



Derivatizace alkoholů s využitím heteroboranů



Mgr. Pavel Kaule
katedra Chemie
PŘF UJEP

VITATOX 2020
Dvůr Králové nad
Labem

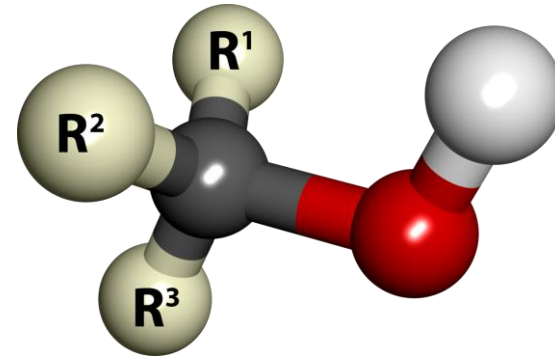


Obsah prezentace

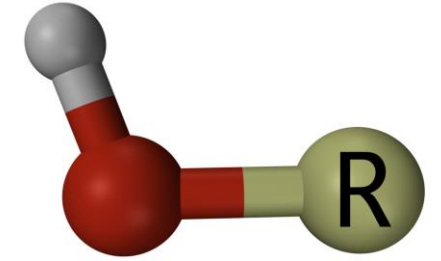
- ▶ úvod k alkoholům
- ▶ stanovení alkoholů
- ▶ úvod k heteroboranům
- ▶ derivatizace heteroborany
- ▶ závěr

Alkoholy¹

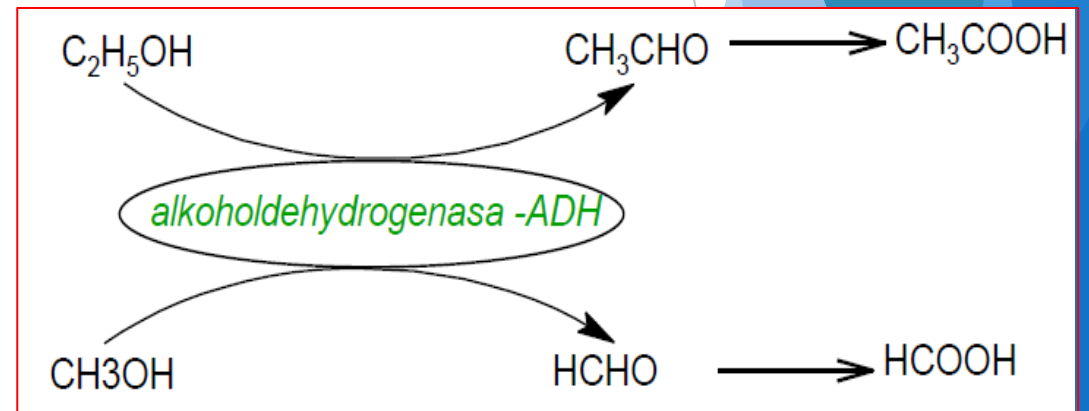
- ▶ hydroxysloučeniny
- ▶ těkavé kapaliny (pevné látky) s vyššími body varu (vodíkové můstky -> rozpustné ve vodě (nižší)), amfoterní charakter chování
- ▶ dělení: primární, sekundární, terciární
- ▶ příprava: kvašením (biochemický proces katalyzovaný kvasinkami *Sascharomycet cerevisiae*)
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$$
- ▶ kvašením vzniká zápara obsahující „přiboudliny“ (vyšší a vícesytné alkoholy)
- ▶ => destilace => vznik azeotropické směsi s H₂O
- ▶ methanol x ethanol (biotransformace EtOH 7x rychlejší)
- ▶ biotransformace - kinetika 0.řádu (0,15 ‰/hod.)
- ▶ 100 g alkoholu v 1 L vína (v krvi 2,2 ‰)
„spálíme“ za 13 hod.
- ▶ fyziologická hladina 0,03-1 ‰
- ▶ další využití: rozpouštědla při org. syntéze, desinfekce (kresoly), výbušniny (nitroglycerin, trinitrofenol), kosmetický průmysl (glycerol (také jako zahušťovadlo likérů-v ČR zakázáno), chladicí média (ethylenglykol)



Zdroj:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Terci%C3%A1rn%C3%AD_alkoholy#/media/Soubor:Alcohol.png



Zdroj:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroxyl#/media/Soubor:Hydroxyl3D.png>



Stanovení alkoholů

- ▶ Typické stanovení na:
 - GC-FID/TCD/MS
 - se složitější maticí na HS-GC-FID/MS
- ▶ Derivatizace:¹
 - za účelem zvýšení citlivosti a detekce nebo umožnění detekce a separace vůbec
 - ideální derivatizace: rychlá, kvantitativní, jednoduchá
 - deriv. činidlo: stabilní, reagovat selektivně, bez vedlejších produktů a za mírných podmínek (pH, teplota) a v případě použití nadbytku dobře separovatelné od produktů
 - použití acylchloridů (benzoylchlorid, *p*-methoxybenzoylchlorid) jako předkolumnového deriv. činidla
 - Stanovení na HPLC-PDA/MS - po sléze jen HPLC-PDA



Obrázek č.1: GC-HS od společnosti Agilent

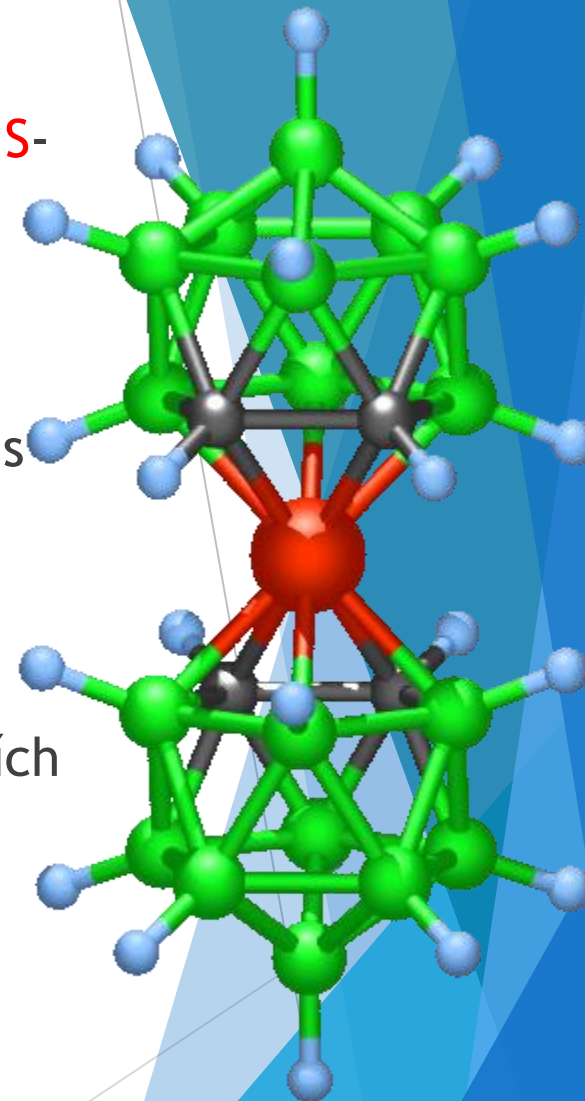


Obrázek č.2: HPLC od společnosti Pragolab

1. Štěbra K., Dostálek P., Karabín M.: Chem. Listy 105 (2011) 603.
2. Derivatizace v HPLC (online), cit. 4.9.2020, zdroj: <http://www.hplc.cz/>

Heteroborany

- ▶ anorganické klastrové sloučeniny **B**, **H** a dalších prvků (**C**-karborany, **S**-thiaborany, **N**-azaborany), schopných komplexačních reakcí s kovy ¹
- ▶ COSAN (**CO**balt **S**andwich **AN**ion) $[(B_{18}C_4H_{21}Co)^- Cs^+]$ ²
- ▶ 3D rigidní, velmi stabilní (odolávající minerálním kyselinám a zásadám, dokonce i γ záření !) heteroboranový sendvičový komplex s amfifilním chováním³
- ▶ substituce klastrů možná: 1. EINS - elektrofilem indukovaná nukleofilní substituce na vrcholech boru
2. S_E - elektrofilní substituce na skeletálních atomech uhlíku ⁴
- ▶ velmi specifická antibiofilmová aktivita ⁵



