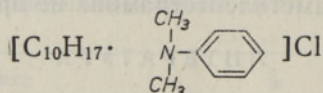


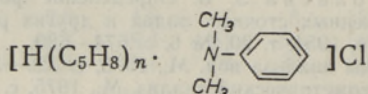
Хилья РАУДОЯ, К. ЛЭЭТС

РАЗДЕЛЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ГЕРАНИЛДИМЕТИЛФЕНИЛАММОНИЯ В СМЕСИ ЕГО ГОМОЛОГОВ

Хлористый геранилдиметилфениламмоний



и его гомологи с общей формулой



образуются при селективном взаимодействии *N,N*-диметиланилина с первичными аллильными галогенопроизводными хлортеломеров изопрена (главным образом геранил- и фарнезилхлоридами) и отделяются от остальных продуктов реакции 55%-ным метанолом в виде четвертичных аммониевых солей [1].

Нами разработана методика разделения хлористого геранилдиметилфениламмония в смеси его гомологов при помощи электрофореза на бумаге. В качестве буферного раствора использовался раствор 0,2 М уксусной кислоты, в качестве хроматографической бумаги — бумага марки FN-1 и FN-12. Количественное определение компонентов выполнялось двумя способами: 1) по площадям зон разделенных компонентов и 2) разложением разделенных компонентов кипячением в *n*-бутаноле с последующим определением освобожденного эквивалентного количества *N,N*-диметиланилина при помощи УФ-спектрофотометра.

Разработанная методика является примером развития и применения электрофореза на бумаге при химическом анализе смеси четвертичных аммониевых солей.

Экспериментальная часть

Использованы следующие исходные вещества: 1) фракция монотерпеновых хлоридов C_{10} (n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9465; $\text{Cl}_{\text{перв.}}$ 9,2%); 2) фракция сесквитерпеновых хлоридов C_{15} (n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 0,9539; $\text{Cl}_{\text{перв.}}$ 6,1%); 3) суммарный теломер изопрена с его гидрохлоридами, содержащий (%): геранилхлорида 28, фарнезилхлорида 8 и хлоридов политерпеновой фракции 24; 4) *N,N*-диметиланилин (ГОСТ 5855-70); 5) *n*-бутанол (ГОСТ 6006-73); 6) уксусная кислота (ГОСТ 18270-72); 7) муравьиная кислота (ГОСТ 5848-73); 8) хроматографическая бумага марки FN-1 и FN-12 (ГДР).

Результаты определения хлор-иона

Таблица 1

Синтезированные соединения	Содержание хлор-иона, %		
	Суммарное	В виде соляной кислоты	В составе четвертичной соли аммония
Хлористый геранилдиметилфениламмоний [C ₁₀ H ₁₇ ·NC ₈ H ₁₁]Cl (C ₁₀ ·ДМА)	9,1	1,8	7,3
Хлористый фарнезилдиметилфениламмоний [C ₁₅ H ₂₅ ·NC ₈ H ₁₁]Cl (C ₁₅ ·ДМА)	3,2	1,1	2,1
Смесь четвертичных солей аммония [H(C ₅ H ₉) _n ·NC ₈ H ₁₁]Cl (Т·ДМА)	8,7	1,2	7,5

Синтез четвертичных солей аммония проводился по методике [1]. В синтезированных соединениях определялось содержание хлор-иона и содержание хлора, связанного в виде соляной кислоты [2] (табл. 1).

Для разделения соединений (табл. 1) использовался прибор электрофореза фирмы «Carl Zeiss, Jena». Методика разделения аналогична методике [3]. Спектрофотометрические определения выполнялись на УФ-спектрометре «Specord UV VIS».

Результаты и их обсуждение

Первые опыты с использованием в качестве буферного раствора уксусной кислоты показали, что смесь хлористых четвертичных солей аммония разделяется в процессе электрофореза на четыре зоны, идентифицируемые при помощи эталонных соединений. Первая зона (отсчет от стартовой линии) относится к C₁₅·ДМА, вторая — к C₁₀·ДМА, третья и четвертая — к N,N-диметиланилину: при этом третья зона, по-видимому, принадлежит солянокислоте NN-диметиланилину, а четвертая — избыточному N,N-диметиланилину.

Присутствие четвертичных солей аммония политерпеновых первичных аллильных хлоридов в исследованной смеси не обнаружено.

