

Note

Einsatz der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie bei der Untersuchung der metallionkatalysierten Methanolyse des Phosphorsäurephenylesterdiamids

J. RADICKE, J. HARTUNG, U. POMMER* und H. BÖHLAND

Pädagogische Hochschule "Dr. Theodor Neubauer" Erfurt/Mühlhausen, Wissenschaftsbereiche Physikalische Chemie und Botanik/Pflanzenphysiologie/Biochemie, DDR-5700 Mühlhausen (D.D.R.)

(Eingegangen am 16. Januar 1989)

Der Einsatz von Phosphorsäurephenylesterdiamid (PPDA) als Ureaseinhibitor bei der Harnstoffdüngung ermöglichte eine bedeutende Senkung der Harnstoffhydrolyseraten im Boden^{1,2}. Trotzdem treten bei seiner Anwendung Unsicherheiten auf, die nur teilweise durch die pH-Wert-abhängige PPDA-Hydrolyseempfindlichkeit erklärt werden können^{3,4}.

Es machte sich deshalb erforderlich, das PPDA-Reaktionsverhalten ausführlich zu charakterisieren. Die vorliegenden Untersuchungen an methanolischen Systemen zeigen, dass verschiedene Metallionen die selektive P–O-Bindungsspaltung am PPDA-Molekül katalysieren und damit seine Solvolyse stark beschleunigen.

Weiterführende UV-spektroskopische Arbeiten bestätigen, dass die experimentellen Befunde eindeutig auf wässrige Systeme übertragbar sind.

EXPERIMENTELLES

Reaktionsbedingungen

Zur Herstellung der methanolischen PPDA–Metallsalz-Reaktionsgemische wurden chromatographisch reine Ausgangssubstanzen verwendet. Als Katalysatoren kamen Zink-, Mangan(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-chloride bzw. -acetate zum Einsatz. Für das Reaktionsgemisch wurden folgende Stoffmengenverhältnisse gewählt: 0,050 M PPDA–0,025 M M²⁺; 1,00 mM PPDA–0,50 mM M²⁺; 1,00 mM PPDA–0,25 mM M²⁺.

Die Bestimmung des pH-Wertes der Lösungen und Ermittlung der Komplexbildungskonstanten erfolgte potentiometrisch unter Verwendung entsprechender Auswerteprogramme.

Qualitative Produktanalyse

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). Die HPLC-Analytik der Testansätze basierte auf folgender Gerätekombination: Chromatograph (Fa. Knauer) mit HPLC-Pumpe (Modell 52.00); Spektralfotometer (Modell 85.20); Rheodyne-Probeschleifen-Spritzventil (Modell RH 71-25); Trennsäule (250 × 4,6 mm I.D.)

mit LiChrosorb RP-18 (10 μm); Vorsäule (40 \times 4,6 mm I.D.) mit Perisorb RP-18 (30–40 μm); Linseis-Zweikanal-Flachschreiber (Modell LS 24.70.70); Spectra-Physics-Minigrator-Rechenintegrator (Modell 23000-111).

Als Elutionsmittel diente ein Methanol–Wasser-Gemisch (20:80) bei einer Flussrate von 2,00 ml/min und einem Druck von 10 MPa. Die Detektion erfolgte bei 210 nm. Das Probeschleifenvolumen betrug 20 μl . Zu seiner Füllung wurden jeweils 100 μl Untersuchungslösung verwendet, um eventuelle Kontaminationen mit Resten vorausgegangener Analysen auszuschliessen.

Dünnschichtchromatographie. UV-Inaktive Reaktionsprodukte wurden mittels Dünnschichtchromatographie (Fertigplatten: Silufol UV 254 der Fa. Kavalier, C.S.S.R.) nachgewiesen. Als Referenzsubstanz diente Phosphorsäuremethylesterdiamid (PMDA), hergestellt nach einem modifizierten Stokes'schen Verfahren^{5,6} mit anschliessender partieller Reinigung durch Tetrahydrofuranextraktion. Zur Detektion wurde Ninhydrin-Sprühreagens verwendet⁷. Für das vorliegende Trennungproblem konnten folgende mobile Phasen von uns experimentell ermittelt werden: (I) Pentan-1-ol–Tetrahydrofuran–Propan-2-ol–Ammoniaklösung (25%) (1:3:0,5:0,5); (II) Pentan-1-ol–Aceton–Propan-2-ol–Ammoniaklösung (25%) (1:3:0,5:0,5); (III) Pentan-1-ol–1,4-Dioxan–Methanol–Ammoniaklösung (25%) (1:1:1:0,5); (IV) Pentan-1-ol–Ethanol–Ammoniaklösung (25%) (1:1:0,5).

