

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze



**Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší
Technická 5, 166 28 Praha 6**

Obhajoba semestrálního projektu

Plynově – chromatografická separace dusíkatých látek

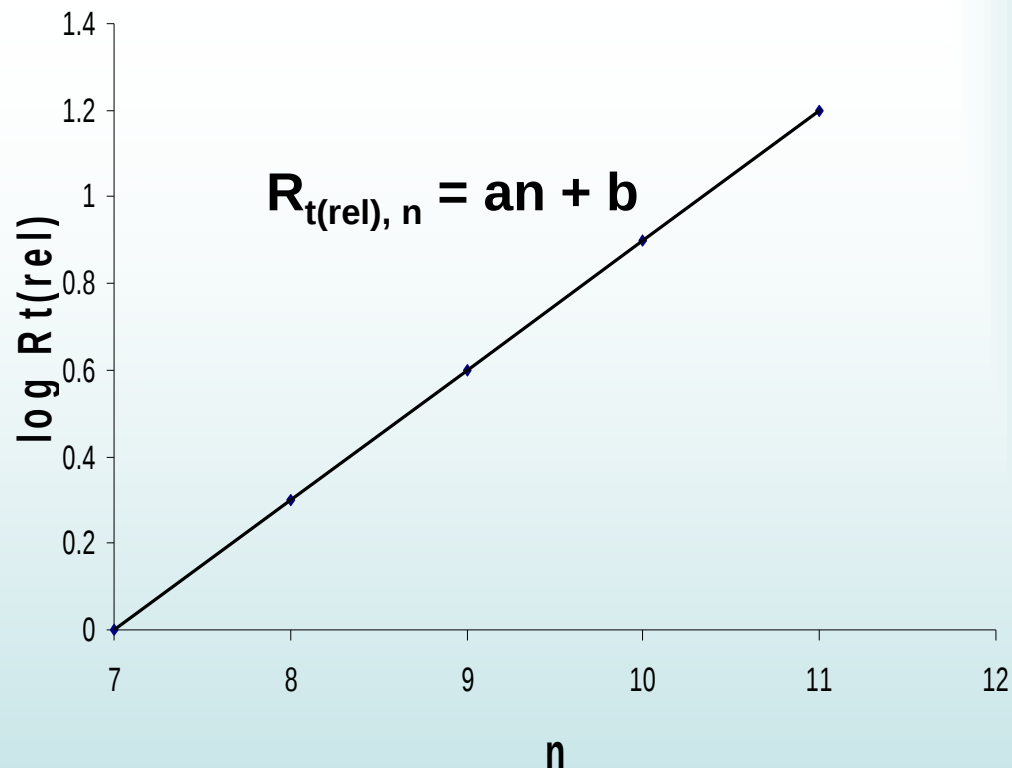
Jaromír Eliáš

Školitel: prof. Ing. Petr Buryan, DrSc.

