

ЭМИЛИЯ МЯННИК, А. ФОМИНА, С. ИКОНОПИСЦЕВА

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С МОЧЕВИНОЙ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗОСТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В литературе имеются немногочисленные сообщения о работах по разделению эфиров насыщенных дикарбонновых кислот методом адсорбционной тонкослойной хроматографии [1], при рассмотрении которых становится очевидной трудность разделения эфиров дикарбонновых кислот, отличающихся длиной или строением углеводородной цепи [1, 2].

В настоящей статье излагаются результаты разработки метода отделения диметилловых эфиров дикарбонновых кислот (ДМЭ ДКК) нормального строения от изомерных соединений комплексообразованием с мочевиной на хроматографической пластинке.

ДМЭ ДКК являются липофильными полярными соединениями и для их хроматографирования в тонком слое пригодны достаточно активные сорбенты. В настоящем исследовании использовался силикагель КСК размером зерен 0,06—0,08 мм и содержанием влаги 5%, обработанный по методике А. Ахрем и А. Кузнецовой [3].

Применяемые растворители — ацетон, пиридин, хлороформ, хлористый метилен, диэтиловый эфир, бензол, гептан и гексан — перегонялись дефлегматором. Эталонные соединения (ДМЭ ДКК  $C_4$ — $C_{10}$ ) были получены метилированием диазومتаном индивидуальных дикарбонновых кислот. Кислоты получались перекристаллизацией продажных препаратов, и чистота их составляла 98,3—100%. Работа проводилась с фракциями ДМЭ ДКК, содержащими компоненты нормального строения и изомеры. Анализ фракций был выполнен газохроматографическим методом по внутреннему стандарту на колонке, заполненной хромосорбтом W и апиезоном L. Характеристика фракций представлена в табл. 1.

Анализ проводился на пластинках  $80 \times 200$  мм с толщиной слоя сорбента 0,5 мм. Хроматографирование осуществлялось в восходящем токе растворителя. В качестве проявителя использовались пары иода.

Из многочисленных систем растворителей с различной элюирующей способностью смесь гексан—эфир (1:1) была выбрана как наиболее эффективная. В табл. 2 приведены средние значения  $R_f$  ДМЭ ДКК в системе гексан—эфир (1:1), найденные из трех определений.

Сопоставление значений  $R_f$  из табл. 2 показывает неудовлетворительное деление в гомологическом ряду ДМЭ ДКК  $C_4$ — $C_{10}$  нормального строения. В виде одного пятна проявлялись также пары компонентов нормального строения и их изомеров.



Представлялось целесообразным отделение соединений изостроения от прямоцепочных ДМЭ ДКК на хроматографической пластинке путем связывания последних в комплекс с мочевиной. Существование соединений включения с мочевиной, образуемых рядом ДМЭ ДКК C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub> нормаль-

Таблица 1

Характеристика исследуемых фракций ДМЭ ДКК

| Фракция | Компонент                      | Содержание, % |
|---------|--------------------------------|---------------|
| 1       | ДМЭ янтарной кислоты           | 96,0          |
|         | ДМЭ метилянтарной кислоты      | 4,0           |
| 2       | ДМЭ глутаровой кислоты         | 94,0          |
|         | ДМЭ α-метилглутаровой кислоты  | 5,9           |
| 3       | ДМЭ адипиновой кислоты         | 92,0          |
|         | ДМЭ α-метиладипиновой кислоты  | 6,0           |
| 4       | ДМЭ пимелиновой кислоты        | 94,1          |
|         | ДМЭ α-метилпимелиновой кислоты | 4,3           |
| 5       | ДМЭ пробковой кислоты          | 88,5          |
|         | ДМЭ α-метилпробковой кислоты   | 4,1           |

ного строения, было доказано ранее [4, 5]. Нами было установлено, что метилизомеры ДМЭ ДКК не образуют соединений включения с мочевиной [6]. Для связывания ДМЭ ДКК нормального строения в комплекс на хроматографической пластинке были опробованы следующие методы.

1. Добавление мочевины к силикагелю.

2. Нанесение метанольного раствора исследуемого эфира и мочевины на пластинку и высушивание перед хроматографированием.

3. Хроматографирование насыщенным метанольным раствором мочевины после нанесения пробы исследуемых эфиров.

Первым способом в опытах с 10%-ным содержанием мочевины в силикагеле не было достигнуто отделения нормальных компонентов. Это, по-видимому, объясняется тем, что за короткое время хроматографирования концентрация мочевины в метаноле в результате растворения не достигала величины, достаточной для образования соединений включения в момент кристаллизации. Дальнейшее увеличение концентрации мочевины в силикагелевом слое и полная замена силикагеля мочевиной, как рекомендует Э. Шталь [7], не имели смысла, так как при хроматографировании метанолом происходит растворение мочевины и нарушение однородности слоя.

