

В. Л. Флейшер, мл. науч. сотрудник; А. И. Ламоткин, доцент

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

With the use of chromatographic methods the separation of the products of abietic acid interaction with monoethanolamine was fulfilled. It was defined that the reaction product was the mixture of the aminoethyl ester, oxoethylamide and a methoxyethyl ester of the abietic acid experimentally received. The correlation coincides with the data of NMR.

Ранее нами был изучен групповой состав продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноломином [1], однако эти продукты не были выделены. Поэтому целью данной работы является разделение полученных продуктов и выделение индивидуальных веществ: аминоэтилового эфира и оксиэтиламида абиетиновой кислоты.

Известно, что метод газовой хроматографии может быть применен только для анализа летучих соединений смоляных кислот, таких как метиловые эфиры [2]. В отличие от газовой хроматографии, жидкостная хроматография позволяет анализировать все растворимые производные смоляных кислот.

Одним из методов разделения азотсодержащих производных смоляных кислот является применение тонкослойной хроматографии. Ее достоинства – непродолжительность анализа (10–15 мин) и сравнительная простота метода [3]. Однако, как правило, тонкослойную хроматографию применяют для качественного анализа. Для определения как качественного, так и количественного состава исследуемых продуктов используют колоночную жидкостную хроматографию. В связи с этим для разделения продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты и моноэтаноломина и изучения их свойств был использован метод колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии, отличающийся простотой использования и эффективностью разделения.

Разделению аминов в виде свободных оснований и их производных методом жидкостной адсорбционной колоночной хроматографии посвящено большое количество работ [4–7]. Прежде всего, следует отметить, что амины являются веществами крайне адсорбционно-способными. Адсорбционную активность их обуславливает наличие свободной пары электронов у атома азота (взаимодействие с кислотными центрами адсорбентов) и подвижные атомы водорода в первичных и вторичных аминах (усиленное взаимодействие с активными центрами адсорбентов основного характера). Ввиду сильного сродства к адсорбентам четкое

разделение смесей аминсоединений адсорбционным методом в значительной степени затруднено. Для успешного анализа сложных смесей необходим тщательный подбор условий разделения – тонкая регулировка как адсорбционной силы неподвижной фазы, так и элюирующей способности подвижной фазы.

Для хроматографического разделения использовалась смесь продуктов, полученных из абиетиновой кислоты и моноэтаноломина при температуре реакции 210°C [1]. При помощи ЯМР ¹H спектроскопии было установлено, что количественное соотношение аминоэтилового эфира и оксиэтиламида абиетиновой кислоты составляло 40 : 60. Разделение смеси осуществляли с использованием методов жидкостной хроматографии – тонкослойной и адсорбционной на колонке нормального давления [8].

Для подбора системы растворителей проведена предварительная работа по разделению смеси в тонком слое силикагеля на пластинках «Силуфол». В качестве растворителей использовались индивидуальные вещества и бинарные смеси таких растворителей, как хлороформ, этанол, изопропанол, изоамиловый спирт, ацетон, гексан и петролейный эфир, в разных соотношениях. Проявку пятен на хроматографических пластинах осуществляли в парах йода.

Результаты хроматографического разделения продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноломином в тонком слое при использовании различных систем растворителей приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что удовлетворительное разделение веществ было достигнуто в тонком слое силикагеля с применением системы растворителей ацетон – гексан 4 : 1. Значение величины R_f при использовании данной системы растворителей для компонентов исследуемой смеси составляли 0,37 и 0,86 соответственно, что и предопределило ее выбор в качестве элюата при препаративном разделении исследуемых веществ с помощью колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле.

Разделение проводили на хроматографической колонке размером 18×3 см, заполненной

силикагелем марки КСК с зернением 100–40 меш мокрым способом. Соотношение твердой фазы и разделяемого вещества составляло 100 : 1. Столб адсорбента промывали системой растворителей, после чего вносили анализируемую пробу, растворенную в 5 мл элюата.