Praha, 15. května, 2007

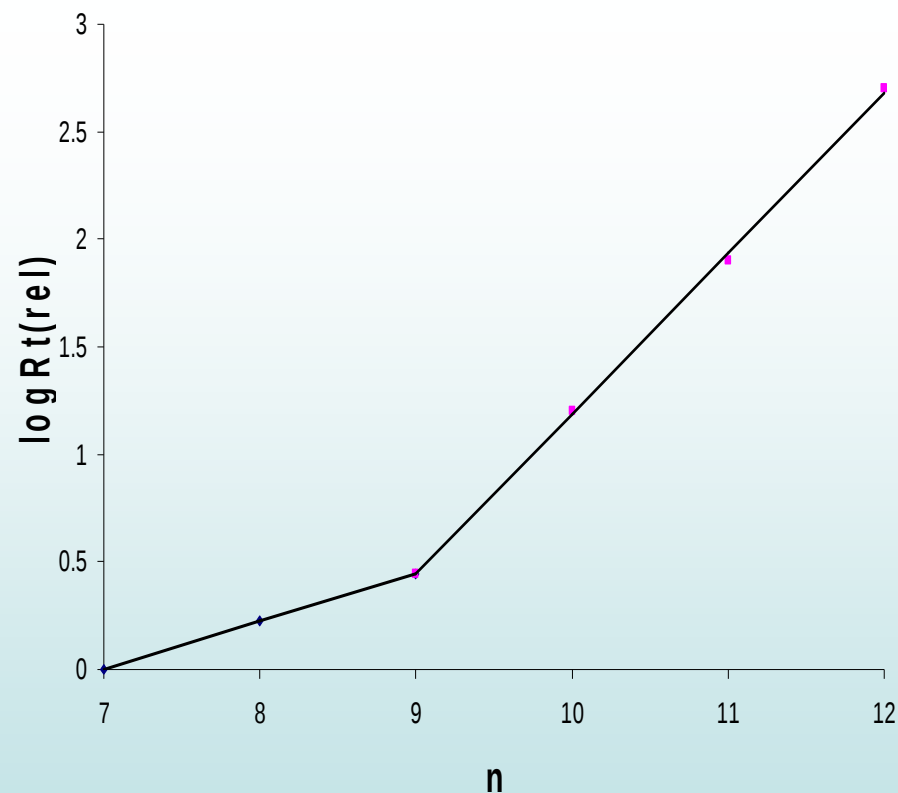
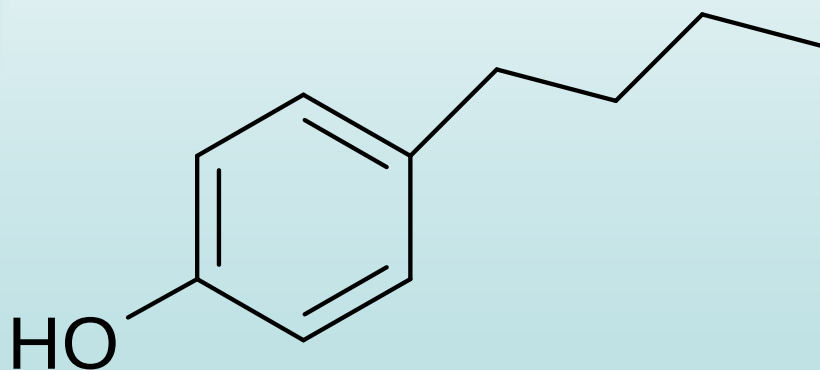
Úvod

Plynová
chromatografie
předpokládá u
organických látek
lineární závislost
retenčních parametrů
na počtu uhlíků
v n-alkyl
substituentech
aromatických jader