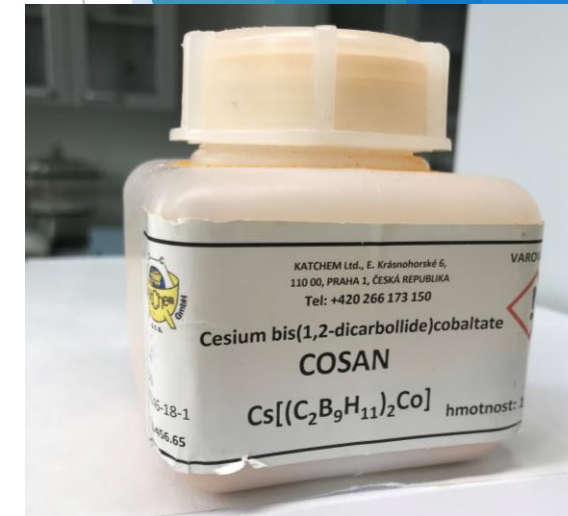
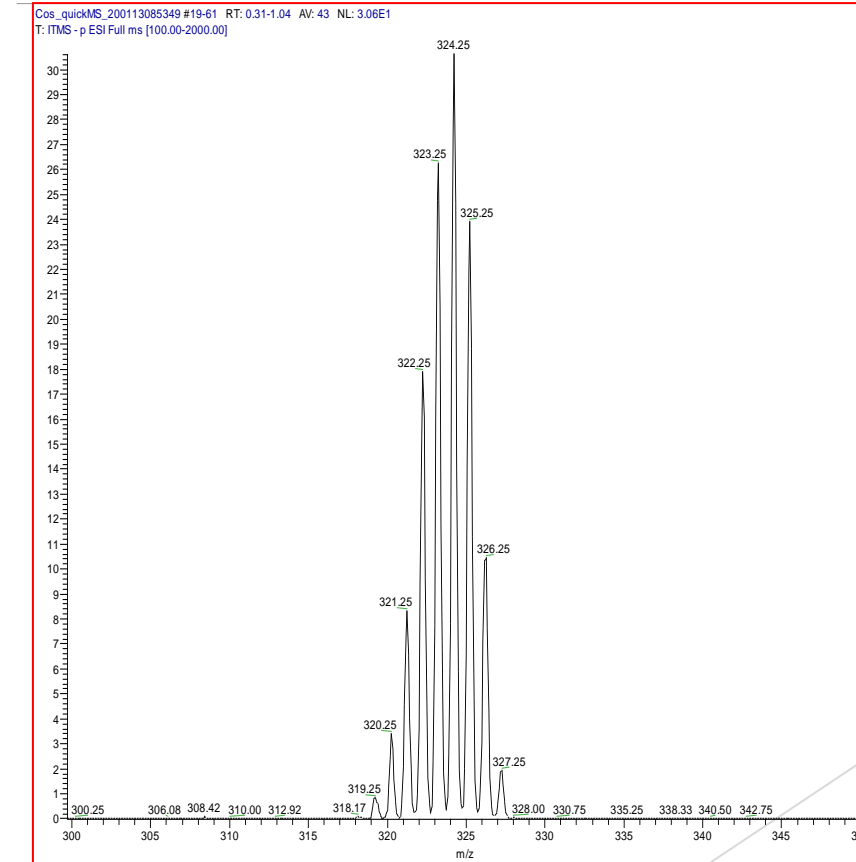
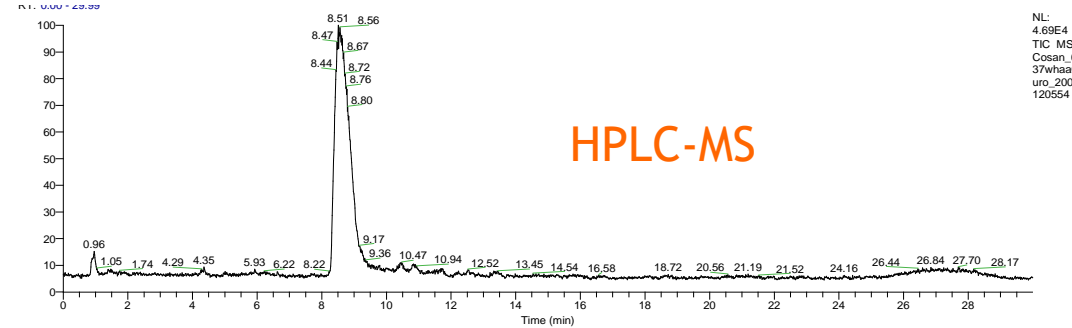
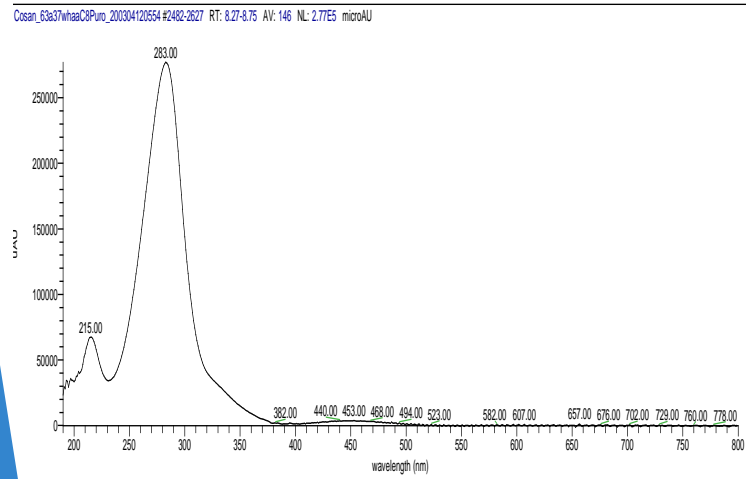
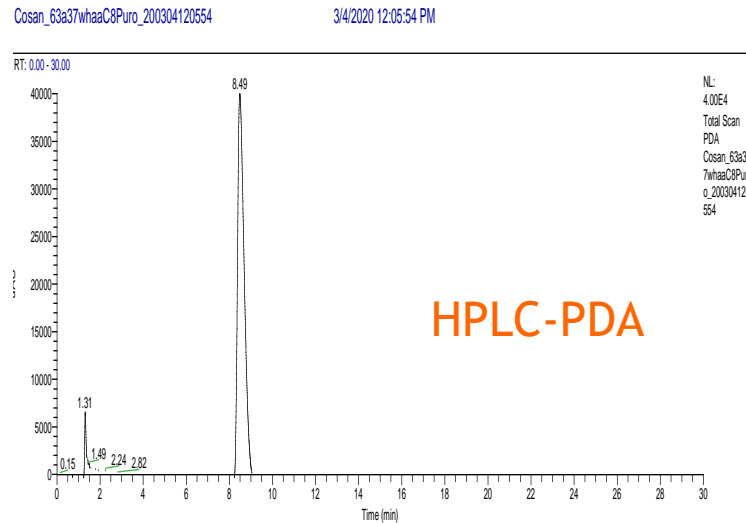
Obrázek č. 3: molekula COSANu

Citace:

1. Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie Prvků I.*, Informatorium, Praha 1993.
2. Hawthorne M. F., Andrews T. D.: *Chem. Commun* 19, (1965) 443.
3. Tarres M., Canetta E., Vinas C., Teixidor F., Harwood A. J.: *Chem. Commun.* 50, (2014) 3370.
4. Grimes R. N.: *Carboranes*, 3 ed, Elsevier Inc., Amsterdam 2016.
5. Kvasničková E., Lokočová K., Maťátková O., Křížová I., Masák J., Grüner B., **Kaule P.**, Čermák J., Šícha V.: *J. Organomet.Chem.*: 899, (2019) 120891

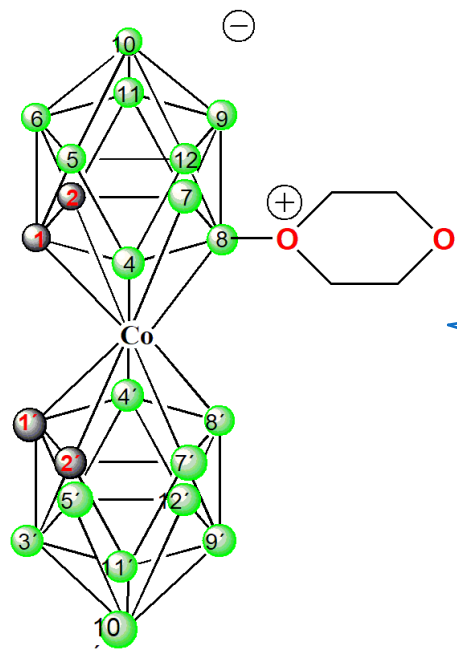
COSAN - „boranářský standard“

- ▶ Díky přírodnímu zastoupení izotopů ^{10}B : ^{11}B (19,9% : 81,1%)



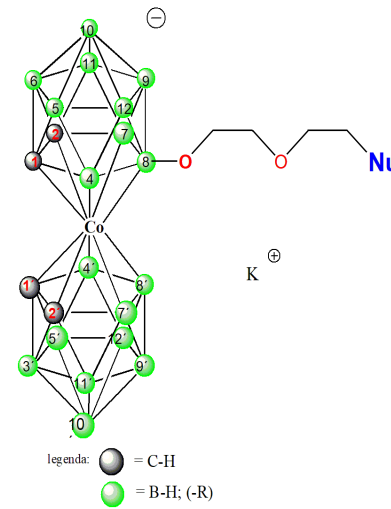
Obrázek č. 4: Produkt COSAN od společnosti Katchem

8-dioxonium COSAN = C8d

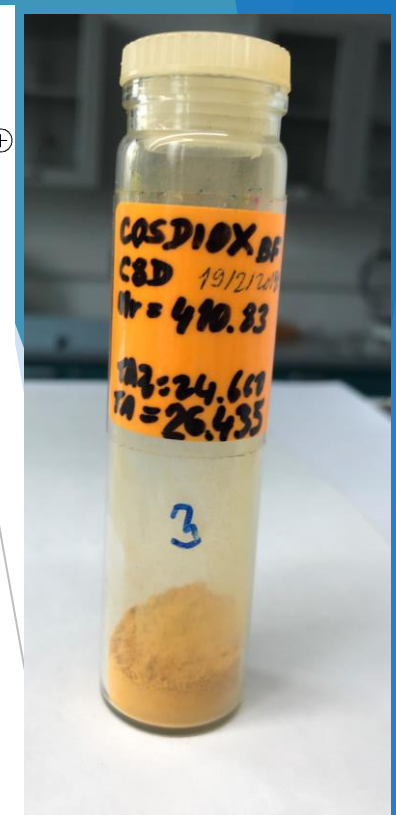
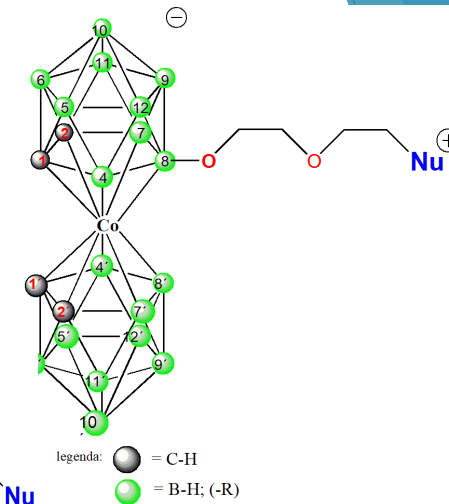


legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

Nu: soli anorg. a org. kyselin,
AMK, alkoholy, aminy...



legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

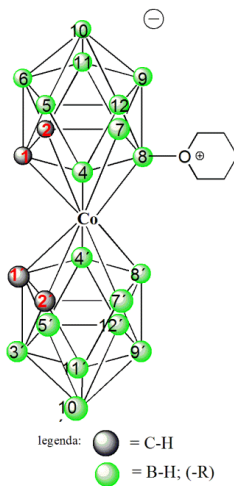


Obrázek č. 5: vzorek C8d

J. Plešek, et al: Collect.
Czech. Chem. Commun.
62 (1997) 47.

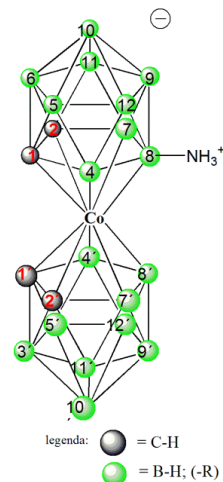
▶ další
heteroborany:

1



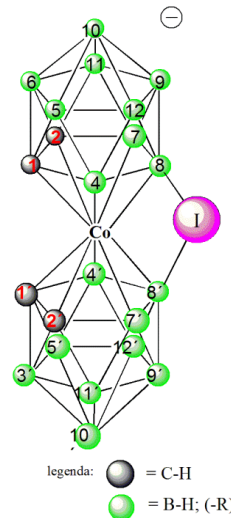
legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

2



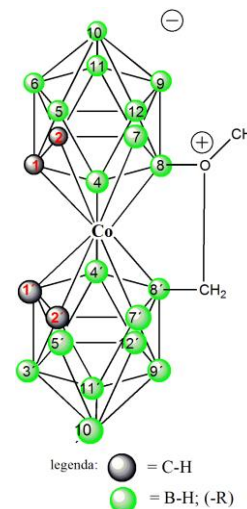
legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