Quantifizierung der Reaktion

Mit Hilfe der vom Integrator ausgedruckten Werte für die Peakflächen wurde im Bereich von 1,00 mM bis 0,05 mM Phenol (subl.) eine Eichgerade aufgestellt. Die eingesetzten repräsentativen Messwerte wurden aus jeweils zehn Einzelmessungen ermittelt (Fehler: 0,05 bis 0,30%). Damit war es möglich, die Reaktionskinetik zu studieren. Die methanolischen Ausgangslösungen (PPDA und Metallsalz) wurden auf 25,0°C thermostatiert und nach der Mischung in konstanten Zeitabschnitten vermessen. Die Bestimmung des Endpunktes der Reaktion erfolgte nach acht bis zehn Halbwertszeiten. Parallelmessungen am Spektralfotometer M 40 (VEB Carl-Zeiss, Jena, D.D.R.) unter Verwendung konzentrationsanaloger Grössen dienten dem Vergleich mit der chromatographisch ermittelten Reaktionsordnung und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Zusammenhang mit präparativ-analytischen Untersuchungen⁴ konnte mit der HPLC-Auftrennung des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden, dass Phenol als Produkt gebildet wird (Fig. 1). Die Zuordnung erfolgte durch Cochromatographie der Reinsubstanz.

Das gleichzeitig entstehende PMDA wurde mittels Dünnschichtchromatographie neben Phenol identifiziert (Fig. 2).

Da das als Referenzsubstanz eingesetzte PMDA nur partiell gereinigt werden konnte, ergaben sich nach Entwicklung der Chromatogramme zusätzlich kleine, mit Ninhydrin anfärbbare Spots, die in den Darstellungen vernachlässigt wurden. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass es unter katalytischem Einfluss der getesteten Metallionen (pH-Wert: konst.) zur selektiven

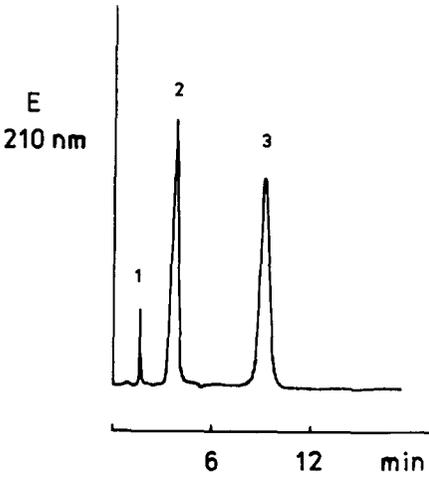


Fig. 1. HPLC-Chromatogramm während des Reaktionsverlaufes der PPDA-Methanolyse unter Verwendung von Zinkacetat als Katalysator. Peak 1 = Lösungsmittel + Katalysator; Peak 2 = PPDA; Peak 3 = Phenol.

P-O-Bindungsspaltung am PPDA und zur Methanolyse nach folgender Gleichung kommt:

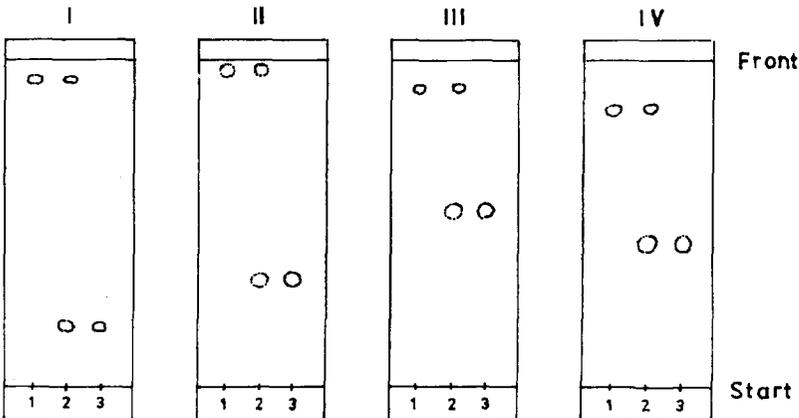
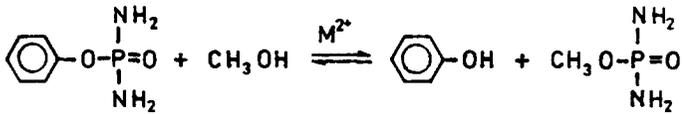


Fig. 2. Dünnschichtchromatogramme zur PPDA-Methanolyse. 1 = Phenol (UV-Detektion); 2 = Reaktionsgemisch; 3 = PMDA; I-IV = mobile Phasen (siehe Text).

