

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ**
Ударов Б.Г., Ключев А.Ю., Бей М.П., Ювченко А.П.
ИХМ НАН Б, г. Минск, Беларусь

Терпеноидномалеиновые аддукты (ТМА), получаемые взаимодействием терпеноидов с малеиновым ангидридом, представляют собой сложные смеси, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения. Использование газохроматографического (ГЖХ) анализа применительно к ТМА ограничивалось хроматографированием метиловых эфиров терпеномалеиновых аддуктов. Сведения об условиях ГЖХ разделения ТМА, содержащих кроме терпеномалеиновых аддуктов – аддукт смоляных кислот, в опубликованной литературе отсутствуют.

Применяемая методика получения диметиловых эфиров терпеномалеиновых аддуктов трудоемка и осложняется необходимостью получения и применения диазометана – ядовитого и взрывоопасного вещества. С целью исключения применения этого реагента для этерификации аддуктов их метилировали путем термического разложения тетраметиламмониевых солей аддуктов в испарителе хроматографа.

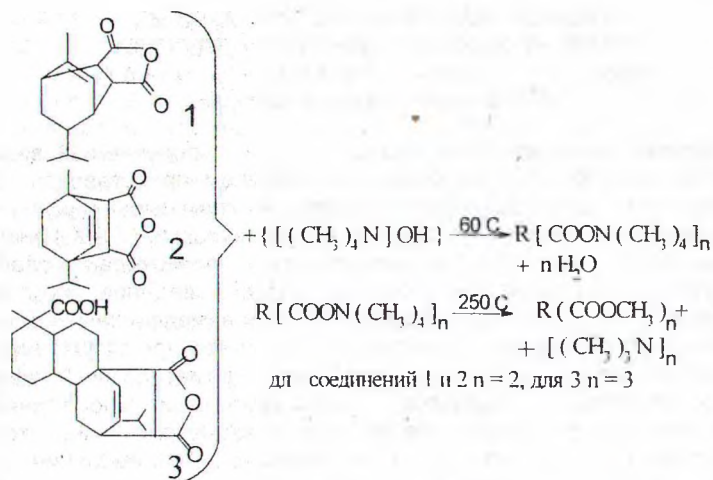
Предлагаемая операция метилирования (метод I) заключается в титровании 0.2 мл 10 % спиртового раствора анализируемого образца аддуктов (1-3) 3 % водным раствором тетраметиламмония в присутствии 1 капли 0.1 % спиртового раствора фенолфталеина при температуре 60-70⁰ С до появления устойчивой розовой окраски. Полученный раствор упаривали почти досуха, а остаток растворяли в спирте в соотношении от 1:1 до 1:3 и вводили в испаритель хроматографа микрошприцем в количестве от 0.5 до 1.5 мкл.

Для сравнения соединения (1-3) метилировали диазометаном (метод II).

ГЖХ разделение смесей аддуктов проводили на хроматографе ИХМ-8 МД-5 с пламенно-ионизационным детектором, используя колонку из нержавеющей стали длиной 1000 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненную хроматоном N-AW-DMCS, пропитанным эластомером XE-60 в количестве 5 % от массы хроматона. Применение других высокотемпературных жидких фаз, апиезонов L и N и эластомеров E-301 и SE-30 приводило к худшему разделению метиловых эфиров (1-3).

Температурный режим колонки и испарителя выбирали с учетом возможности разложения метиловых эфиров аддуктов и смоляных кислот при температуре колонки выше 190⁰ С и температуре испарителя – 215⁰ С.

Следует отметить, что при разделении метиловых эфиров кислот, полученных термическим разложением их тетраметиламмониевых солей, требуется более высокая температура испарителя – 250⁰ С.



Использование программирования температуры от 80 до 260° С со скоростью 2° С/мин при температуре испарителя 245±5° С позволяло получить удовлетворительное разделение соединений (1) и (2), острый пик (3) и сократить время анализа смеси. В этих условиях обеспечивается разложение тетраметиламмониевых солей соединений (1-3) и образование их метиловых эфиров без последующего термического распада, так как время (температура) удерживания и эффективность колонки (число теоретических тарелок) при разделении соединений (1-3), метилированных методом II аналогичны наблюдаемым при метилировании методом I.

Таким образом, в работе найдены условия ГЖХ разделения не только диметиловых эфиров, но и триметиловых эфиров аддуктов, при которых не требуется получения и применения диазометана. Предлагаемая методика ГЖХ разделения может быть использована при разработке и оптимизации технологии получения новых ТМА, изучения взаимосвязи между составом и физико-химическими свойствами ТМА, а также для исследования механизма термической деструкции ТМА путем анализа их продуктов разложения.