3



legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

4

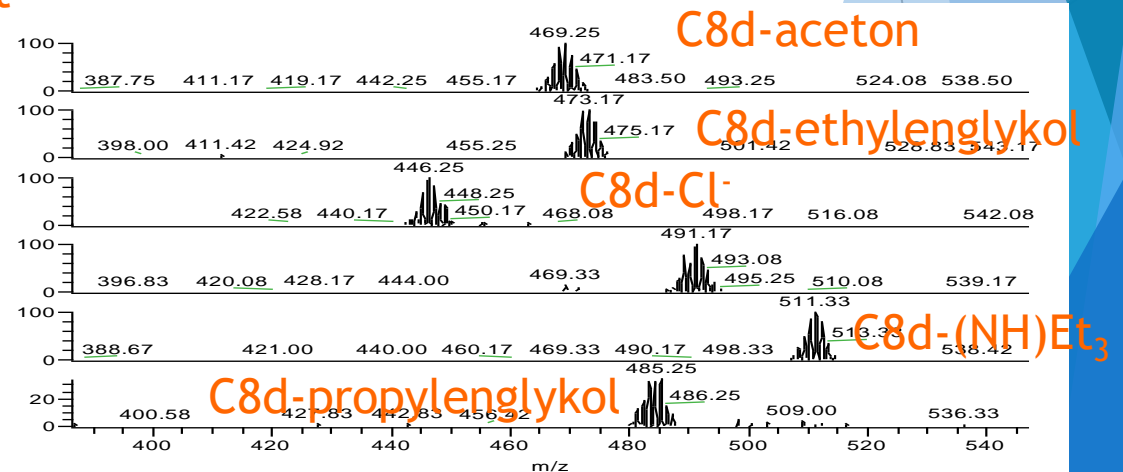
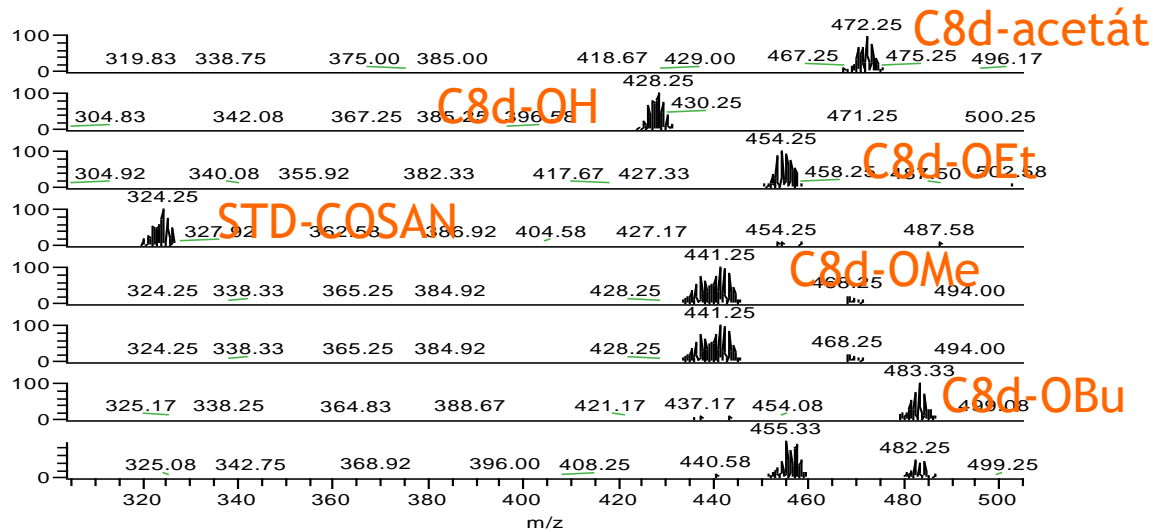
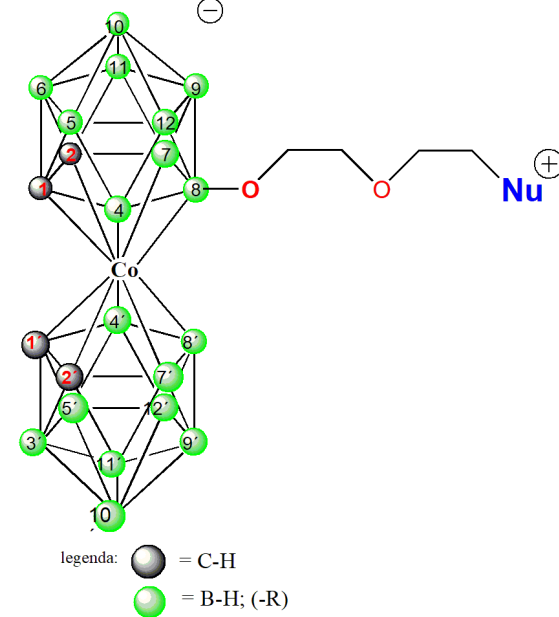
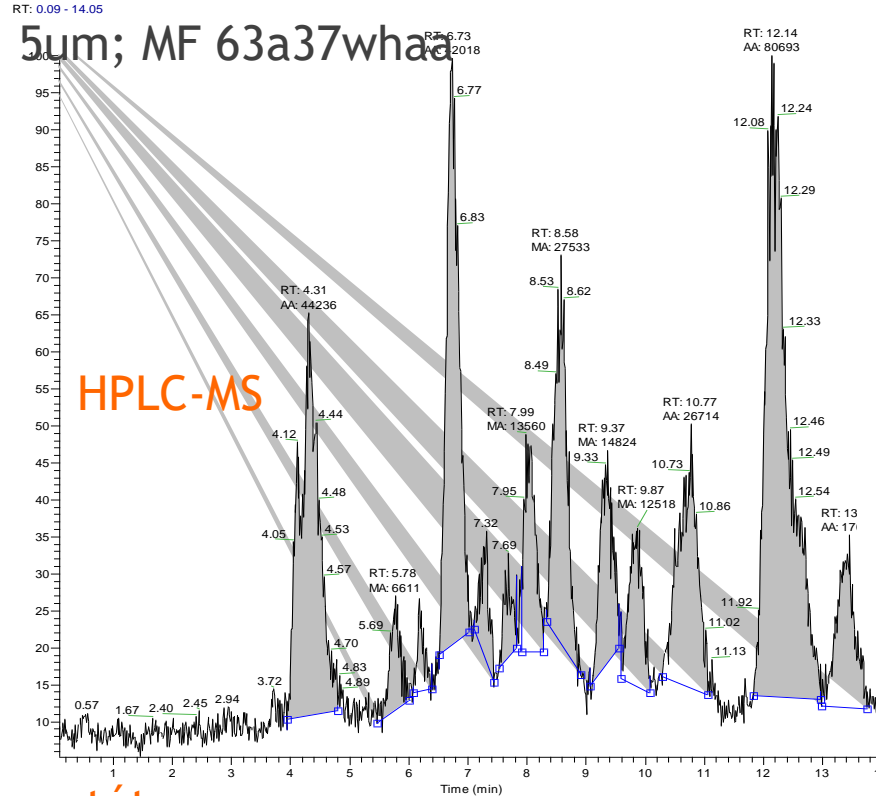
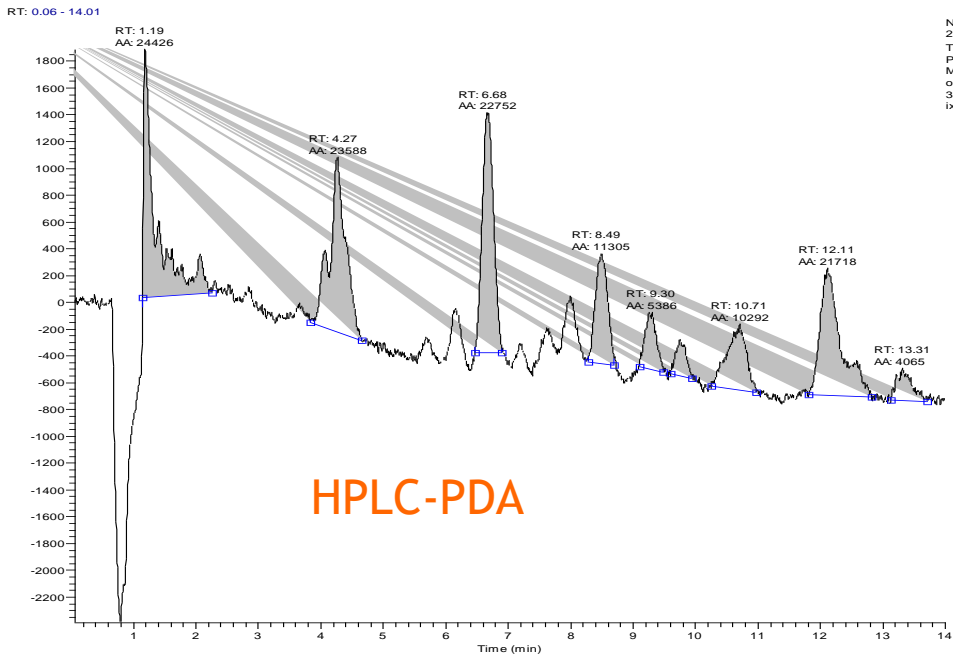


legenda: ● = C-H
● = B-H; (-R)

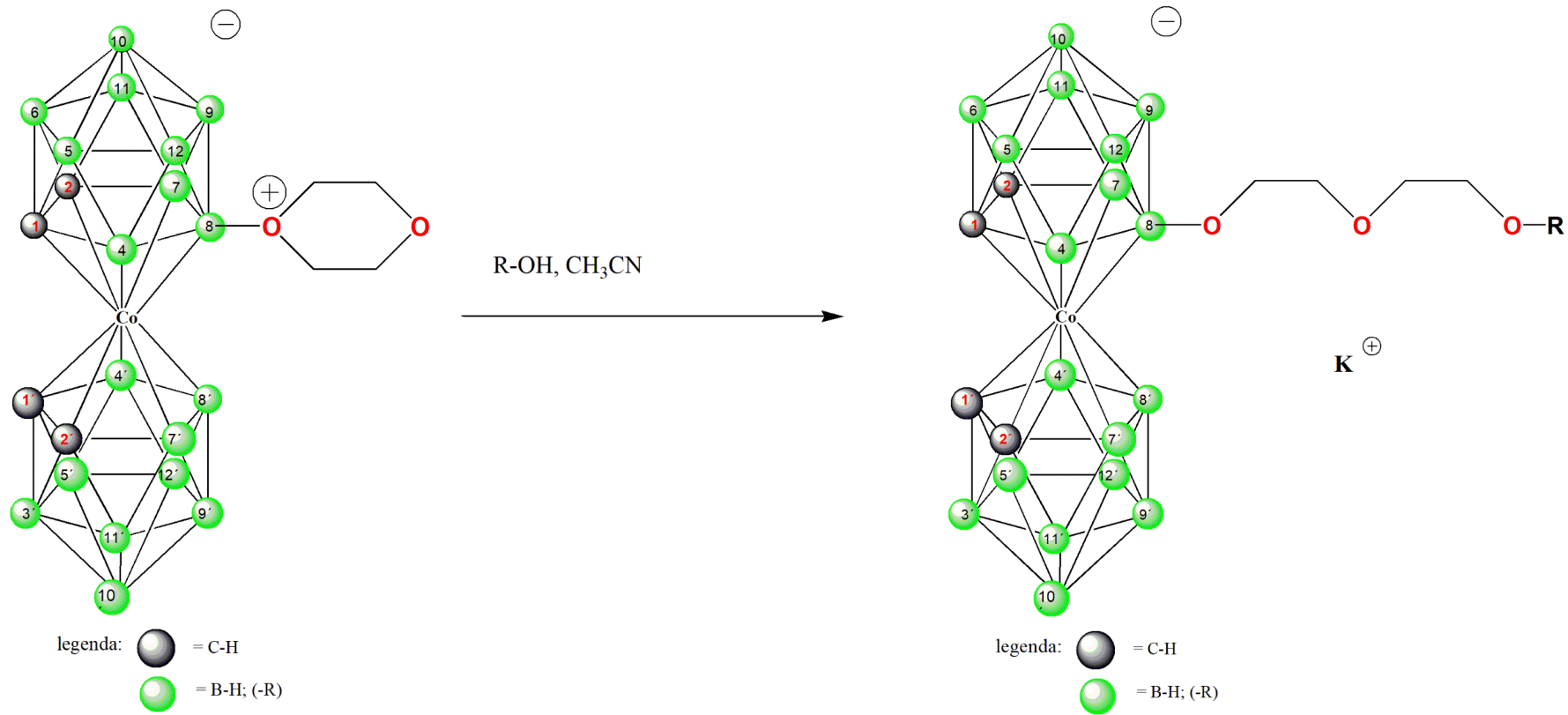
1. J. Llop, et al: Dalton Trans. 4, 556 (2003).
2. V. Šícha, et al.: Dalton Trans. 5, 861 (2009).
3. J. Plešek et al.: Collect. Czech. Chem. Commun. 49, 1492 (1984).
4. J. Plešek, et al.: Organometallics, 31, 1703 (2012).

