

## К ВОПРОСУ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ

© Б.Г.Ударов, А.Ю.Клюев, М.П.Бей, А.П.Ювченко, Н.Р.Прокопчук

Институт химии новых материалов НАН Белоруссии, Минск  
Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 4 апреля 2002 г.

*Подобраны условия разделения смеси терпеноидномалеиновых аддуктов и малеинового аддукта смоляных кислот в виде их метиловых эфиров методом газожидкостной хроматографии.*

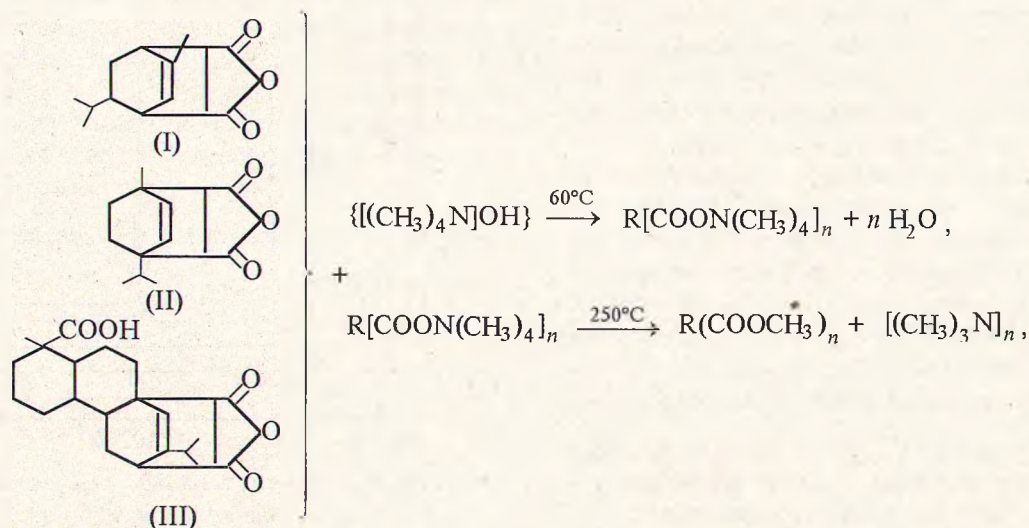
Терпеноидномалеиновые аддукты (ТМА), получаемые взаимодействием терпеноидов с малеиновым ангидридом, а также продукты на их основе: сложные эфиры, имиды и соли тяжелых металлов – применяются в электротехнической, лакокрасочной, резиновой и целлюлознобумажной промышленности [1]. Показано, что ТМА являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения [2]. Групповой анализ ТМА физико-химическим методом представляет собой сложную и трудоемкую задачу. Использование более быстрого метода анализа – газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применительно к ТМА ограничилось хроматографированием метиловых эфиров терпеноидномалеиновых аддуктов [3]; сведений об условиях разделения ТМА, содержащих кроме терпеноидномалеиновых аддуктов ад-

дукт смоляных кислот, в литературе мы не обнаружили.

Настоящее сообщение посвящено изысканию условий разделения методом ГЖХ смеси терпеноидномалеиновых аддуктов и малеинового аддукта смоляных кислот в виде их метиловых эфиров.

### Экспериментальная часть

Применяемая методика получения диметиловых эфиров терпеноидномалеиновых аддуктов [3] трудоемка и осложняется необходимостью получения и применения диазометана – ядовитого и взрывоопасного вещества [4]. С целью исключения применения диазометана для этерификации аддуктов (I)–(III) метилировали их путем термического разложения тетраметиламмониевых солей аддуктов в испарителе хроматографа [5] по реакции



где  $n=2$  (I), (II); 3 (III); R – углеводородный фрагмент аддукта.

Предлагаемая операция метилирования (метод 1) заключается в титровании 0.2 мл 10%-ного спиртового раствора анализируемого образца аддуктов (I)–(III)

3%-ным водным раствором гидроксида тетраметиламмония [5] в присутствии одной капли 0.1%-ного спиртового раствора фенолфталеина при 60–70°C до появления устойчивой розовой окраски. Полученный раствор упаривали почти досуха, остаток рас-

творяли в спирте в объемном соотношении от 1:1 до 1:3 и вводили в испаритель хроматографа микрошприцем в количестве от 0.5 до 1.5 мкл.