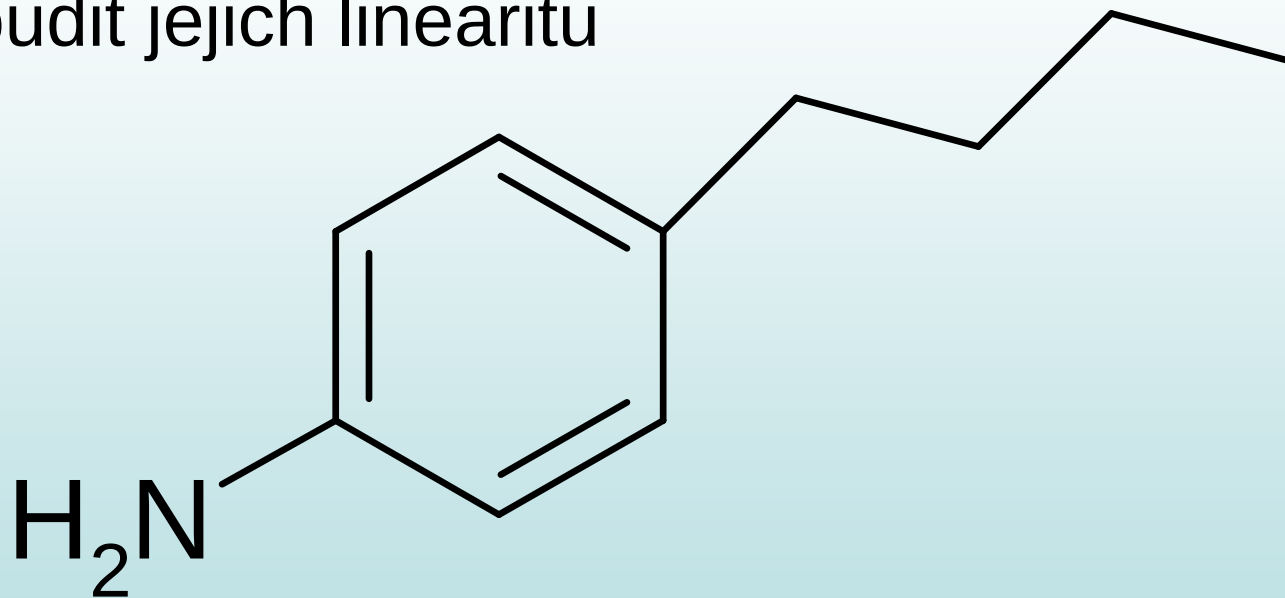
Úvod

U homologické
řady n-alkylfenolů
byla zjištěna
změna směrnice
grafu v bodě $n = 9$



Cíle práce

- změřit retenční parametry u homologické řady 4-n-alkylanilínů
- posoudit jejich linearitu