Robustnost měřicí metody

► Kolona C8-Purostar (Merck) 250 x 2 mm, 5µm; MF 63a37whad



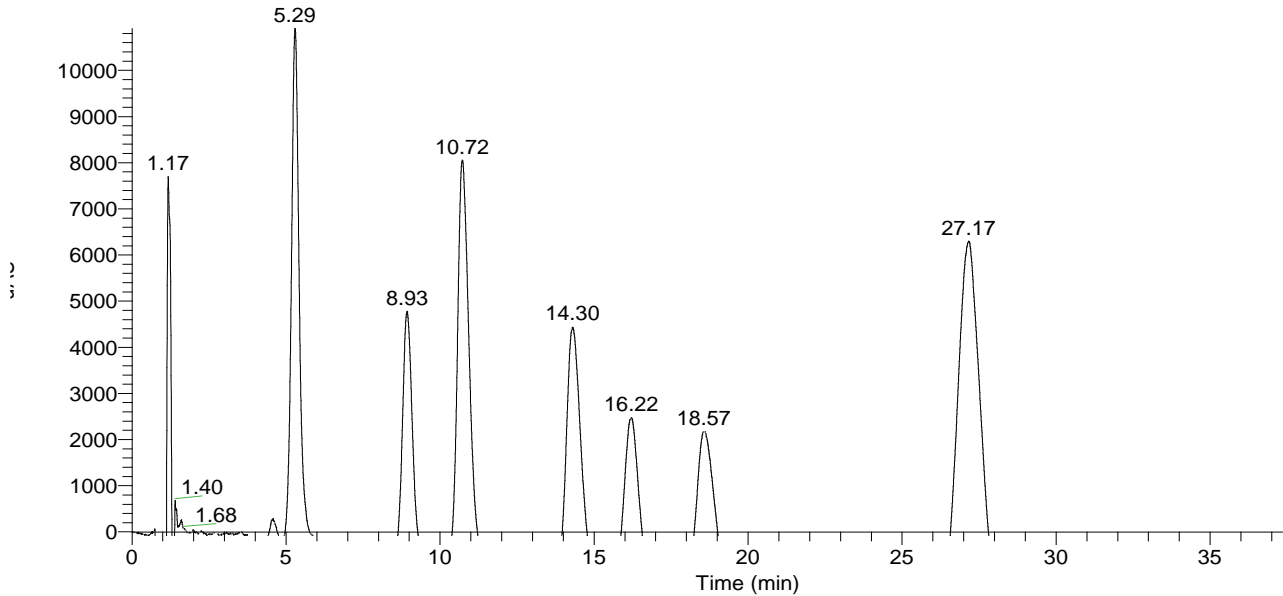
Derivatizace alkoholů



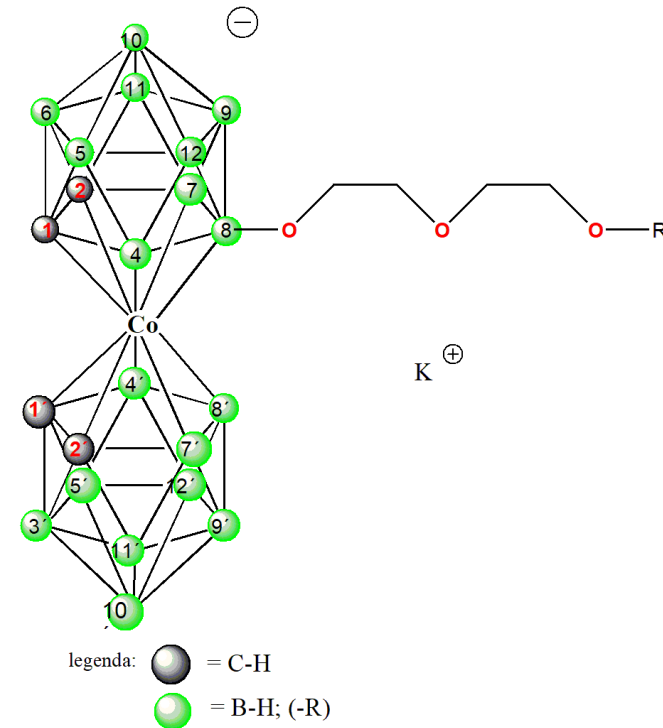
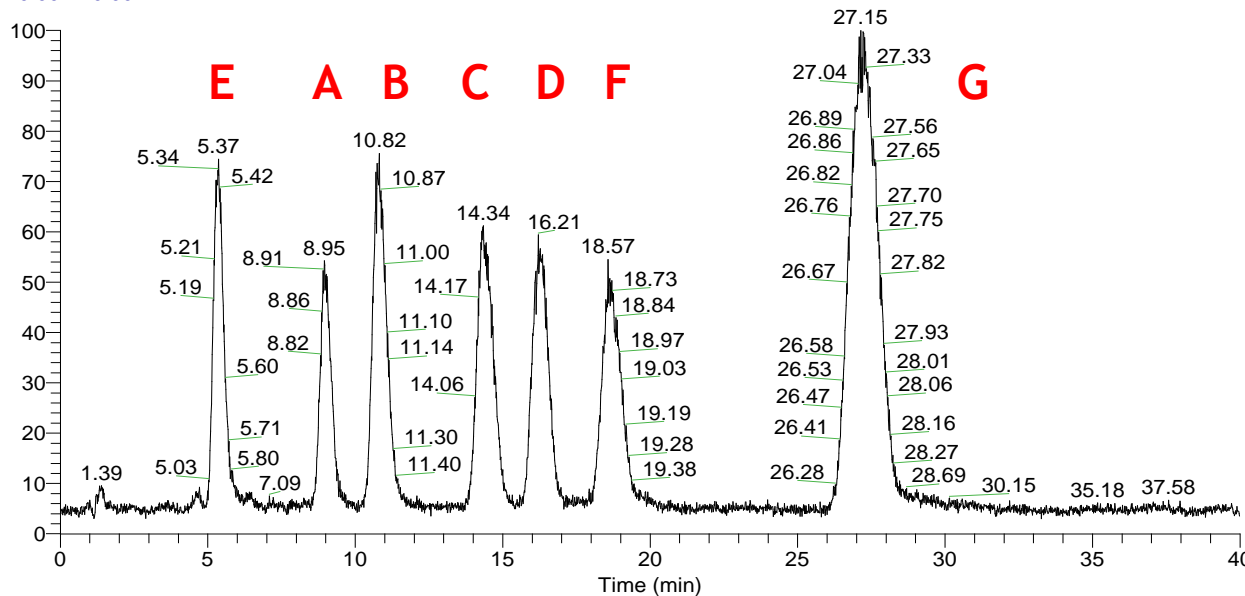
- ▶ jednoduché, rychlé a kvantitativní provedení za lab. teploty
- ▶ nižší alkoholy reagují samovolně, u vyšších pomůže sonifikace či slabé zalkalizování
- ▶ analytické standardy připravovány se sodnými alkoholáty
- ▶ stanovení HPLC-PDA-MS (po sléze jen HPLC-PDA)

Standardy C8d-alkoholátů

RT: 0.00 - 40.00



RT: 0.00 - 40.00



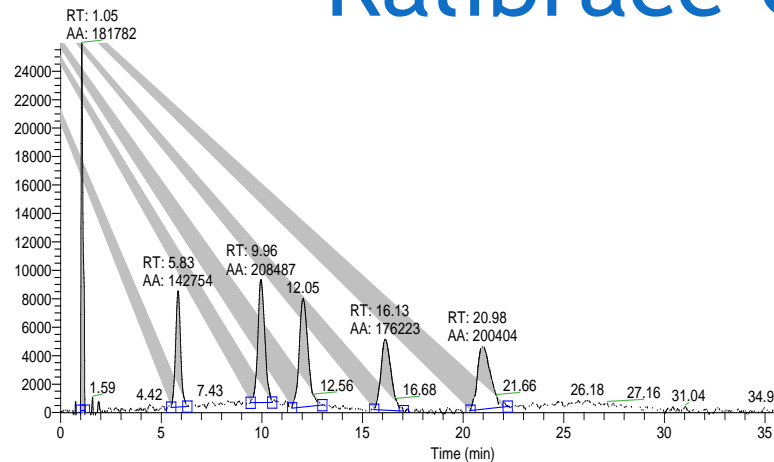
- R =
- CH₃
 - C₂H₅
 - C₃H₇
 - C₄H₉
 - C₂H₄OH