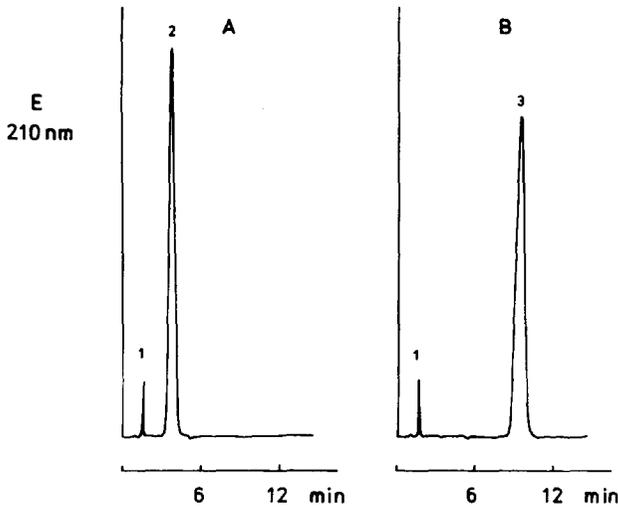


Fig. 3. HPLC-Chromatogramme zu Beginn (A) und nach Abschluss (B) der PPDA-Methanolyse unter Verwendung von Zinkacetat als Katalysator. Peak 1 = Lösungsmittel + Katalysator; Peak 2 = PPDA; Peak 3 = Phenol.

Mit Hilfe der eingesetzten Analytik wurde sichtbar, dass nach Abschluss der Methanolyse das Gleichgewicht der Reaktion vollkommen zugunsten der Produkte verschoben ist (Fig. 3).

Der Wirkungsgrad des Katalysators steht dabei in Relation zur Elektronenkonfiguration des entsprechenden Metallions. So konnte nachgewiesen werden, dass Zink- und Mangan(II)-salze eine hohe katalytische Wirksamkeit besitzen⁸. Der Ligandenaustausch am Zentralion erfolgt aufgrund der kinetischen Labilität der Komplexstrukturen wesentlich schneller als am Cobalt(II)- und Nickel(II)-ion⁹. Reaktionskinetische Untersuchungen ergaben, dass die metallionkatalysierte PPDA-Methanolyse nach dem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung verläuft:

$$\ln \frac{c_{\text{Phenol } \infty}}{c_{\text{Phenol } \infty} - c_{\text{Phenol}}} = k' t \quad (1)$$

Hinsichtlich der Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion und in bezug auf die beschriebene Katalyse handelt es sich um eine Pseudo-1.Ordnung.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' mit Hilfe der Phenol-Peakflächenintegration wurden folgende Bedingungen gewählt (Katalysator: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): $c_{\text{Kat.}} = 0,50 \text{ mM}$; $c_{\text{PPDA}} = 1,00 \text{ mM}$; $\theta = 25,0^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8,80$.

Die aus mehreren Versuchsansätzen ermittelte Pseudo-1.Ordnung-Geschwindigkeitskonstante k' beträgt $2,79 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 4,14 \text{ h}$). Der sehr hohe Katalysatorwirkungsgrad des Zinkions wie auch der anderen Metallionen konnte aufgrund der extrem grossen Zeitkonstanten für den unkatalysierten Reaktionsverlauf nicht quantifiziert werden. Die UV-spektroskopischen Messungen zur Reaktions-

kinetik ergaben unter analogen Bedingungen eine Pseudo-1.Ordnung-Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von $3,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 3,74 \text{ h}$). Die Abweichungen vom chromatographisch ermittelten Wert sind auf gerätetechnische Unsicherheiten am verwendeten Spektrofotometer zurückzuführen. Sowohl bei der Testung der anderen genannten Metallsalze als auch bei weiterführenden spektroskopischen Untersuchungen zur metallionkatalysierten PPDA-Hydrolyse konnte Übereinstimmung hinsichtlich des beschriebenen Reaktionsmechanismus beobachtet werden.

DANK

Wir danken Herrn Dr. Heinze vom VEB Fahlberg-List Magdeburg (D.D.R.) für die Bereitstellung des PMDA-Rohproduktes.

LITERATUR

- 1 R. Heber, S. Muller, W. Matzel und H. Ansorge, *Arch. Ackerpflanzenbau Bodenkd.*, 4 (1979) 231.
- 2 B. H. Byrnes, N. K. Savant und E. T. Craswell, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47 (1983) 270.
- 3 E. R. Austin, T. J. Bradford und M. S. Lupin, *J. Agric. Food Chem.*, 32 (1984) 1090.
- 4 G. König, J. Radicke, H. Böhlend und H.-J. Michel, *Z. Chem.*, 27, No. 7 (1987) 261.
- 5 H. N. Stokes, *Am. Chem. J.*, 16 (1894) 127.
- 6 L. F. Audrieth und A. D. F. Toy, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2117.
- 7 *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, E. Merck, Darmstadt, 1980, p. 75.
- 8 W. G. Penney, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 627.
- 9 F. Dickert, P. Fischer, H. Hoffmann und G. Platz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1 (1972) 106.