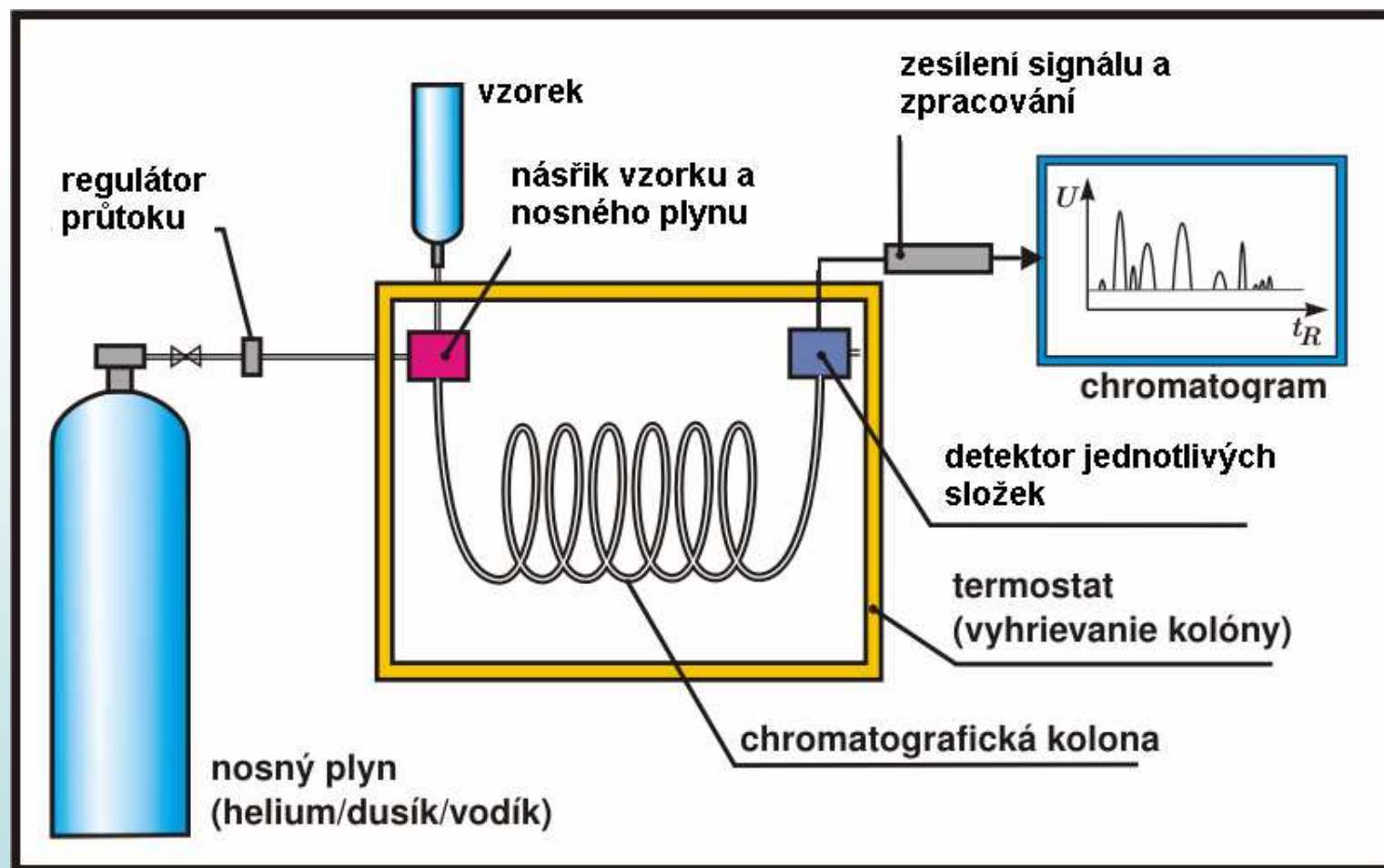


Teoretická část

Plynová chromatografie je fyzikálně-chemická metoda, která slouží k indikaci a dělení všech látek, které se mohou za aplikovaných podmínek separace vyskytovat v plynné fázi. Základem procesu je nepřetržité ustalování rovnováhy dělené směsi mezi mobilní a stacionární fází



Schéma plynového chromatografu

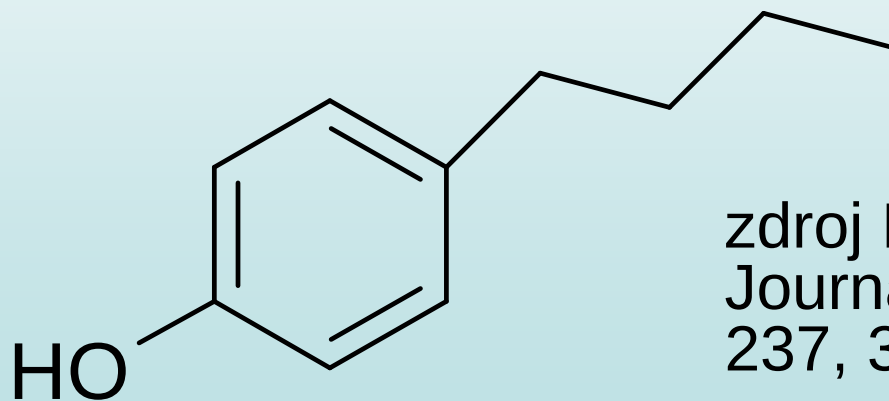


Retenční parametry

- retenční čas (t_R), retenční objem (V_R)
- mrtvé retenční parametry (t_M , V_M)
- redukované retenční parametry (t'_R , V'_R)
- relativní retenční čas ($R_{t(\text{rel})}$)

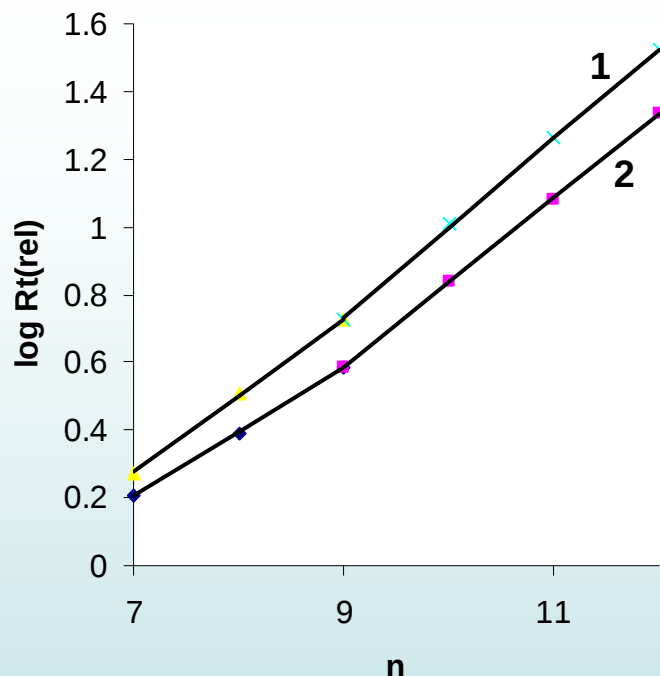
Anomálie v retenčních charakteristikách n-alkylfenolů I

- v homologické řadě n-alkylfenolů byla prokázána změna směrnice přímky v bodě $n = 9$
- pro $n > 9$ má směrnice větší hodnotu než pro $n < 9$
- strmost grafu ovlivňuje různě soubor experimentálních podmínek
- vliv má použitá stacionární fáze, poloha substituentu, esterifikace