- Činidla na přebytečný C8d:
- C₆H₁₃NH₂
 - C₈H₁₇NH₂

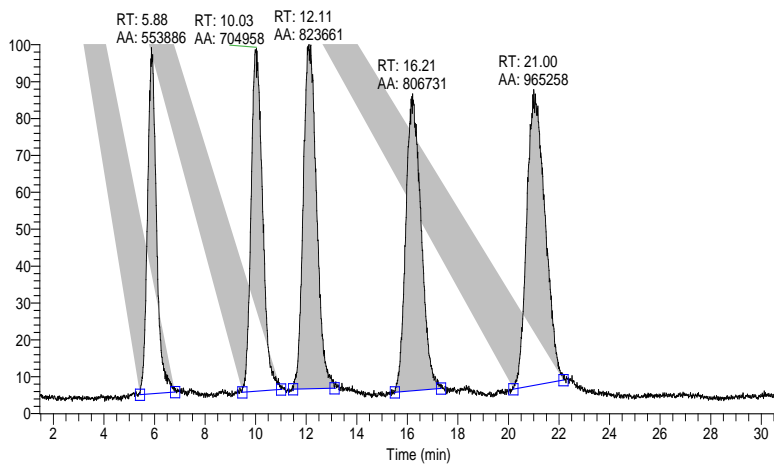
A
B
C
D
E
F
G

Kalibrace C8d-OR

RT: 0.00 - 40.00



RT: 1.46 - 31.45

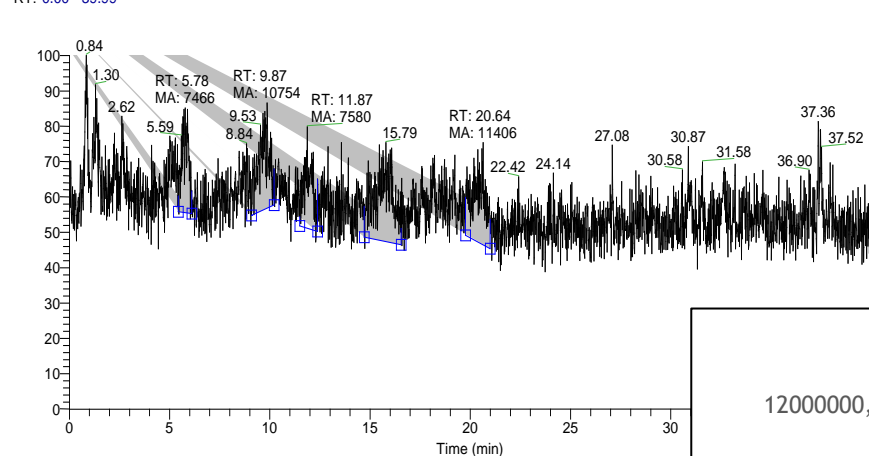


Tabulka č. 1: kalibrace standardu C8d-OMe

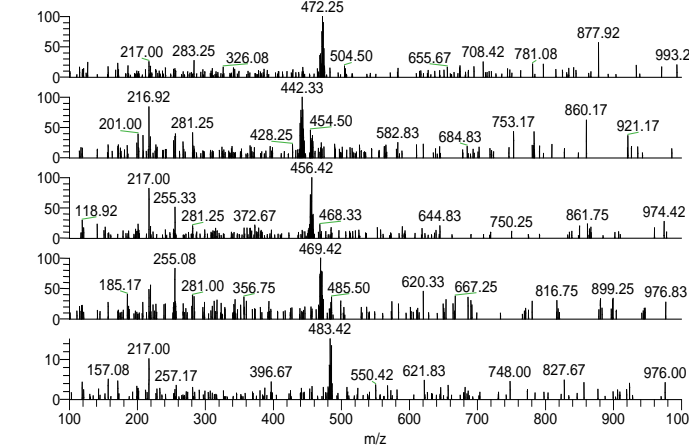
bod	STD	koncentrace [mmol]	area 1	area 2	area 3	průměr	smodch.v.	nástřik [uL]	koef. ředění	korig.průměr
1	C8d-OMe	1	208487	213442	208694	210207,67	2802,93	5	50	10510383,33
2	C8d-OMe	0,2	219014	211665	210305	213661,33	4685,16	5	10	2136613,33
3	C8d-OMe	0,04	194181	181525	167354	181020,00	13420,63	10	2,5	452550,00
4	C8d-OMe	0,008	9868	20623	21258	17249,67	6400,59	15	1,67	28749,44
5	C8d-OMe	0,0016	0	0	0	0,00	0,00	25	0	0,00
6	C8d-OMe	0,00032	0	0	0	0,00	0,00	25	0	0,00

Time (min)

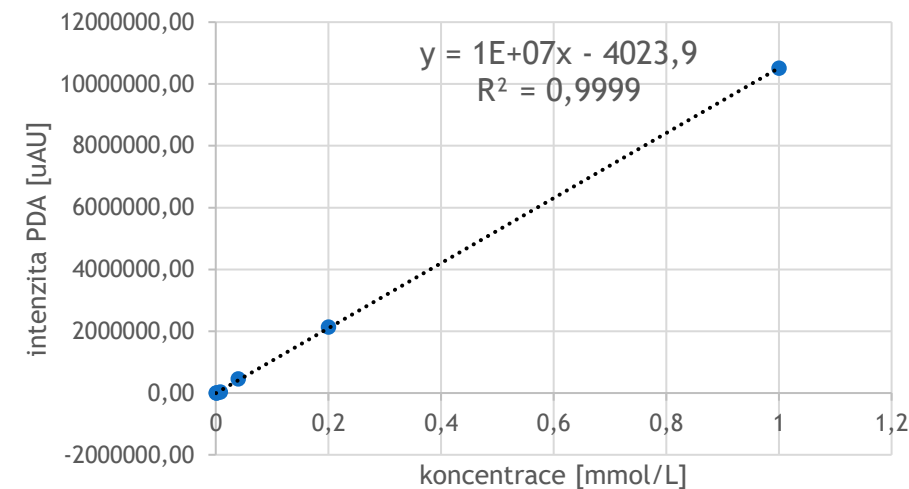
RT: 0.00 - 39.99



NL: 1.17E3
TIC F: ITMS - p ESI
Full ms
[100.00-1000.00] MS
std6_320nmol_63a37
whaa_400uL_25uL_C



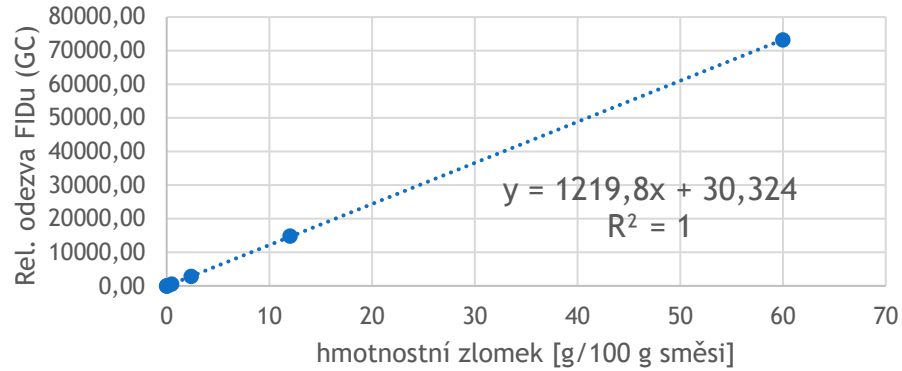
kalibrace C8d-OMe



Obrázek č. 6: kalibrační graf C8d-OMe

Reálný vzorek „modelové“ pálenky

Kalibrační graf EtOH v modelové pálence

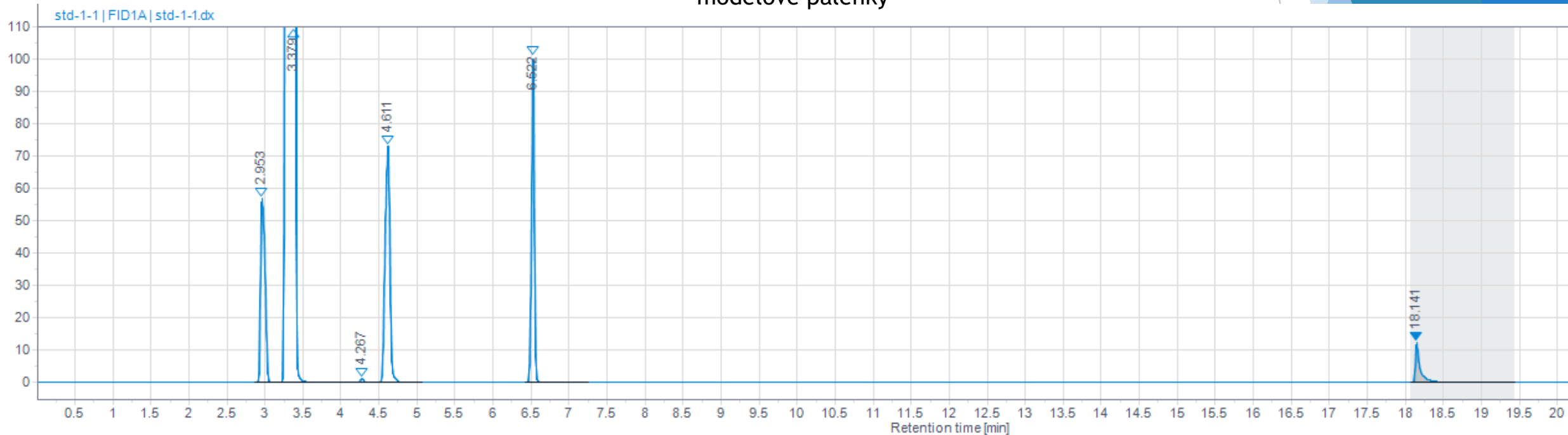


bod	w _i [g/100 g]	ředění
1	60	1:4
2	12	1:4
3	2,4	1:4
4	0,48	1:4
5	0,096	1:4
6	0,0192	1:4
7	0,00384	1:4

Tabulka č. 2: ředící řada modelové pálenky

složení	hmotnostní zlomek [g/100 g směsi]
EtOH	60
H ₂ O	35
MeOH	2
PrOH	1,5
BuOH	1
Etgly	0,5

Tabulka č.3: Složení modelové pálenky



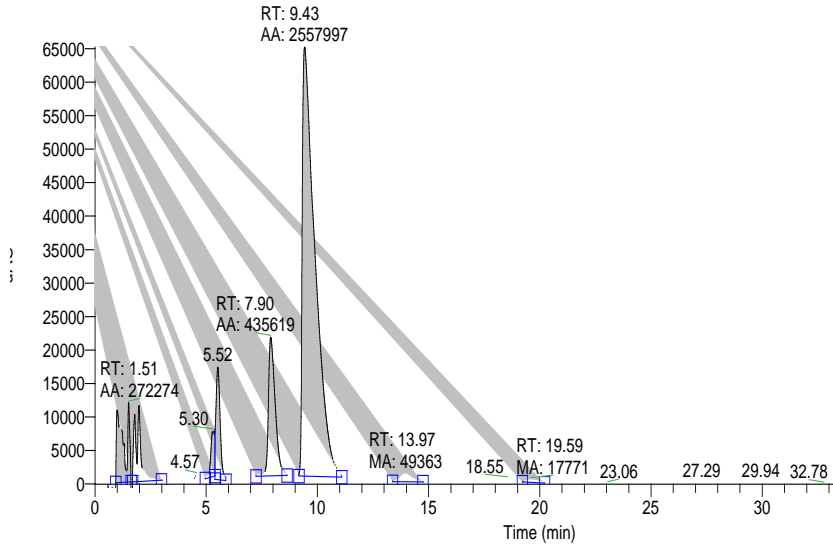
Obrázek č. 6: GC chromatogram „modelové“ slivovice kolona ZB-WAX (Zebron), split 50:1