Для установления оптимальных условий разделения определялась электрофоретическая подвижность зон C₁₀·ДМА и C₁₅·ДМА на бумаге

Таблица 2

Электрофоретическая подвижность
C₁₀·ДМА и C₁₅·ДМА в зависимости от условий электрофореза

Градиент потенциала, В·см ⁻¹	Время электрофореза, ч	Электрофоретическая подвижность, мм	
		C ₁₀ ·ДМА	C ₁₅ ·ДМА
0,1 М CH ₃ COOH, pH 2,90			
5,0	2,0	69	42
6,0	2,0	79	51
6,7	1,5	67	45
6,7	2,0	83	55
6,7	2,5	97	60
0,2 М CH ₃ COOH, pH 2,86			
6,7	1,5	63	45
6,7	2,0	82	55
6,7	2,5	90	63
0,5 М CH ₃ COOH, pH 2,63			
6,7	2,0	80	56
1,0 М CH ₃ COOH, pH 2,40			
6,0	2,0	69	54
6,7	2,0	74	54
6,7	2,5	84	65
0,1 М CH ₂ O ₂ , pH 2,30			
6,3	2,5	88	64

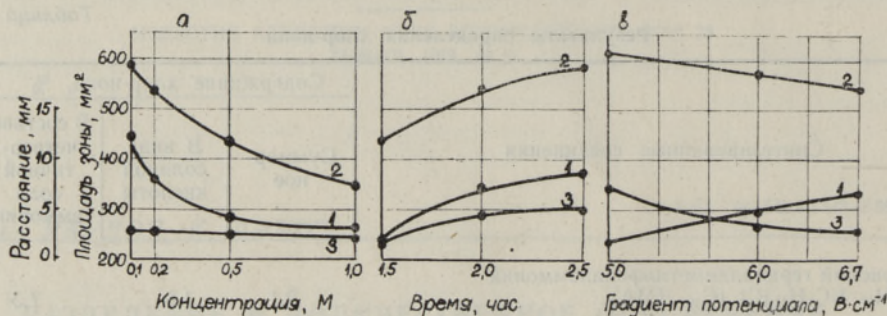


Рис. 1. Расстояние между двумя соседними зонами (1), площадь зоны C_{10} -ДМА (2) и площадь зоны C_{15} -ДМА (3).

FN-1 в варьируемых условиях (табл. 2). Подвижность зоны C_{10} -ДМА уменьшается при увеличении концентрации буферного раствора, а подвижность зоны C_{15} -ДМА не изменяется (табл. 2).

Разрешающая способность, определяемая расстоянием между соседними зонами, и площади зон разделенных компонентов также зависят от условий разделения: концентрации буферного раствора, продолжительности электрофореза и градиента потенциала (рис. 1, а, б и в). Представленные на рис. 1 данные получены при использовании в качестве хроматографической бумаги марки FN-1. Для разделения было взято 50 мкг вещества (содержащего 65% четвертичных солей аммония), нанесенного на ленты бумаги в виде 0,03 М раствора в этиловом спирте при помощи бумажных полосок 2×30 мм. При варьировании одного из условий разделения другие оставались следующими: концентрация уксусной кислоты 0,2 М, продолжительность электрофореза 2 ч и градиент потенциала $6,7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

При использовании 0,1 М раствора уксусной кислоты расстояние между зонами почти в 4 раза больше, чем при использовании 1,0 М раствора, в то же время заметно уменьшается и площадь зоны C_{10} -ДМА (рис. 1).

Принимая во внимание все факторы (подвижность зон, расстояния между зонами, компактность и разграниченность зон, время электрофореза), оптимальными условиями разделения при использовании марки бумаги FN-1 будут: 0,2 М раствор уксусной кислоты при градиенте потенциала $6,7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и продолжительности электрофореза 2 ч.

При использовании 0,5—1,0 М растворов уксусной кислоты разграниченность зон улучшается, но уменьшается расстояние между соседними зонами, и для достижения удовлетворительной разделяемости нужно увеличить время электрофореза до 2,5 ч.

Удовлетворительные результаты получены и при использовании в качестве буферного раствора 0,1 М муравьиной кислоты (табл. 1).

Количественное определение разделенных компонентов

1. **Определение по площадям зон** [4]. На рис. 2 приведена экспериментально полученная линейная зависимость между логарифмом количества вещества (K) и квадратным корнем из величины площади зоны (S) по способу наименьших квадратов. Для C_{10} -ДМА $\sqrt{S} = -0,99 + 17,36 \lg K$ в пределе от 6 до 100 мкг. Для C_{15} -ДМА