Соединения (I)–(III) метилировали также диазометаном (метод 2) [6]. В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и капилляром для подачи инертного газа (азота), помещали 8.4 г гидроксида калия, 2.8 мл гидразингидрата и 30 мл метилового спирта, в капельную воронку – 10 мл хлороформа. Из колбы удаляли воздух через обратный холодильник, подавая азот со скоростью 20 мл·мин<sup>-1</sup>. После этого направляли поток выходящего из колбы азота в барботер, помещенный в пробирку емкостью 25 мл, содержащую 0.2 г образца аддуктов (I)–(III) в 10 мл эфирометанольного раствора (9:1 по объему). Из капельной воронки приливали по каплям хлороформ. Выделяющийся диазометан направляли потоком азота в пробирку с метилируемым образцом. После окончания реакции из образца удаляли растворитель и прибавляли 2 мл гексана. Выпавшие кристаллы извлекали из раствора и использовали для разделения методом ГЖХ и записи ИК спектра.

По современным представлениям терпеномалеиновые аддукты, получаемые из скипидаров, содержат моноаддукты, состоящие из аддуктов  $\alpha$ -фелландрена (I) и  $\alpha$ -терпинена (II) [7].\*

Малеопимаровая кислота (III) получена из сосновой живицы. Живицу (16 г) растворяли в 40 мл гексана, выдерживали при 2–3°C 18 ч, после чего раствор отделяли от выпавших окисленных веществ декантацией. Раствор смоляных кислот в гексане омывали 2%-ным водным раствором NaOH (100 мл) и отделяли полученный водный раствор при помощи делительной воронки. К этому раствору добавляли 40 мл 12.5%-ного водного раствора уксусной кислоты, затем выделившиеся кислоты экстрагировали гексаном (2×30 мл). Экстракт сушили CaCl<sub>2</sub>, обрабатывали (по каплям) раствором свежеперегнанного малеинового ангидрида (1.6 г) в ацетоне (2.5 мл) при 45–50°C 10 мин. Смесь выдерживали при перемешивании 4 ч при 45–50°C. Выпавшую в осадок малеопимаровую кислоту промывали гексаном (3×30 мл), горячей водой температурой 60–70°C (4×125 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Полученная малеопимаровая кислота имела температуру плавления 224.5°C.

В ИК спектрах аддуктов (I)–(III), снятых на приборе UR-20 в КВг, наблюдались полосы поглощения в области 1784 и 1855 см<sup>-1</sup>, характерные для карбонильных групп малеинового ангидрида. Отсутствие этих полос в спектрах метиловых эфиров соединений

(I)–(III) и появление полосы поглощения в области 1750 см<sup>-1</sup>, характерной для карбонильной группы сложных эфиров, позволяет утверждать, что при алкилировании методом 2 достигается исчерпывающее метилирование соединений (I)–(III).

Разделение смесей аддуктов соединений (I)–(III) методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8 МД-5 с пламенно-ионизационным детектором, используя колонку из нержавеющей стали длиной 1000 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненную Chromaton N-AW-DMCS, пропитанную эластомером XE-60 в количестве 5% от массы Chromaton N-AW-DMCS. Применение других высокотемпературных жидких фаз, Arizeon L и N и эластомеров E-301 и SE-30 приводило к худшему разделению метиловых эфиров соединений (I)–(III).

Температурный режим колонки и испарителя выбирали с учетом возможности разложения метиловых эфиров аддуктов соединений (I)–(III) и смоляных кислот при температуре колонки выше 190°C и температуре испарителя 215°C [8, 9].

Следует отметить, что при разделении метиловых эфиров кислот, полученных термическим разложением их тетраметиламмониевых солей, требуется более высокая температура испарителя – 250°C [5].

На рис. 1 приведены хроматограммы метиловых эфиров соединений (I)–(II), метилированных мето-

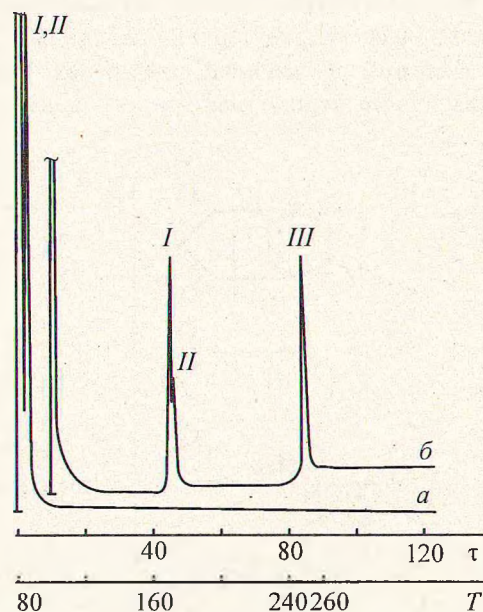


Рис. 1. Разделение методом ГЖХ смеси соединений (I)–(III), метилированных методом 1.