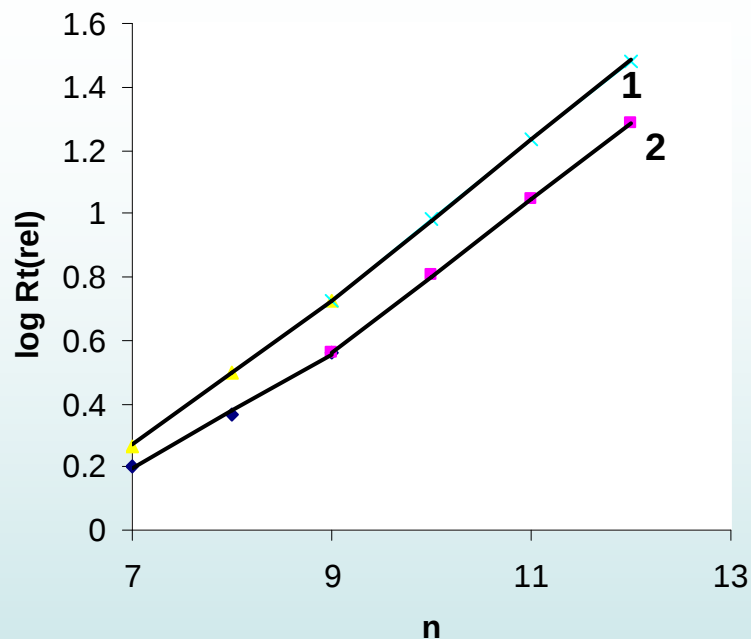


zdroj Buryan P., Macák J.;
Journal of Chromatography,
237, 381- 388; 1982.

Anomálie v retenčních charakteristikách n-alkylfenolů II

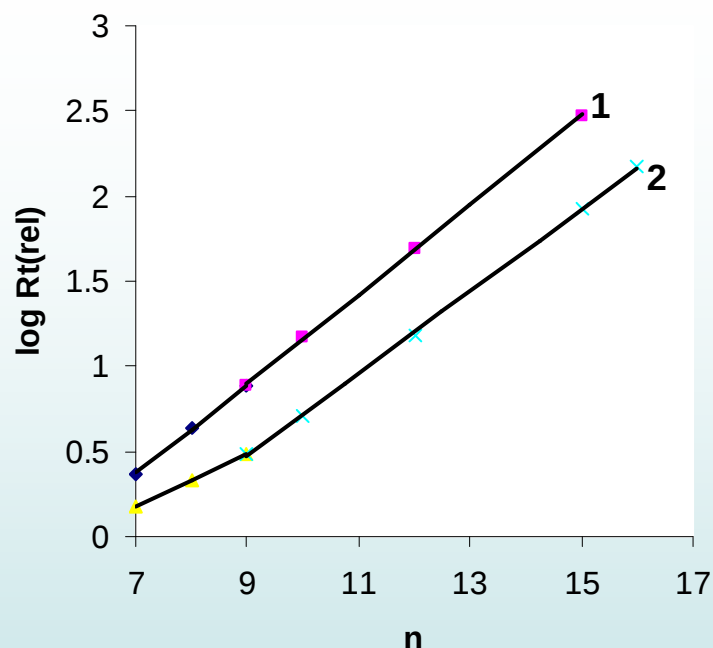


Závislost $\log R_t(\text{rel})$ na počtu uhlíků v para- (1) a ortho- (2) n-alkylfenyl metyletherech měřená na polární koloně.

