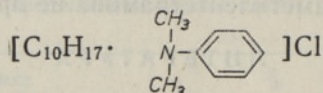


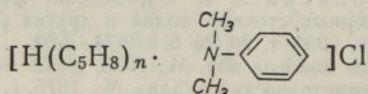
Хилья РАУДОЯ, К. ЛЭЭТС

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 ·DMA)	9,1	1,8	7,3
Хлористый фарнезилдиметилфениламмоний [C ₁₅ H ₂₅ ·NC ₈ H ₁₁]Cl (C ₁₅ ·DMA)	3,2	1,1	2,1
Смесь четвертичных солей аммония [H(C ₅ H ₉) _n ·NC ₈ H ₁₁]Cl (Т·DMA)	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·DMA, вторая — к C₁₀·DMA, 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 поли-терпеновых первичных аллильных хлоридов в исследованной смеси не обнаружено.

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

Таблица 2

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

Градиент потенциала, В·см ⁻¹	Время электрофореза, ч	Электрофоретическая подвижность, мм	
		C ₁₀ ·DMA	C ₁₅ ·DMA
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

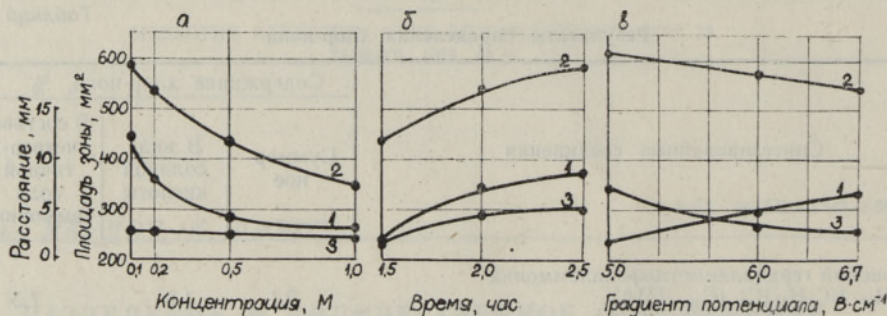


Рис. 1. Расстояние между двумя соседними зонами (1), площадь зоны C_{10} -ДМА (2) и площадь зоны C_{15} -ДМА (3).

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

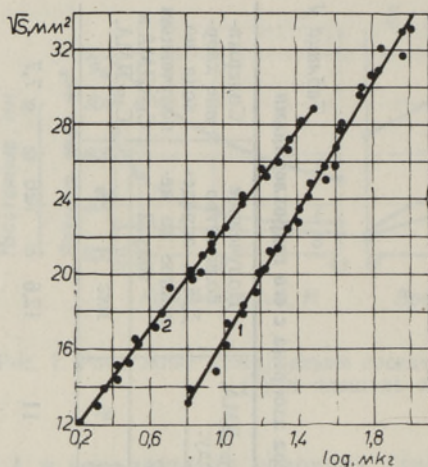


Рис. 2. Зависимость между логарифмом количества C_{10} -ДМА (1) и C_{15} -ДМА (2) и корнем квадратным из величины площади зон.

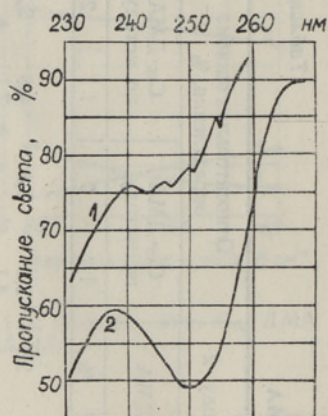


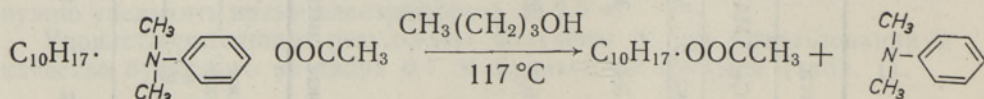
Рис. 3. УФ-спектры C_{10} -ДМА в *n*-бутаноле после электрофореза (1) и последовательного кипячения в *n*-бутаноле (2).

$\sqrt{S} = 8,7 + 13,7 \lg K$ 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:

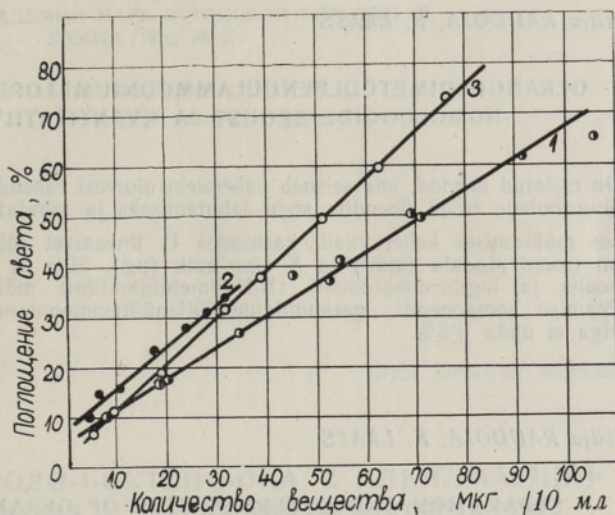


Последнее подтверждается и появлением максимума поглощения света при 250 nm (рис. 3), что характерно для *N,N*-диметиланилина [5]. По освобожденному количеству *N,N*-диметиланилина можно установить количество C_{10} -ДМА в смеси (рис. 4; табл. 3, метод 2).

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 геранилгексаметилтетрамина 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

GERANÜLDIMETUÜLFENUÜLAMMOONIUMKLOORIIDI LAHUTAMINE TEMA HOMOLOOGIDE SEGUST JA KVANTITATIIVNE MÄÄRAMINE

On esitatud meetod, mis seisneb paberelektroforeesi rakendamises kvaternaarseste ammoo-
niumsoolade tüüpi ühendite segu lahutamiseks ja lahutatud komponentide kvantitatiiv-
ses 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 -buta-
noolis ja lagunemisprodukti (N,N -dimetüülaniliini) määramisi spektrofotomeetriliselt.
Peamisi komponendi, geranüldimetüülfenuülammooniumklooriidi 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 chlor-
ide 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 com-
ponent was decomposed by boiling in n -butyl alcohol and the released equivalent quan-
tity of N,N -dimethylaniline was determined spectrophotometrically.