Derivatizace „modelové“ pálenky

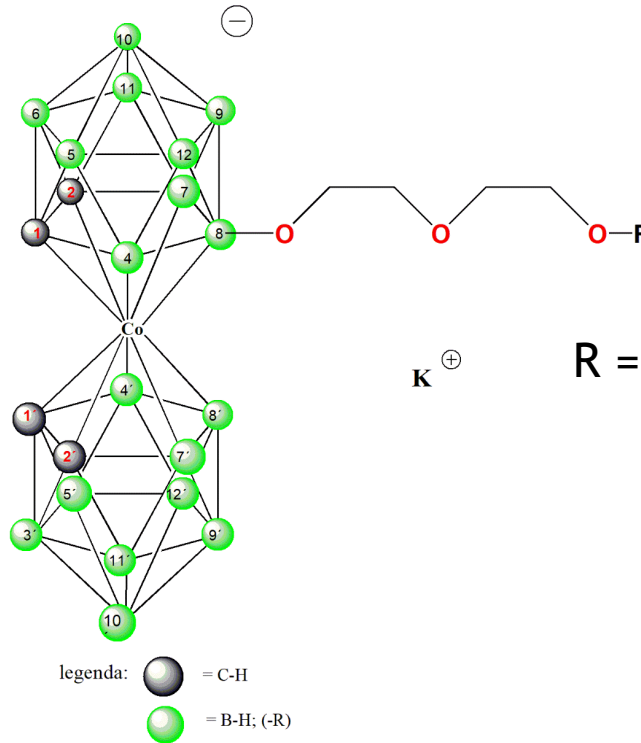
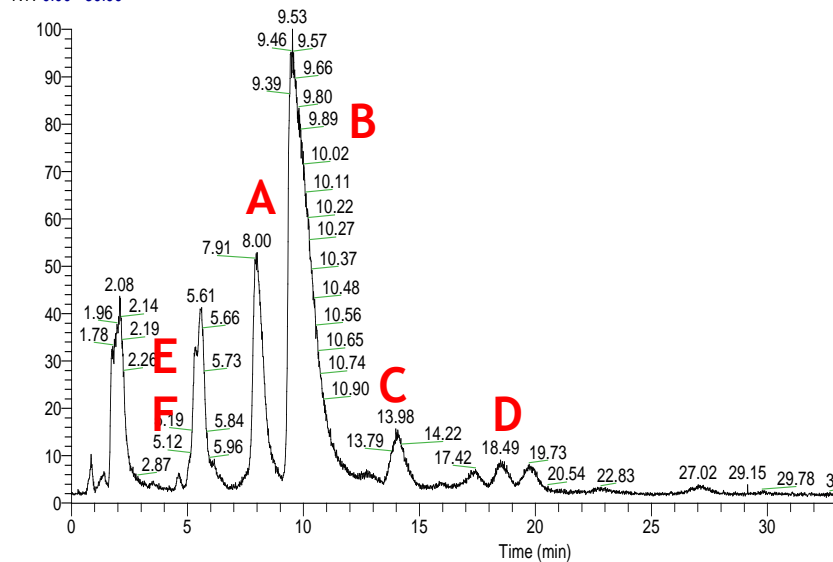
SONO_C8d-1mM_20min_NaOH_63a37whaa_400...

9/3/2020 6:50:43 PM

RT: 0.00 - 40.00



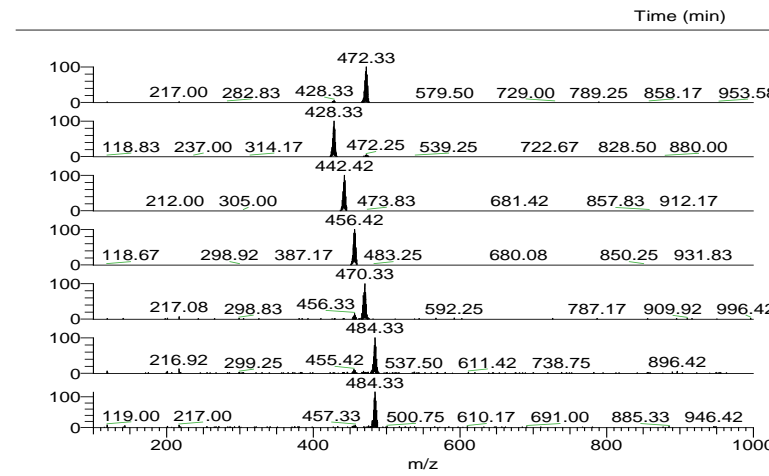
RT: 0.00 - 39.99



- R = -CH₃
-C₂H₅
-C₃H₇
-C₄H₉
-C₂H₄OH
-H

A
B
C
D
E
F

Tabulka č.3: výsledky derivatizace modelové pálenky



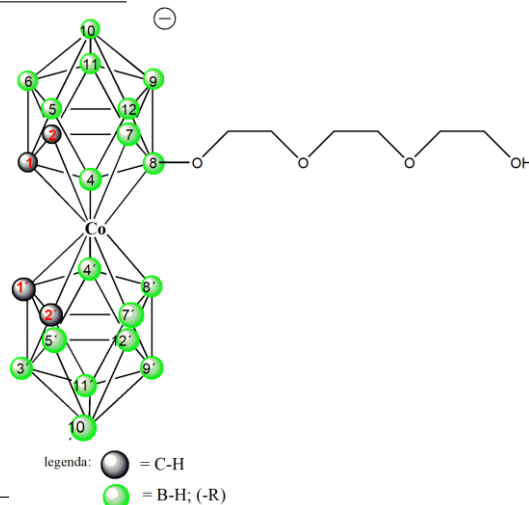
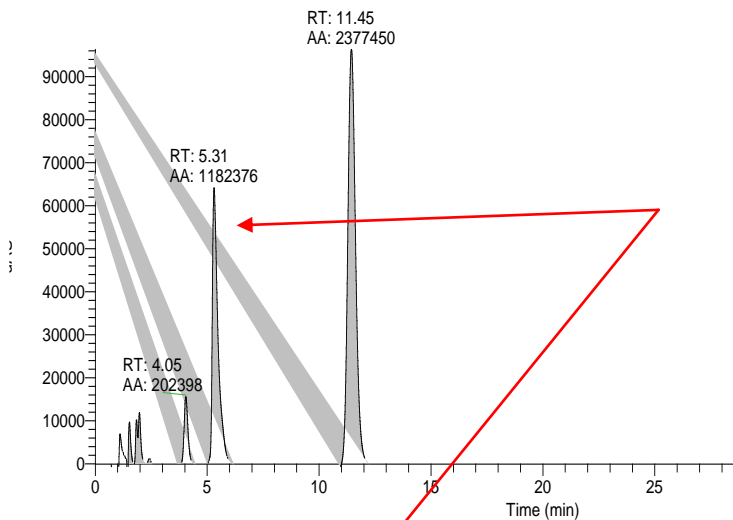
C8d-OR	plocha píku	podíl složky [%]
Me	435619	12,96
Et	2557997	76,09
Pr	49463	1,47
Bu	17771	0,53
etgly	79504	2,36
voda	221407	6,59
suma	3361761	100,00

Derivatizace neznámých vzorků chladicí kapalina - Fridex

C8D-fridex_NaOH_Q_63a37whaa_400uL_5uL

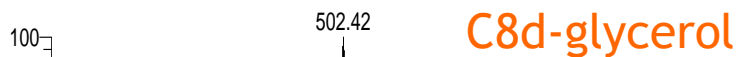
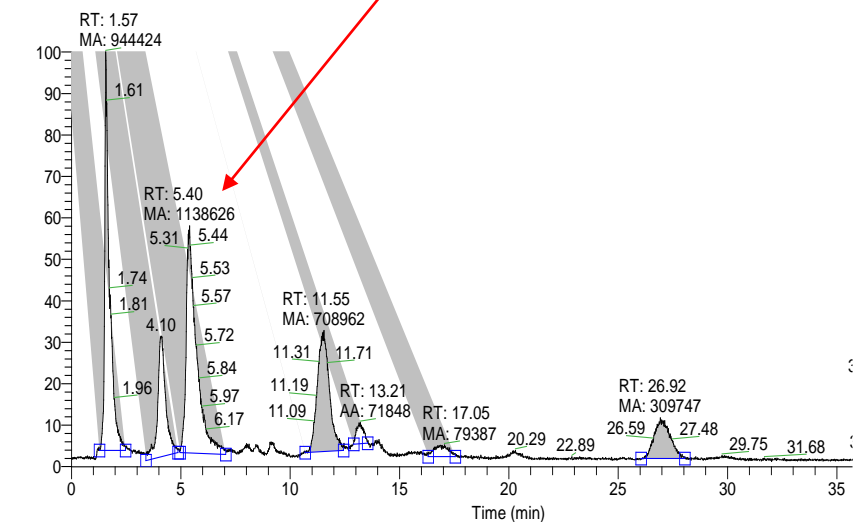
9/4/2020 8:24:20 AM

RT: 0.00 - 40.00

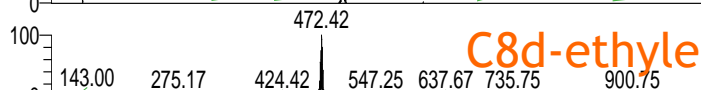


ČASOVÁ NÁROČNOST
 příprava vzorku - 0 min
 reakce - 20 min
 extrakce - 0 min
 analýza - 30 min