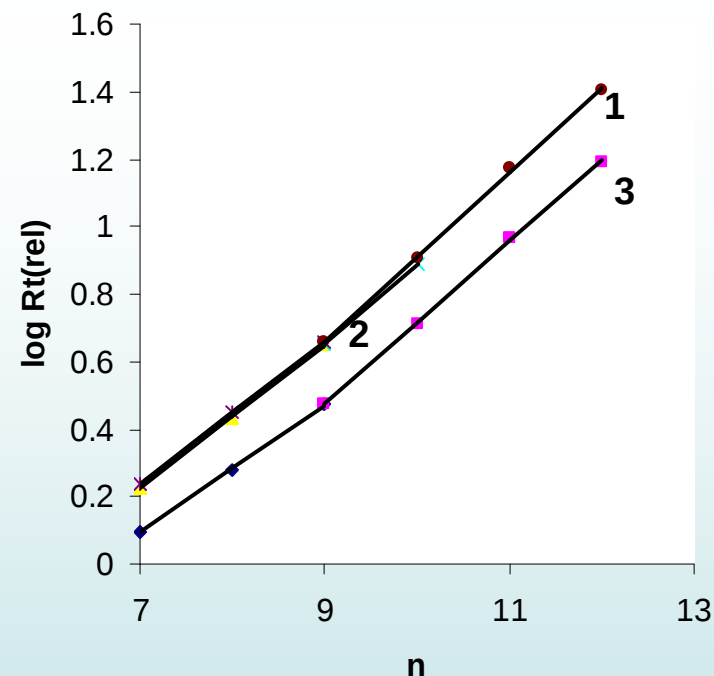


Závislost $\log R_{t(\text{rel})}$ na počtu uhlíků v para- (1) a ortho- (2) n-alkylfenyl metyletherech měřená na nepolární koloně.

Anomálie v retenčních charakteristikách n-alkylfenolů III



Závislost $\log R_{t(\text{rel})}$ na počtu uhlíků v n-alkyl benzenech na nepolární (1) a polární (2) koloně



Závislost $\log R_t(\text{rel})$ na počtu uhlíků v ortho- (3), meta- (2), a para- (1) n-alkylfenolech měřená na nepolární koloně.

Spektroskopická studie substituovaných fenolů

spektroskopická studie n-alkylfenolů, která byla na základě změřených dat vypracována pro zjištění příčin nelinearity retenčních faktorů naznačuje **intramolekulární interakci mezi benzenovým jádrem a vodíkem z posledního uhlíku n-alkylu**, která by mohla vysvětlovat i anomálii v retenčních charakteristikách



Experimentální část

- Pro zjištění retenčních parametrů byl na chromatografu HP 6890 s hmotnostním detektorem HP 5973 měřen roztok směsi para-n-alkylanilínů: 4-methylanilín, 4-ethylanilín, 4-n-propylanilín, 4-n-butylnilín, 4-n-pentylanilín a 4-n-hexylanilín
- Pro zjištění mrtvého retenčního času byl dále měřen methan jako látka, která není v koloně zadržována
- Pro zjištění retenčních indexů byly sledovány n-alkany: n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan, n-undekan a n-dodekan
- Měření 4-alkylanilínů, methanu a n-alkanů proběhla vždy za stejných podmínek a to na stacionární fázi při teplotách 110 - 180°C a na polární fázi při teplotách 130 - 180°C