$\tau$  – время (мин),  $T$  – температура (°C); то же для рис. 2.  $a$  – изотермический режим при температуре колонки 190, испарителя – 245±5°C и линейной скорости газа-носителя (азот) 11 см·с<sup>-1</sup>;  $b$  – программирование температуры от 80 до 260°C со скоростью 2 град·мин<sup>-1</sup>.

\* Образцы аддуктов  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена любезно предоставлены А.Н.Проневичем (БГТУ).

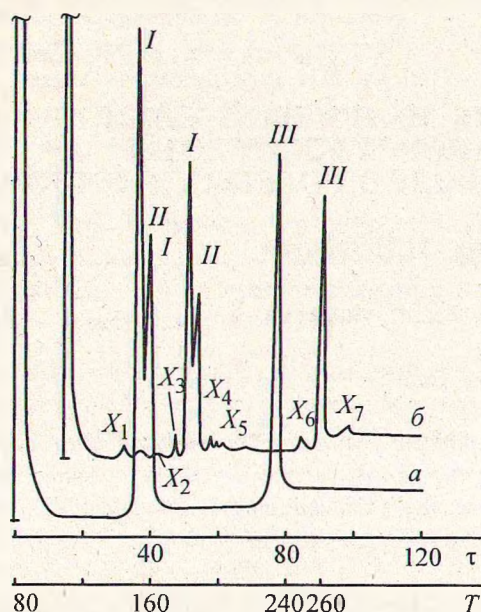


Рис. 2. Разделение смеси соединений (I)–(III), метилированных методом 2.

Температура испарителя (°C): *a* –  $210 \pm 5$ , *б* –  $245 \pm 5$ .

Пики  $X_1$ – $X_7$  – продукты термического разложения соединений (I)–(III).

дом 1, на рис. 2 – хроматограммы метиловых эфиров соединений (I)–(III), метилированных методом 2.

Как видно из рис. 1, *a*, при температуре колонки  $190^\circ\text{C}$  в изотермическом режиме диметилловые эфиры соединений (I) и (II) не разделяются, пик триметиллового соединения (III) отсутствует. Использование программирования температуры от  $80$  до  $260^\circ\text{C}$  со скоростью  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  при температуре испарителя  $245 \pm 5^\circ\text{C}$  позволило получить удовлетворительное разделение соединений (I) и (II) и острый пик (III) (рис. 1, *б*). В этих условиях обеспечивается разложение тетраметиламмониевых солей соединений (I)–(II) и образование их метиловых эфиров без последующего термического распада.

Как видно из рис. 2, *a*, разделение смеси соединений

(I)–(III), метилированных методом 2, следует проводить при температуре испарителя  $210 \pm 5^\circ\text{C}$ , так как при температуре  $245 \pm 5^\circ\text{C}$  наблюдаются (рис. 2, *б*) пики продуктов термического разложения  $X_1$ – $X_7$ . При разделении соединений (I)–(III), метилированных методами 2 (рис. 2, *a*) и 1 (рис. 1, *б*), получены идентичные хроматограммы.

### Выводы

Найдены условия разделения методом газожидкостной хроматографии не только диметилловых, но и триметилловых эфиров аддуктов, при которых не требуется получения и применения диазометана. Предлагаемая методика разделения может быть использована при разработке и оптимизации технологии получения новых терпеномалеиновых аддуктов, изучении взаимосвязи между их составом и физико-химическими свойствами, а также для исследования механизма термической деструкции терпеномалеиновых аддуктов путем анализа их продуктов разложения.

### Список литературы

- [1] Ключев Ю.П., Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Антонович И.В. // Изв. вузов. Лесн. журн. 1998. № 5. С. 107–116.
- [2] Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Титов А.И., Антонович И.В. // ЖПХ. 1997. Т. 69. № 3. С. 2056–2060.
- [3] Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Турук Г.С. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1993. Т. 1. С. 10–11.
- [4] Органикум: Практикум по органической химии / Г.Беккер, В.Бергер, Г.Домшке и др. М.: Мир, 1979. Кн. 2. 442 с.
- [5] Бардышев И.И., Булгаков А.Н., Ударов Б.Г. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1970. Т. 6. С. 102–104.
- [6] Standinger H., Kupfer O. // Ber. 1912. Bd 45. S. 501–509.
- [7] Проневич А.Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: Автореф. канд. дис. Минск, 1999. 22 с.
- [8] Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Проневич А.Н., Каленикова С.И. // Химия древесины. 1991. Т. 1. С. 109–112.
- [9] Медянцева В.Е., Боков Ю.П., Вяхиров Д.А. // Химия древесины. 1978. Т. 6. С. 91–95.