Таблица 3
 Результаты анализа составленных смесей C₁₀-ДМА и C₁₅-ДМА

Состав смеси				Состав смеси по методу 1				Состав смеси по методу 2				Относительная ошибка определения, %			
C ₁₀ -ДМА		C ₁₅ -ДМА		C ₁₀ -ДМА		C ₁₅ -ДМА		C ₁₀ -ДМА		C ₁₅ -ДМА		C ₁₀ -ДМА по методу		C ₁₅ -ДМА по методу	
мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	1	2	1	2
19,6	70	8,4	30	20,0	71,4	8,0	28,6	20,3	71	8,2	29	2,0	2,8	4,8	2,3
				18,8	70,7	7,8	29,3					4,1		7,1	
20,9	78	5,8	22	21,63	77,8	6,17	22,2	20,3	76	6,4	24	3,5	2,9	6,3	10,3
				19,90	78,0	5,62	22,0					4,8		3,1	
				20,93	78,0	5,89	22,0					0,1		1,6	

Таблица 4
 Результаты анализа смеси четвертичных солей аммония, полученных на базе реакции теломера изопрена с его гидрохлоридами

Взятое количество пробы для разделения, мкг	Содержание хлорид-иона в пробе, %	Полученное количество C ₁₀ -ДМА, определенное по методу:				Полученное количество C ₁₅ -ДМА, определенное по методу:				Полученное количество DMA, определенное по методу 2		Содержание хлорид-иона по полученным C ₁₀ -ДМА и C ₁₅ -ДМА, %
		1		2		1		2		мкг		
		мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	мкг	%	
48,2	8,7	26,5	55	25,5	53	5,4	11	5,4	11	12,6	26	7,7

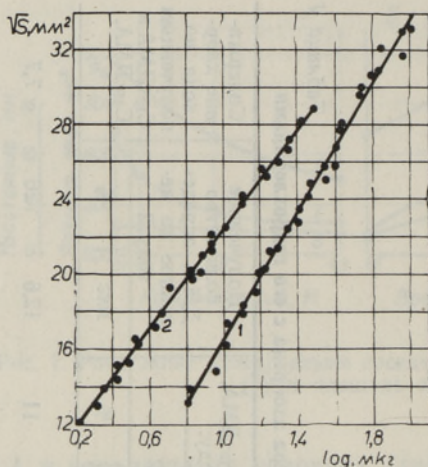


Рис. 2. Зависимость между логарифмом количества C_{10} -ДМА (1) и C_{15} -ДМА (2) и корнем квадратным из величины площади зон.

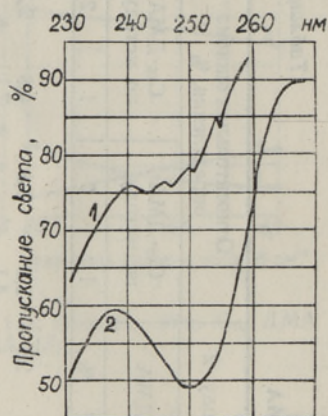


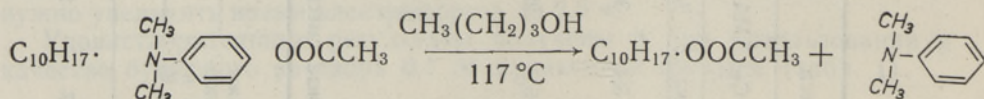
Рис. 3. УФ-спектры C_{10} -ДМА в *n*-бутаноле после электрофореза (1) и последовательного кипячения в *n*-бутаноле (2).

$\sqrt{S} = 8,7 + 13,7 \lg K$ в пределе от 1 до 30 $\mu\text{г}$. Средняя квадратная ошибка (μ) определения $\lg K$:

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lg K_i - \lg \bar{K})^2}{n-1}}$$

Для C_{10} -ДМА $\mu = 0,04$ и для C_{15} -ДМА $\mu = 0,03$.

2. Определение по методу разложения разделенных соединений и спектрофотометрирования продуктов разложения. Исследуемые комплексные соединения диссоциируют при повышенных температурах с образованием исходных амина и геранил- или фарнезилхлорида [1]. В результате электрофореза на бумаге в уксуснокислой среде образуются, вероятно, соответствующие эфиры уксусной кислоты, так как заряженные отрицательно и более подвижные ионы хлора направляются во время электрофореза на анод. Экспериментально установлено, что образовавшиеся эфиры можно после экстракции *n*-бутанолом разложить кипячением в *n*-бутаноле (т. кип. 110–117 °С) и при этом возникает свободный амин:

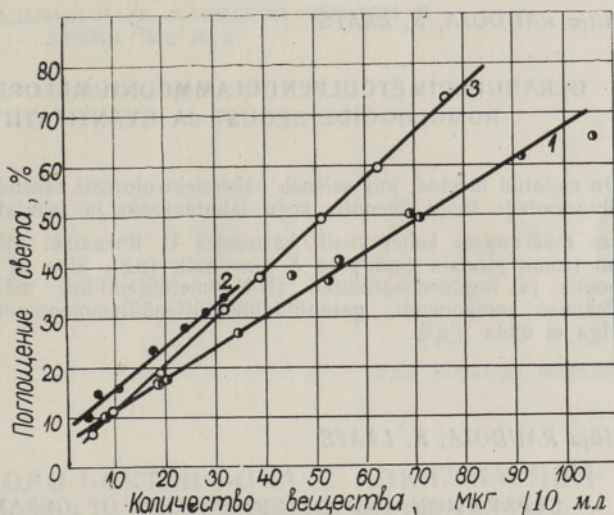


Последнее подтверждается и появлением максимума поглощения света при 250 nm (рис. 3), что характерно для *N,N*-диметиланилина [5]. По освобожденному количеству *N,N*-диметиланилина можно установить количество C_{10} -ДМА в смеси (рис. 4; табл. 3, метод 2).

Относительная ошибка определения C_{10} -ДМА не превышает $\pm 5\%$ (табл. 3).

В табл. 4 приведены данные анализа смеси четвертичных аммониевых солей, полученных при взаимодействии *N,N*-диметиланилина с тело-

Рис. 4. Зависимость между количеством C_{10} -ДМА (1), C_{15} -ДМА (2) и ДМА (3) в *n*-бутаноле и процентом поглощения света.



мером изопрена с его гидрохлоридами. По методу 2 определено содержание *N,N*-диметиланилина в смеси.

Оба способа количественного определения дают удовлетворительные результаты. Для определения по методу 1 нужно около 3 ч (включая и время электрофореза 2 ч) и требуется строгое поддержание тех условий электрофореза, по которым составлены графики. Время определения по методу 2 — около 5 ч, но условия разделения строго не ограничиваются.

Выводы

1. Разработана методика разделения смеси четвертичных аммониевых солей *N,N*-диметиланилина с первичными аллильными галогенопроизводными хлортеломеров изопрена при помощи электрофореза на бумаге.
2. Установлены оптимальные условия разделения хлористого геранил- и фарнезилдиметилфениламмония.
3. Разработаны способы количественного определения разделенных соединений: 1) по площадям зон разделенных компонентов и 2) по разложению разделенных компонентов кипячением в *n*-бутаноле с последующим определением их количества по освобожденному *N,N*-диметиланилину при помощи УФ-спектрофотометра.
4. Относительная ошибка определения главного компонента — хлористого геранилдиметилфениламмония — не превышает $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Когерман А. П., Кудрявцев И. Б., Таммару У. Я., Краав А. П. Авт. свид. СССР № 582241. — Изобретения, открытия и товар. знаки. Бюл., 1977, № 44.
2. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. — ЖОХ, 1961, т. 31, вып. 6, с. 1869—1876.
3. Раудоя Х., Лээтс К. Разделение и количественное определение хлористого геранилгексаметилентетрамина в смеси с его гомологами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 91—95.
4. Purdy, S. J., Truter, E. V. The weight area relationship in thin film chromatography. — Chem. and Ind., 1962, N 11, p. 506—507.
5. Коренман И. М. Фотометрический анализ. М., 1975.

Hilja RAUDOJA, K. LAATS

GERANÜLDIMETUÜLFENUÜLAMMOONIUMKLORIIDI LAHUTAMINE TEMA HOMOLOOGIDE SEGUST JA KVANTITATIIVNE MÄÄRAMINE

On esitatud meetod, mis seisneb paberelektroforeesi rakendamises kvaternaarsele ammooniumsoolade tüüpi ühendite segu lahutamiseks ja lahutatud komponentide kvantitatiivses määramises kahel viisil: kasutades 1) lineaarset sõltuvust $\sqrt{S} = a - b \cdot \lg K$, kus S on tsooni pindala (mm^2) ja K aine hulk (μg), ning 2) lagundamist keetmisel *n*-butaanolis ja lagunemisprodukti (N,N-dimetüülaniilini) määramist spektrofotomeetriliselt. Peamisi komponendi, geranüldimetüülfenüülammooniumkloriidi määramise suhteline viga ei ületa $\pm 5\%$.

Hilja RAUDOJA, K. LAATS

SEPARATION AND DETERMINATION OF GERANYLDIMETHYLPHENYL- AMMONIUM CHLORIDE IN THE MIXTURE OF ITS HOMOLOGUES

A new separation and determination method of geranyldimethylphenylammonium chloride in the mixture of its homologues is presented. The separation was carried out by paper electrophoresis. Determination of the separated products was carried out in two ways: (1) by the area of the zone of the separated component, (2) the separated component was decomposed by boiling in *n*-butyl alcohol and the released equivalent quantity of N,N-dimethylaniline was determined spectrophotometrically.