Výsledky a diskuze

příklad naměřených dat

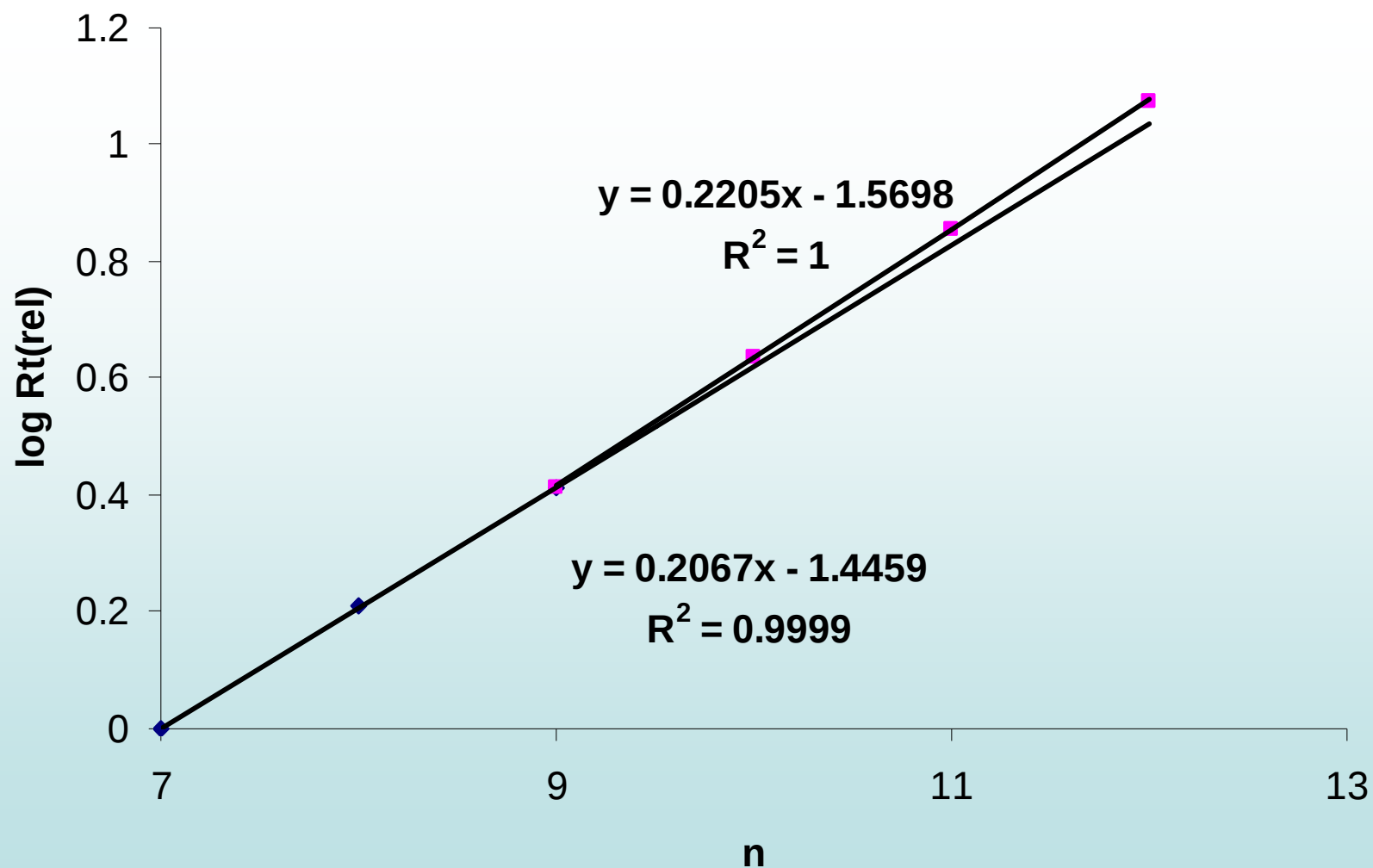
Data naměřená na polární fázi RTX-5 amine při 140°C

t_M [min]	substituent	t_r [min]	n	t_r^* [min]	$R_t(\text{rel})$	$\log R_t(\text{rel})$	RI
0.952	methyl	2.893	7	1.941	1	0	604.77
	ethyl	4.095	8	3.143	1.619	0.209	704.77
	n-propyl	5.98	9	5.028	2.590	0.413	804.72
	n-butyl	9.383	10	8.431	4.344	0.638	904.75
	n-pentyl	14.888	11	13.936	7.180	0.856	1004.75
	n-hexyl	24.059	12	23.107	11.905	1.076	1104.75

Diskuze výsledků

- na obou stacionárních fázích, při všech teplotách se v bodě $n = 9$ mění hodnota směrnice a pro $n > 9$ má graf strmější charakter než pro $n < 9$
- anomálie která byla prokázána u n-alkylfenolů byla prokázána i u homologické řady n-alkylanilínů

Diskuze výsledků



Závěry

- Změna směrnice u sledovaných n-alkylanilínů v intencích dat zjištěných u n-alkylfenolů napovídá, že u sledovaných látek s počtem uhlíků $n > 9$ dochází k intramolekulárním můstkům mezi benzenovým jádrem a vodíkem z posledního uhlíku n-alkylu
- jedná se ojedinělé a v odborné literatuře dosud nepublikované zjištění, které může přispět k upřesnění znalostí o intramolekulárních interakcích
- Zjištěné anomálie mohou mít také význam pro chromatografii neboť při indikaci neznámých látek může při použití linearity retenčních parametrů při indikaci neznámých látek docházet k chybám



Děkuji za pozornost