Таблица 1
Результаты хроматографического разделения продуктов взаимодействия абиединовой кислоты с моноэтаноламином

Система растворителей	Величины R_f компонентов смеси	
	А	Б
Хлороформ – изоамиловый спирт 10 : 1	0,55	0,68
Хлороформ	0,67	0,92
Хлороформ – изопропиловый спирт 5 : 1	0,45	0,73
Хлороформ – изопропиловый спирт 10 : 1	0,66	0,91
Ацетон – петролейный эфир 5 : 1	0,58	0,90
Гексан – изопропиловый спирт 5 : 1	0,32	0,55
Гексан – изопропиловый спирт 1 : 1	0,39	0,76
Ацетон – гексан 1 : 1	0,69	0,82
Ацетон – гексан 3 : 2	0,55	0,85
Ацетон – гексан 4 : 1	0,37	0,86
Гексан – этанол 1 : 1	0,61	0,80

Из отобранных из колонки порций элюата (3 мл) отгоняли растворитель при остаточном давлении 8 мм рт. ст. и определяли массу сухого остатка. По результатам проведения эксперимента была построена хроматограмма, представленная на рис. 1.

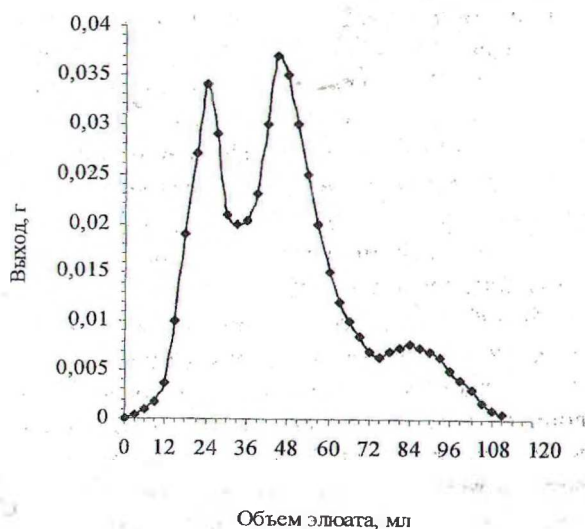


Рис. 1. Хроматограмма разделения продуктов взаимодействия абиединовой кислоты с моноэтаноламином

Порции элюата с близким хроматографическим составом были объединены в отдельные фракции. Количественный выход фракций и их характеристика приведены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты разделения продуктов взаимодействия абиединовой кислоты с моноэтаноламином с помощью жидкостной адсорбционной хроматографии на колонке

№ фракции	Выход фракции		Выход инд. продуктов		d_4^{20} , г/см ³	$[\alpha]_D^{20}$ (C = 5% в этаноле)	$T_{разм.}$, °C
	г	%	г	%			
1	0,1665	33	0,0913	18	1,173	-93,5	55–57
2	0,2792	56	0,1325	26	1,182	-92,8	57–60
3	0,0583	11	0,0334	7	1,191	-92,6	47–50

Из табл. 2 видно, что соотношение аминоэтилового эфира и оксиэтиламида абиединовой кислоты составляет 36 : 55, что хорошо согласуется с данными, полученными методом ЯМР ¹H. Наличие фракции 3 свидетельствует о присутствии в реакционной смеси соединения, образованного взаимодействием абиединовой кислоты и моноэтаноламина по аминной и оксигруппе.

Для установления строения выделенных веществ фракции были подвергнуты ИК спектрометрическому анализу. Инфракрасные спектры выделенных фракций измерялись спектрометром «FT-IR NEXUS» с Фурье-преобразованием в области 4000–500 см⁻¹. Анализ ИК-спектров фракции 1 (рис. 2) показал наличие интенсивной полосы поглощения при 1725 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям C=O в сложноэфирной группе [9]. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что фракция 1 является аминоэтиловым эфиром абиединовой кислоты. В то же время, фракция 2 обладает полосой поглощения при 1633 см⁻¹, соответствующей C=O в амидной группе, и полосой поглощения незначительной интенсивности при 1722 см⁻¹, что доказывает наличие во фракции 2 оксиэтиламида с незначительной примесью аминоэтилового эфира абиединовой кислоты.

Фракция 3 содержит равнозначные по интенсивности полосы поглощения при 1725 и 1636 см⁻¹, что говорит о присутствии в соединении как сложноэфирной группировки, так и амидной. Во всех случаях отсутствовали полосы поглощения валентных колебаний групп C=O и C–OH при 1698 и 1282 см⁻¹, характерных для карбоксильной группы, что свидетельствует об отсутствии абиединовой кислоты в исследуемых фракциях.

