

УДК 543.544

Н. Широка, О.М. Верста

Пошук ізомерів в синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію: хроматографічний аналіз

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті наведено інформацію про теоретичні та експериментальні дослідження в області хроматографічного аналізу. В результаті досліджень отримано похідне четвертинних солей хінолінію Х5 і очищено продукт, який володіє максимумом поглинання в видимій ділянці спектру ($D=0,022$).

Ключові слова: хроматографічний аналіз, четвертинні солі хінолінію, адсорбційно-рідинна хроматографія, ізомер.

N.Shyroka, O.M.Versta

Search of isomers in the synthesize derivatives of fourth salts of the hinolinium: the chromatographic analysis

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

This article contains information with theoretical and experimental investigation of method chromatographic analysis. As a result of the investigation was made the purification of the hinolinium derivatives – H5, and the clean product with maximums absorbing in the visible area of spectrum ($D=0,022$) was got.

Key words: chromatographic analysis, hinolinium derivatives, absorbing chromatography, isomer.

Стаття поступила до редакції 18.09.2007; прийнята до друку 16.01.2008.

Вступ

За допомогою хроматографічного методу аналізу можливе розділення складних сумішей органічних і неорганічних речовин на окремі компоненти, розділення і виділення рослинних і тваринних пігментів, ізоотопів, ізомерів, рідкісноземельних елементів і інших речовин, розділення речовин, близьких за своїми фізико-хімічними властивостями; селективне видалення речовин із складних сумішей; очистка речовин від сторонніх домішок, концентрування речовин молекулярної структури деяких сполук шляхом встановлення зв'язку між сорбованістю і будовою даної речовини; якісний і кількісний аналіз досліджуваної речовини, а також для препаративних і промислових цілей і забезпечення необхідних заходів з очистки навколишнього середовища від забруднення.

Актуальність теми пов'язана з необхідністю створення нових українських лікарських засобів

на основі четвертинних солей хінолінію, які є потенціалом лікарських препаратів.

Об'єкт дослідження – хінолінові похідні; лікарські засоби. *Предмет дослідження* – похідні четвертинних солей хінолінію. *Мета дослідження* – знайти доступні і швидкі способи розділення ізомерів у синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію. *Практична цінність* – розділення ізомерів у новосинтезованих лікарських препаратах на основі четвертинних солей хінолінію і димедону. *Теоретична цінність* – встановлення структури новосинтезованого препарату та пошук способів його виділення.

I. Експериментальна частина

Серед хроматографічних методів аналізу з метою одержання ізомерів у синтезованих похідних четвертинних солей хінолінію був

використаний адсорбційно-рідинний метод хроматографії, а саме колонковий спосіб розділення.

В адсорбційно-рідинній хроматографії розділення речовин зумовлюється відмінністю адсорбційних властивостей окремих компонентів аналізованої суміші, розчинних у рідкій фазі. Між поверхнею адсорбенту і середовищем, встановлюється рухома рівновага, яка визначається рівністю швидкостей адсорбції і десорбції. Зазвичай в лабораторній практиці при аналізі багатокомпонентних сумішей застосовують елюентний спосіб хроматографічного розділення [1].

Для успішного проведення хроматографічного аналізу суттєве значення має вибір і підготовка необхідних адсорбентів. В адсорбційно-рідинній хроматографії органічних сполук найбільш широко розповсюджені і використовуються силікагель і алюміній оксид. Крім цих адсорбентів застосовують природні і синтетичні полімери органічного і неорганічного походження.

Загальні вимоги до адсорбентів зводяться до наступного. Нерухома фаза (адсорбент) повинна бути стійкою у відношенні до середовища, в якій вона буде використовуватись, володіти максимальною здатністю до сорбції даної речовини і достатньою механічною міцністю, бути доступною і відносно дешевою. У даний час загальна кількість адсорбентів, які використовуються в хроматографії, достатньо велика [2].

Важливу роль відіграє вміст води в адсорбенті. Введення у систему води збільшує лінійну ємність і ефективність розділення, забезпечує більш щільну упаковку, пригнічує реакції, які каталізуються адсорбентом, і незворотну адсорбцію зразка. Вміст води в адсорбенті становить 6-12 г на 100 г сухого адсорбенту.

Рухома фаза – розчинник (елюент) - повинен бути селективний у відношенні до компонентів аналізованої суміші, володіти малою в'язкістю, не змінювати характеристики колонки і відповідати детектору, який використовується. В якості рухомої фази застосовують велике число органічних і неорганічних розчинників суміші (бензол, метилетилкетон, пентан, ацетонітрил, водні розчини солей та ін.)

Адсорбційно-рідинну хроматографію (АРХ) застосовують для аналізу жирів, амінокислот, нуклеїнових кислот, лікарських препаратів, пестицидів і гербіцидів та ін. [1]. Таким чином, в АРХ експериментатор може, підбираючи адсорбент і склад рухомої фази, добиватися високого ступеня розділення сумішей речовин, досить близьких за властивостями. При складанні сумішей речовин, які використовуються в якості рухомої фази, слід мати на увазі, що активність

одержаного розчину із збільшенням концентрації доданого витискувача зростає нелінійно.

Сказане вище свідчить про те, що в АРХ правильний вибір рухомої фази має першочергове значення для успішного вирішення завдання розділення багатокомпонентних сумішей.