При применении второго способа (соотношения исследуемых ДМЭ ДКК и мочевины указаны в табл. 3) более полное связывание эфиров нормального строения на старте было отмечено во II и III сериях опытов. Поэтому оптимальными можно было считать молярные соотношения эфиров с мочевиной во II серии опытов (табл. 3).

Недостаток этого способа — длительность подготовки пробы для анализа и трудность нанесения горячего насыщенного метанольного раствора эфир—мочевина на пластинку в определенных дозах.

Наиболее удобным оказался третий способ при условии предварительного хроматографирования 7%-ным раствором мочевины в метаноле на  $\frac{1}{3}$  длины пластинки и последующего высушивания. Изменением величины дозы в пределах 6,2—230 мкг ДМЭ адипиновой кислоты и фракции ДМЭ адипиновой кислоты с примесью изомера было найдено, что



Таблица 2

Значения  $R_f$  ДМЭ ДКК  $C_4-C_{10}$ , полученные в системе растворителей гексан—эфир (1:1)

| Соединение               | Среднее значение |
|--------------------------|------------------|
| ДМЭ янтарной кислоты     | 0,64             |
| ДМЭ глутаровой кислоты   | 0,66             |
| ДМЭ адипиновой кислоты   | 0,67             |
| ДМЭ пимеллиновой кислоты | 0,68             |
| ДМЭ пробковой кислоты    | 0,72             |
| ДМЭ азелаиновой кислоты  | 0,76             |
| ДМЭ себациновой кислоты  | 0,78             |

Таблица 3

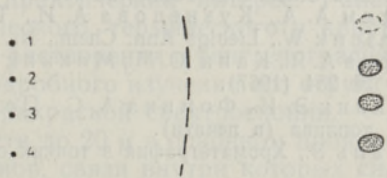
Соотношения ДМЭ ДКК и мочевины для разделения эфиров нормального и изостроения тонкослойной хроматографией

| Соединение  | Молярное соотношение ДМЭ ДКК и мочевины в опытах |         |         |
|-------------|--|---------|---------|
|             | I  | II      | III     |
| ДМЭ $C_4$   | 1: 5,7   | 1: 11,4 | 1: 17,1 |
| .. $C_5$    | 1: 6,5   | 1: 13,0 | 1: 19,5 |
| .. $C_6$    | 1: 7,3   | 1: 14,6 | 1: 21,9 |
| .. $C_7$    | 1: 8,1   | 1: 16,2 | 1: 24,3 |
| .. $C_8$    | 1: 8,8   | 1: 17,6 | 1: 26,4 |
| .. $C_9$    | 1: 9,5   | 1: 19,0 | 1: 19,5 |
| .. $C_{10}$ | 1: 10,5  | 1: 21,0 | 1: 31,5 |

оптимальной является доза 200 мкг. При такой дозе после 7-минутного проявления в парах нода пятно чистого ДМЭ адипиновой кислоты не проявлялось или проявлялось слабо при удовлетворительном проявлении пятна изомера. На основании вышеизложенного была принята следующая методика.

Применялись: пластинка размерами 80×200 мм, сорбент — силикагель КСК (0,06—0,08 мм) + 5% воды, свидетель — диметилловый эфир

Рис. 1. Хроматограмма ДМЭ ДКК нормального и изостроения. 1 — ДМЭ пробковой кислоты, 2 — фракция ДМЭ пробковой кислоты с примесью  $\alpha$ -метилизомера, 3 — ДМЭ пробковой кислоты + 20% ДМЭ  $\alpha$ -метилпробковой кислоты, 4 — ДМЭ  $\alpha$ -метилпробковой кислоты.



адипиновой кислоты. Доза исследуемого эфира и свидетеля — 200 мкг (3%-ный раствор в метаноле).

Метанольные растворы свидетеля и исследуемой смеси наносились на пластинку и хроматографировались метанольным раствором мочевины (концентрация 7 вес. %) на расстоянии  $1/3$  длины пластинки. Метанол полностью удалялся высушиванием на воздухе в течение 15 мин (в конце допускался слабый подогрев электролампой), затем производилось хроматографирование в системе гексан—эфир (1:1). Время хроматографирования 20 мин. Пластинка подсушивалась на воздухе (1—2 мин) и проявлялась в парах нода в течение 5—7 мин.