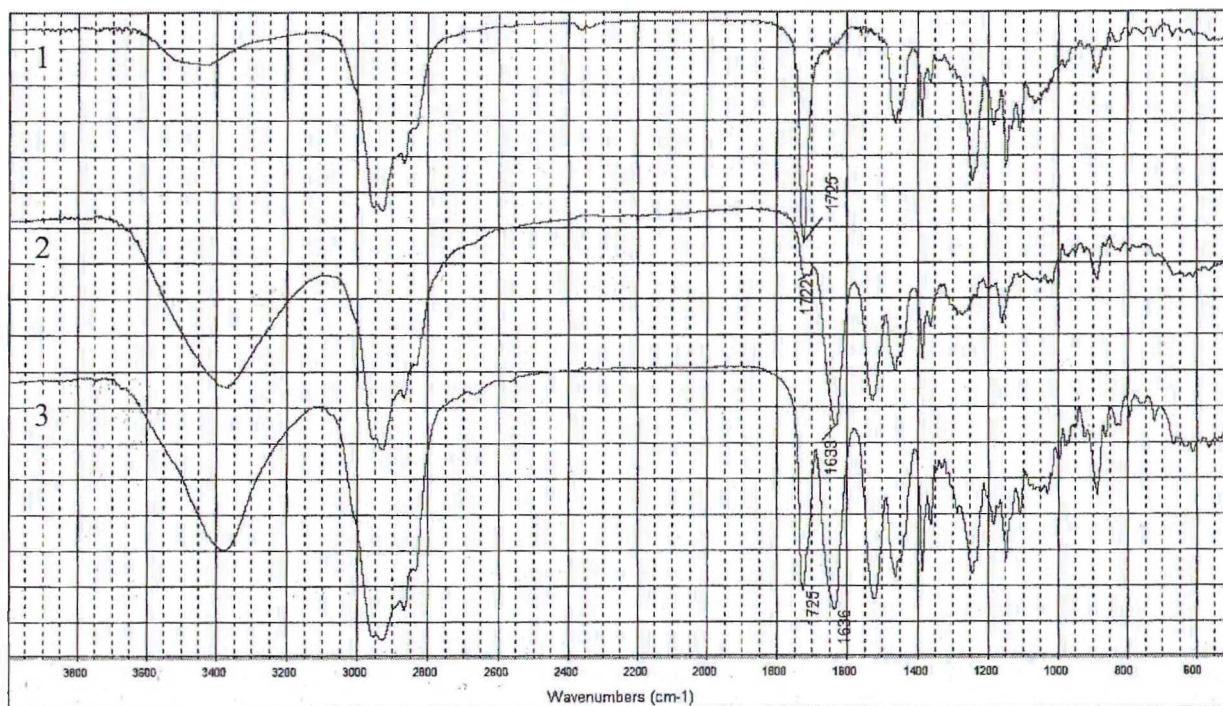


Рис. 2. ИК спектры фракций 1–3, полученных с использованием жидкостной адсорбционной колоночной хроматографии

Таким образом, с использованием хроматографических методов проведено разделение продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином. Установлено, что продуктами реакции является смесь аминоэтилового эфира, оксиэтиламида и амидоэтилового эфира абиетиновой кислоты, экспериментально полученное соотношение которых совпадает с данными ЯМР спектроскопии.

Литература

1. Флейшер В. Л., Ламоткин А. И., Ламоткин С. А. Изучение химического состава и строения продуктов взаимодействия абиетиновой кислоты с моноэтаноламином // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 81–85.

2. Бардышев И. И., Булгаков А. Н., Ударов Б. Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором // Вести Академии наук БССР. – 1970. – Т. 18. – № 6. – С. 102–104.

3. Попа Д. П., Руссо А. Г. Бумажная хрома-

тография аминотерпеноидов // Известия академии наук Молдавской ССР. – 1963. – № 9. – С. 82–83.

4. Abdel-Monem V. V. The determination of di- and polyamines by high-pressure liquid and gas chromatography. – Advances in chromatography / Ed. by J. C. Giddings, R. A. Keller. – 1978. – Vol. 16. – P. 249–268.

5. Lim C. K. Guide to high-pressure liquid chromatography (HPLC) and its use in clinical chemistry. – G. Ital. Chim. Clin. – 1979. – Vol. 4. – № 2. – P. 117–142.

6. Nomura N. Application of high-speed liquid chromatography to analysis of environmental pollutant. – Kagaku No Ryoiki. – 1976. – Vol. 109. – P. 263–268.

7. Otsuji Sh., Soejima Y. Analysis of polyamines by high-pressure liquid chromatography. – Kagoshima Daigaku Igaku Zasshi. – 1976. – Vol. 28. – P. 767–771.

8. Андерсон А. А. Жидкостная хроматография аминосоединений. – Рига: Зинатне, 1984.

9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971.