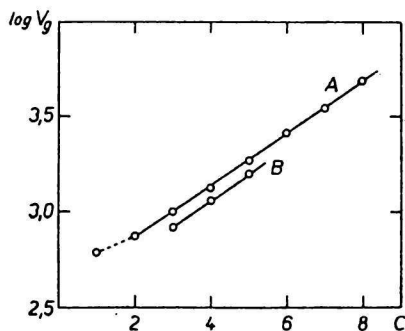


R	5 % APL 215 °C	5 % SE 301 210 °C	5 % PFGA 1 % H ₃ PO ₄ 218 °C
—CH ₃	0,40	0,45	0,67
—C ₂ H ₅	0,50	0,55	0,69
—C ₃ H ₇ -izo	0,54	0,61	0,61
—C ₃ H ₇	0,69	0,74	0,81
—C ₄ H ₉ -izo	0,81	0,87	0,81
—C ₄ H ₉	1,00	1,00	1,00
—C ₅ H ₁₁ -izo	1,19	1,20	1,05
—C ₅ H ₁₁	1,40	1,38	1,28
—C ₆ H ₁₃	1,92	1,92	1,67
—C ₇ H ₁₅	—	2,64	2,14
—C ₈ H ₁₇	—	3,60	2,75
2-fenyl-4,6-dinitrofenol	—	—	0,49
V_g (—C ₄ H ₉)	4400	1350	3800

Závislosť logaritmu špecifického elučného objemu od počtu atómov uhlíka v alkylovej skupine na kolóne so silikónovým tukom je na obr. 1. Na kolóne s polyetylénglykoladipátom je táto závislosť tiež lineárna, s výnimkou prvých dvoch členov, kde najmä pri metylderiváte sa prejavuje schopnosť vytvorenia silnejšej vodíkovej väzby so zakotvenou fázou.

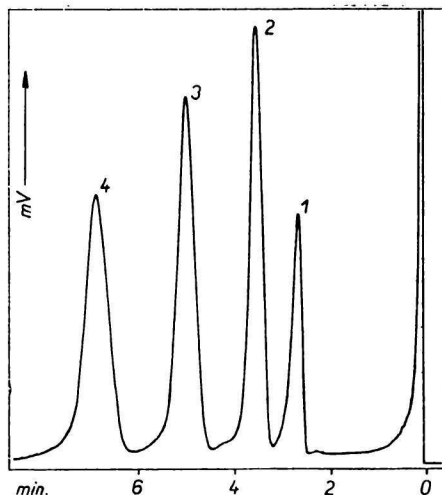
Obr. 1. Závislosť logaritmu špecifického elučného objemu od počtu atómov uhlíka v alkylskupine (A) *n*-alkylkarbonátov a (B) izoalkylkarbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu.

Kolóna: 5 % silikónový tuk SE 301 na silanizovanom Chromosorbe W pri 210 °C.



Chromatogram niektorých alkylkarbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu na kolóne so silikónovým tukom je na obr. 2. Na tejto kolóne sme zaznamenali najmenšiu interakciu (adsorpciu alebo retardáciu) pri chromatografovaní. Kolóna sa ukázala ako najvhodnejšia pre kvantitatívne účely. Pretože 2-fenyl-4,6-dinitrofenol poskytoval na kolóne so silikónovým tukom a Apiezonom L nesymetrickú elučnú vlnu, v prípade potreby stanovenia tejto látky (môže sa vyskytovať v technickom produkte) použili sme kolónu s polyetylénglykoladipátom.

Uvedená metóda slúžila na overovanie čistoty štandardných produktov a na analýzu niektorých technických produktov.



Obr. 2. Chromatogram syntetickej zmesi alkylkarbonátov 2-fenyl-4,6-dinitrofenolu. 1. metylkarbonát; 2. izopropylkarbonát; 3. izobutylkarbonát; 4. izoamylkarbonát. Kolóna: 5 % silikónový tuk SE 301 na silanizovanom Chromosorbe W pri 210 °C.

РАЗДЕЛЕНИЕ АЛКИЛКАРБОНАТОВ 2-ФЕНИЛ-4,6-ДИНИТРОФЕНОЛА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Я. Гривняк, З. Штота, Я. Долежал

Исследовательский институт агрохимической технологии,
Братислава

Была проверена возможность прямого определения *n*- и *iso*-алкил(C₁—C₈)карбонатов 2-фенил-4,6-динитрофенола газовой хроматографией. Из испытанных неподвижных фаз (Апиезон L, силиконовое масло SE 301 и полиэтиленгликоладипат) наилучшее разделение и незначительная интеракция достиглись на колонке с 5 % SE 301 на силанизированном хромосорбе W. Хроматографировалось при температуре 210°, при применении пламенного ионизационного детектора и азота в качестве газаносителя.

Preložil M. Fedoroňko

TRENNUNG VON ALKYL CARBONATEN DES 2-PHENYL-4,6-DINITROPHENOLS DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

J. Hrivňák, Z. Štota, J. Doležal

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava

Es wurde die Möglichkeit einer direkten Bestimmung von *n*- und *iso*-Alkyl(C₁—C₈)-carbonaten des 2-Phenyl-4,6-dinitrophenols durch Gaschromatographie überprüft. Unter den untersuchten aufgezogenen Phasen (Apiezon L, Silikonfett SE 301, und Polyäthylenglykoladipat) wurde die beste Verteilung und die geringste Interaktion auf einer Kolonne mit 5 % SE 301 auf silanisiertem Chromosorb W festgestellt. Die Chromatographie wurde bei einer Temperatur von 210 °C durchgeführt, unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors und Stickstoffs als Trägergas.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Anonym (Murphy Chem. Co. Ltd.), Franc. pat. 1 321 663 (1963).
2. Vacek Z., Staněk J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 3167 (1964).
3. Bombaugh K. J., *Anal. Chem.* **33**, 29 (1961).
4. Suhr H., Zollinger H., *Helv. Chim. Acta* **44**, 1011 (1961).
5. Hrivňák J., Štota Z., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 2128 (1965).
6. Aliprandi B., Sacace F., Ciranni G., *Anal. Chem.* **36**, 2445 (1964).
7. Soukup R. J., Scarpellino R. J., Danielczik E., *Anal. Chem.* **36**, 2255 (1964).
8. Camera E., Pravisani D., *Anal. Chem.* **36**, 2108 (1964).
9. Thomas R., *Analyst* **85**, 551 (1960).
10. Gudzinovicz B. J., Alm J., Smith W. R., *Anal. Chem.* **34**, 1032 (1962).
11. Weingarten H., Ross W. D., Schlater J. M., *Anal. Chim. Acta* **26**, 391 (1962).
12. Borsche W., Scholten B., *Ber.* **50**, 602 (1917).
13. Smith E. D., Gosnell A. B., *Anal. Chem.* **34**, 646 (1962).
14. Cassil C. C., *Residue Rev.* **1** (1), 37 (1962).

Do redakcie došlo 4. 3. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ján Hrivňák, CSc., inž. Zdeněk Štota, inž. Jozef Doležal, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.