При наличии соединений с разветвленной цепью в исследуемой пробе наблюдалось проявление их пятен. Пятно свидетеля при этом не проявлялось или имело более слабую интенсивность.

Минимальное содержание изокомпонента в пробе, обнаруженное предложенным методом, составляло 4—5%. Таким способом был проанализирован ряд смесей ДМЭ ДКК нормального и изостроения — ДМЭ пробковой кислоты, фракция ДМЭ пробковой кислоты с примесью  $\alpha$ -метилизомера, смеси 80% ДМЭ пробковой кислоты и 20% ДМЭ  $\alpha$ -метилпробковой кислоты и ДМЭ  $\alpha$ -метилпробковой кислоты. После проявления в течение 5—6 мин обнаружилось 3 пятна. В пробе ДМЭ пробковой кислоты пятно не проявилось. Интенсивность других пятен возрастала в вышеуказанной последовательности (рис. 1).

При параллельном хроматографировании ДМЭ ДКК нормального строения и фракций с изокомпонентами после 3—5-минутного проявле-



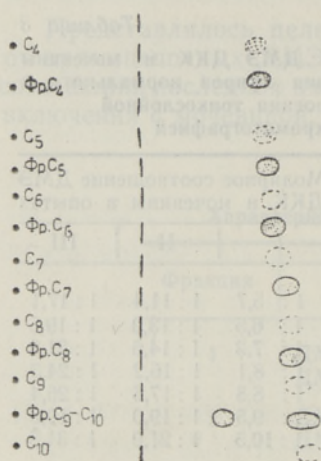


Рис. 2. Хроматограмма фракций ДМЭ ДКК с изокомпонентами и индивидуальных ДМЭ ДКК нормального строения, полученная в результате связывания последних в комплексы с мочевиной.

тонкослойной хроматографии на силикагеле с применением комплексообразования с мочевиной.

ния были четко обнаружены пятна фракций, в то время как пятна эфиров нормального строения отсутствовали или проявлялись слабо. Исключение составляли чистые диметилвые эфиры янтарной и глутаровой кислот и фракции этих эфиров. Удовлетворительная разница в проявлении чистых эфиров и фракций с примесями наблюдалась не во всех опытах (рис. 2).

В результате проведенного исследования разработана методика качественного определения ДМЭ ДКК изостроения в смесях способом

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D., *Kunststoffe*, 52, Nr. 2 (1962).
2. Randerath K., *Dünnschicht-Chromatographie. Monographien zu Angew. Chemie und Chem.-Ingr-Techn.*, 20 (1962).
3. Ахрем А. А., Кузнецова А. И., *Тонкослойная хроматография*, М., 1964.
4. Schlenk W., *Liebigs Ann. Chem.*, Nr. 565, 204 (1949).
5. Аарна А. Я., Кани Ю. М., Мянник А. О., *Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А*, № 254 (1967).
6. Мянник Э. И., Фомина А. С., Пехк Т. И., Мянник А. О., *Химия твердого топлива* (в печати).
7. Шталь Э., *Хроматография в тонких слоях*, М., 1965, с. 174.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
16/VI 1971

EMILIA MANNIK, A. FOMINA, O. IKONOPISTSEVA

#### KARBAMIIDIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMINE DIKARBOKSÜÜLHAPETE DIMETÜÜLESTRITE ISOMEERIDE KVALITATIIVSEKS MÄÄRAMISEKS ADSORBENDI ÖHUKESES KIHIS KROMATOGRAAFIAMEETODIL

Isomeersete dikarboksüülhapete dimetüülestrid eraldati normaalse dikarboksüülhapete dimetüülestritest kompleksi moodustamise teel kromatograafilisel plaadil. Sel meetodil on dikarboksüülhapete dimetüülestrite segudes võimalik määrata 4 või enam protsenti isohütusega dikarboksüülhapete dimetüülestritest.

EMILIA MANNIK, A. FOMINA, O. IKONOPISTSEVA

#### ANWENDUNG DES HARNSTOFFS ALS KOMPLEXBILDER ZUR TRENNUNG GERADEKETTIGER UND VERZWEIGTER DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER-ISOMEREN AUF EINER DÜNNSCHICHT-CHROMATOGRAPHIE-PLATTE

Die geradekettigen und verzweigten Dicarbonsäuredimethylester-Isomeren wurden mit Hilfe des Harnstoffs auf einer Dünnschicht-Chromatographie-Platte getrennt.

Es ist möglich, durch dieses Verfahren 4% und mehr Isodicarbonsäuredimethylester im Gemisch zu bestimmen.