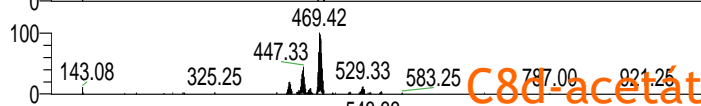
RT: 0.00 - 40.00



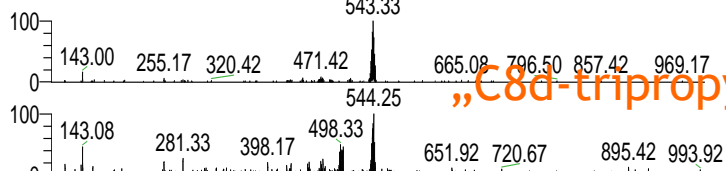
C8d-glycerol



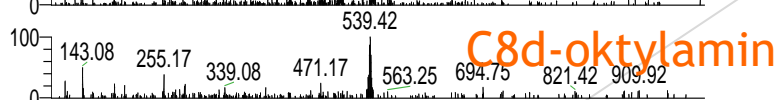
C8d-ethylenglykol



C8d-acetát



„C8d-tripropylamin“



C8d-oktylamin

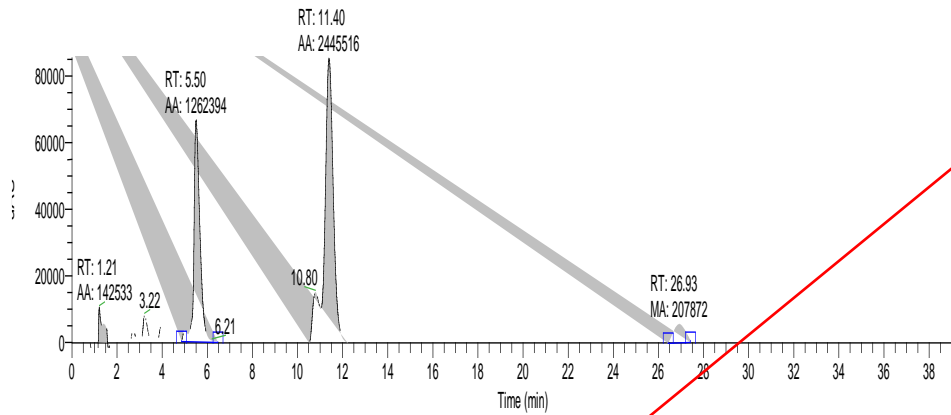


Směs do ostřikovačů

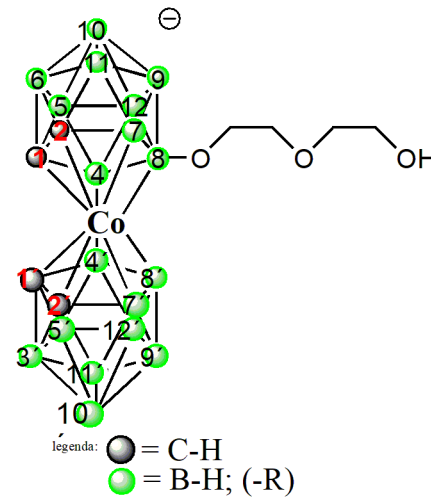
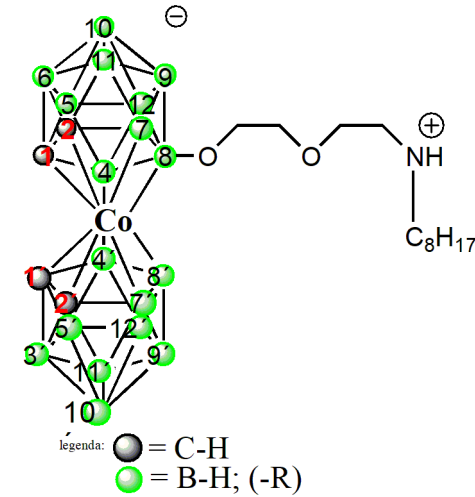
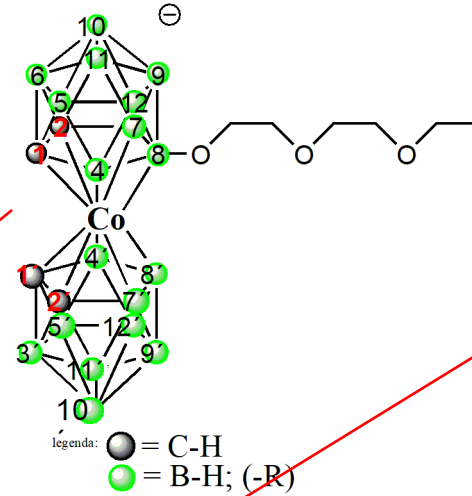
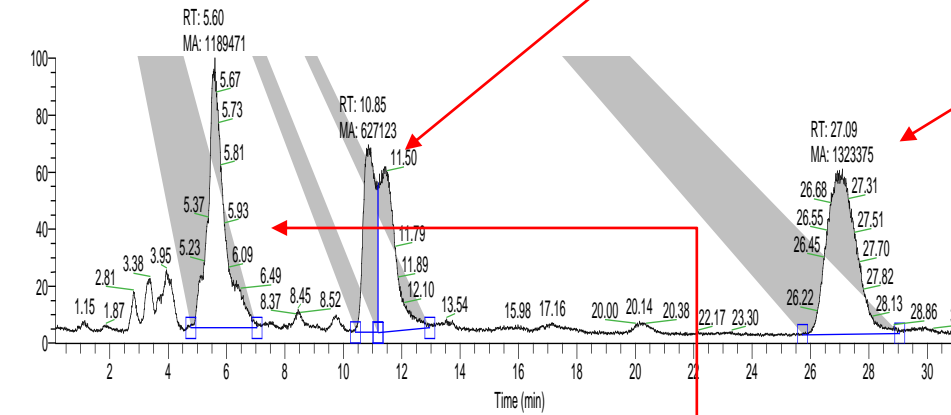
C8D-ostřikovac_NaOH_Q_63a37whaa_400uL...

9/4/2020 9:05:08 AM

RT: 0.00 - 40.00



RT: 0.14 - 31.95

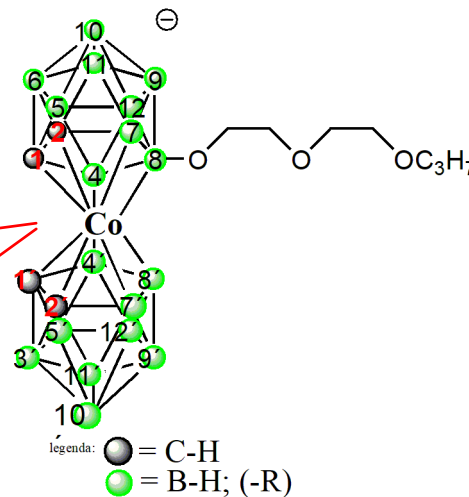
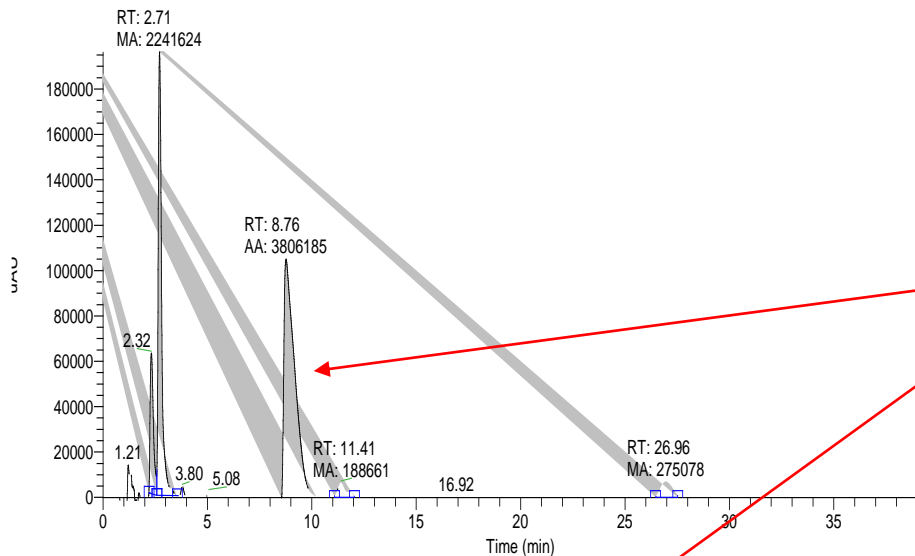


Odlakovač na nehty

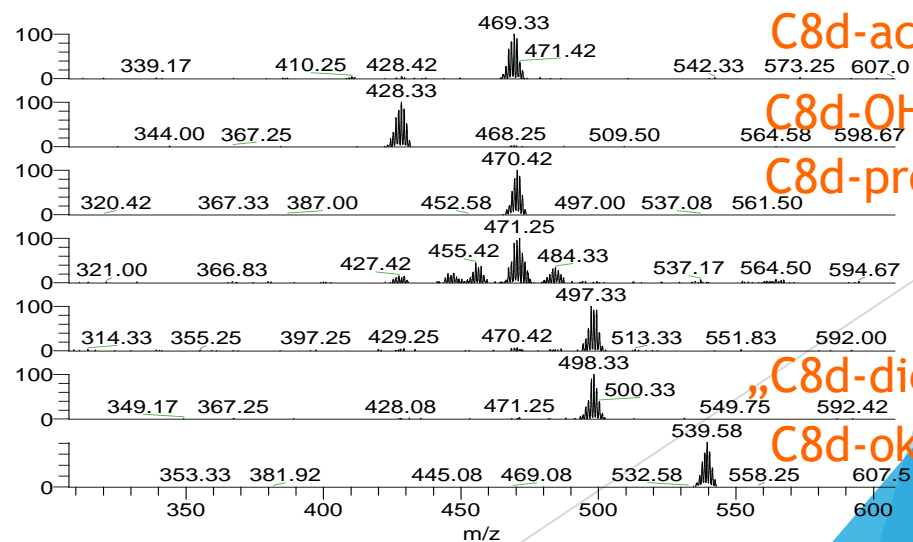
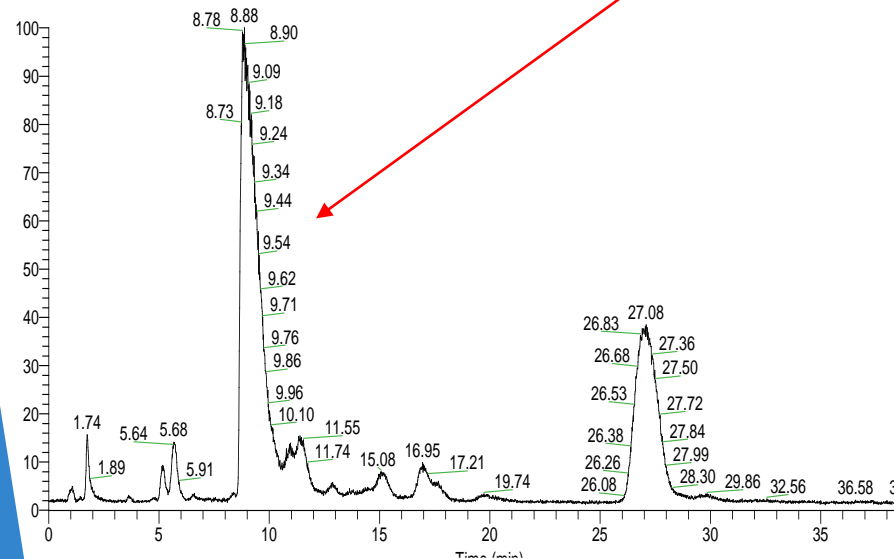
C8D-odlakovac_NaOH_Q_63a37whaa_400uL_5uL

9/4/2020 9:45:53 AM

RT: 0.00 - 40.00



RT: 0.00 - 40.00

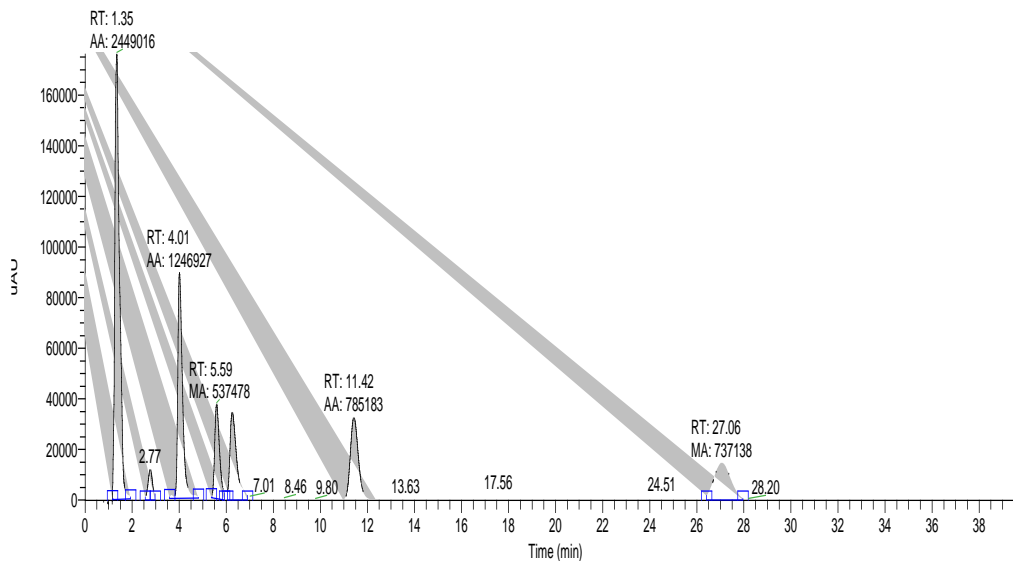


Desinfekční gel „BACILEX“

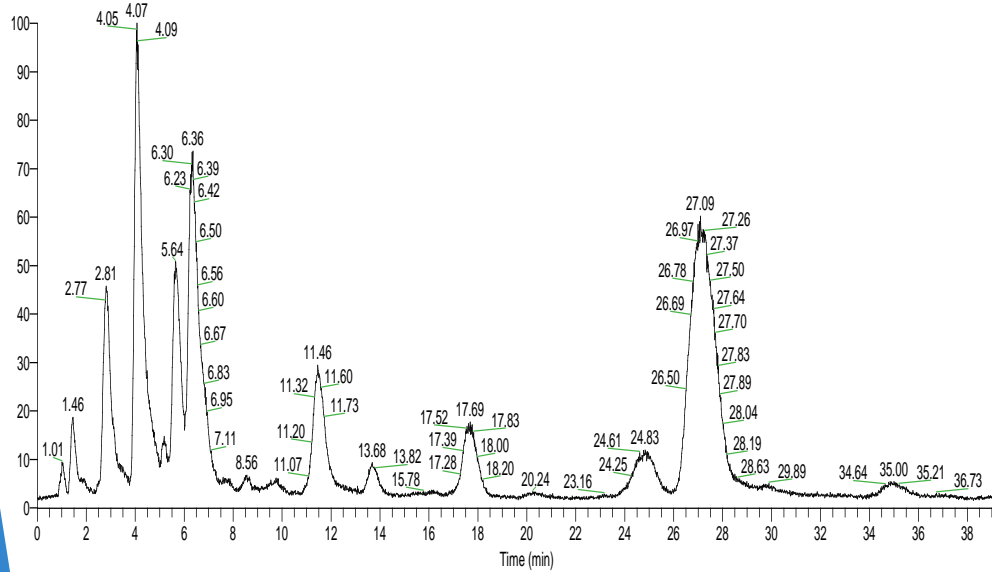
C8D-bacilex_NaOH_Q_63a37whaa_400uL_5uL

9/4/2020 10:26:39 AM

RT: 0.00 - 40.00



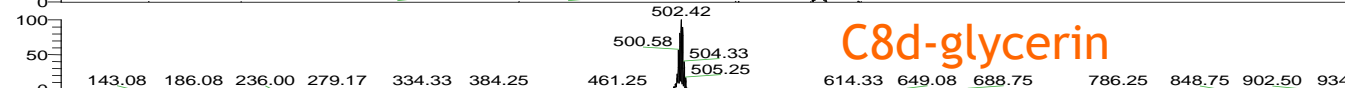
RT: 0.00 - 39.99



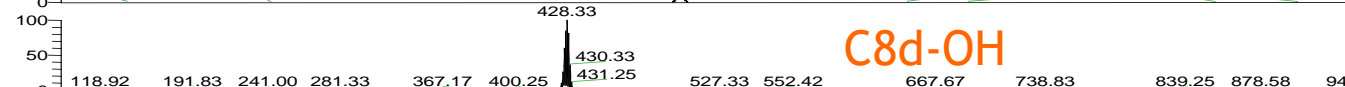
„C8d-glukóza (maltodextrin)“



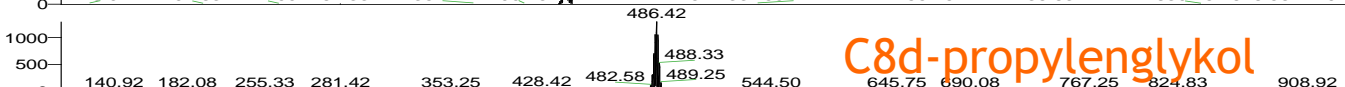
C8d-glycerin



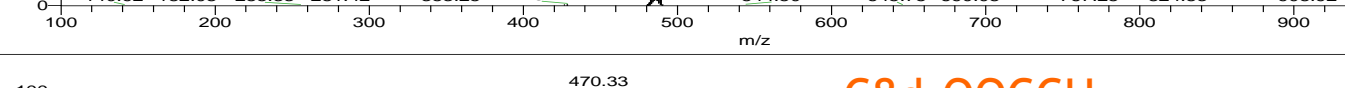
C8d-OH



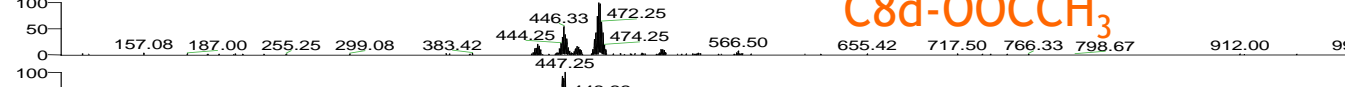
C8d-propylenglykol



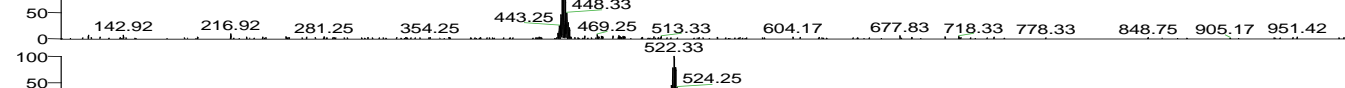
C8d-OOCCH₃



„C8d-geraniol“



C8d-oktylamín



Závěrečné zhodnocení

- ▶ Byly představeny sendvičové komplexy heteroboranů a reaktivní heteroboranové bloky
- ▶ Byla naznačena metodika nejčastějšího stanovení alkoholů
 - přímé stanovení-GC
 - s využitím předkolonové HPLC derivatizace
- ▶ ukázka derivatizace C8d na neznámých vzorcích

Výhody a nevýhody derivatizace s C8d

- + (-) C8d je širokospektré derivatizační činidlo
- + s C8d lze kvalitativně stanovit celou paletu látek (nukleofilů) během 1 analýzy
- + C8d lze kvalitativně i kvantitativně stanovit se silnějšími nukleofily (X^- , NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , CN^-)
- + díky derivatizaci s C8d stanovíme během jedné analýzy látky, které by normálně bylo potřeba stanovit na různých analytických technikách
- Při derivatizační reakci záleží na síle nukleofilu -> „zatím“ nevhodné pro kvantifikaci R-OH

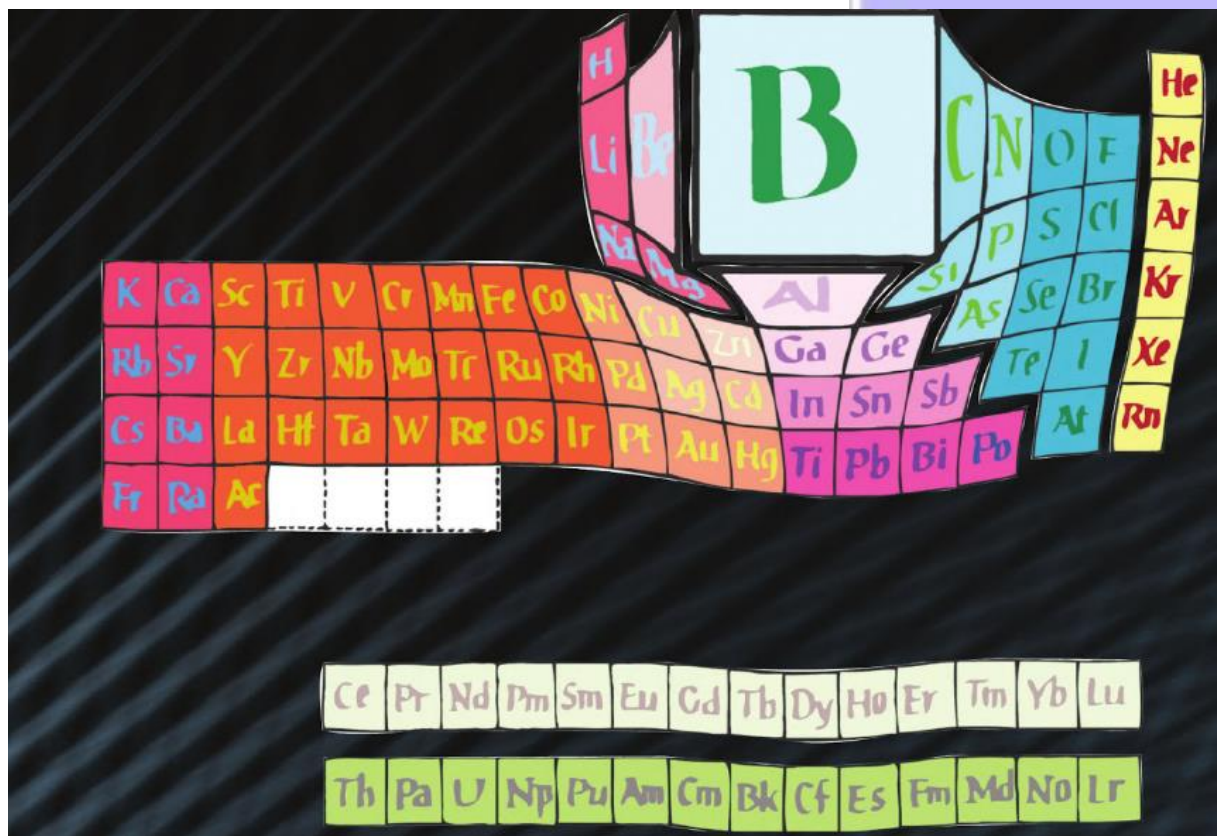
Děkuji za pozornost

Poděkování spolupracovníkům:

Doc. Ing. Jan Čermák, CSc.

RNDr. Václav Šícha, Ph. D.

Petr Sůva



Kýbl srandy

Víte, že alkohol zabije
každý rok víc jak sto
tisíc Čechů?

To mám u prdele,
já su Moravák.