II. Результати та обговорення

В АРХ елюентуючу властивість (роздільну здатність) розчинників, якщо адсорбентами служать неорганічні речовини (силікагель, алюміній оксид, магній оксид) часто оцінюють за шкалою Гільдебранда, в основу якої покладена полярність розчинника, що характеризується відношенням енергії поляризації розчинника, який використовується до енергії поляризації н-пентану, прийнятої за нуль. Якщо розчинники, які застосовуються в АРХ, розкласти згідно шкали Гільдебранда за зростанням енергії поляризації E^0 , то одержується так званий елюотропний ряд розчинників в порядку зростання їх елюентуючої здатності (табл. 1).

Таблиця 1
Енергія поляризації E^0 розчинників, які використовуються в АРХ на неорганічних адсорбентах

Розчинник	Al_2O_3	SiO_2	MgO
н-пентан	0,00	0,00	0,00
циклопентан	0,05	-	0,03
тетрахлоретан	0,18	0,11	0,10
бензол	0,32	0,25	0,22
хлороформ	0,40	0,26	0,26
хлористий метилен	0,42	0,32	0,26
діетиловий етер	0,38-0,46	0,38	0,21
ацетон	0,56	0,47	-
1,4-діоксан	0,56	0,49	-
етилацетат	0,58	0,38	-
метилацетат	0,60	-	0,28
ацетонітрил	0,65	0,50	-
етанол	0,88	-	-
метанол	0,95	-	-

Ряд Гільдебранда дозволяє орієнтуватись у виборі розчинника, однак порядок їх розміщення за зростанням елюентуючої здатності на різних адсорбентах не завжди однаковий. Крім того, енергія поляризації на силікагелі складає в середньому $\approx 77\%$ від E^0 на алюміній оксиді, і лише 58% на магній оксиді.

Слід мати на увазі, що для неполярних адсорбентів (поліаміди, активоване вугілля та ін.)

розчинники в елюотропному ряді розміщуються у зворотному порядку у відношенні до полярних адсорбентів [3, 4]. У табл.2 представлені у вигляді елюотропних рядів рекомендовані суміші розчинників.

Таблиця 2

Елюотропні ряди сумішей розчинників для адсорбційної хроматографії на алюміній оксиді

E° Al ₂ O ₃	Склад сумішей в об'ємних даних, %		
	I	II	III
0,00	П 100	П 100	П 100
0,05	П+Хі 8	П+Д 1,5	П+Е 4
0,10	П+Хі 19	П+Д 4	П+Е 9
0,15	П+Хі 34	П+Д 8	П+Е 15
0,20	П+Хі 52	П+Д 13	П+Е 25
0,25	П+МА 5	П+Д 22	П+Е 38
0,30	П+МА 8	П+Д 34	П+Е 55
0,35	П+МА 13	П+Д 54	П+Е 81
0,40	П+МА 19	П+Д 84	П+Пі 4
0,45	П+МА 29	Е+А 1	П+Пі 8

Умовні позначення: А – ацетонітрил, Д – дихлоретан, МА- метилацетат, П – пентан, Пі – піридин, Хі – хлористий ізопропіл, Е – діетиловий етер, ЕА – етилацетат.

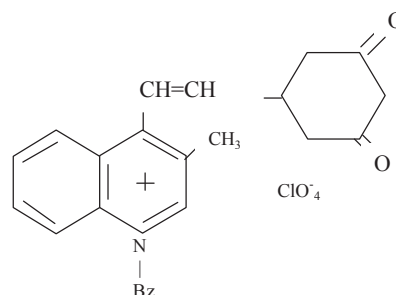
Розділення речовин методом АРХ проводять на хроматографічній колонці, яка представляє собою скляну трубку діаметром 5-20 мм і висотою 10-100 см. Колонку заповнюють адсорбентом, який може бути в будь-якій речовині [4].

Для дослідження вибрано новосинтезоване похідне четвертинних солей хінолінію – Х5 (1). З цією метою для експерименту був використаний один із найбільш перспективних методів хроматографічного аналізу – адсорбційно-рідинний (колонковий процес розділення).

Для проведення дослідження очистки сполук хінолінію нерухомою фазою (адсорбентом) був вибраний алюміній оксид, а рухомою фазою – розчинником (елюентом) – метилетилкетон.

Хроматографування проводили в складній колонці розміром 20x1 см. У нижній частині колонки розміщали адсорбент з корпії і вносили

невеликими порціями адсорбент Al₂O₃.



1-Bz-3-метил-4-монометинофенон-3,5 (1)

Ущільнення адсорбенту проводили постукуванням трубки по твердій поверхні (в даному випадку був лабораторний стіл).

У підготовлену колонку вносили порціями (5 мм) елюента (метилетилкетону з Х5). Елюювання метилетилкетон не дало бажаних результатів, бо одержано лише зону червоного забарвлення. При використанні спирто-водної суміші (4:6) одержано такий результат: у верхній частині колонки утворилася червоно-фіолетова зона, потім сірувато-червона, і небагато нижче розташувалася зона рожевого забарвлення. При подальшому промиванні розчинником у фільтрат поступово переводили спочатку зону рожевого забарвлення, потім сірувато-червоного і червоно-фіолетового забарвлення. Отриману фракцію зібрали у приймач.

Висновки

1. Проведено очищення хінолінового похідного Х5, одержаного з четвертинної солі хінолінію та димедону, і одержали чистий продукт у формі яскраво-малинового розчину з максимумами поглинання у видимій області спектра: при λ (600 нм) D=0,022.

2. Встановлено спектральним аналізом, що одержана сполука містила домішки четвертинної солі хінолінію та іншого барвника, структура якого з певною достовірністю не встановлена.

3. Виявлено, що для проведення колонкової хроматографії як елюент варто застосовувати спирто-водні суміші.

Література

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа, кн. 3.- М.: Химия, 1977.- С.323-324.
2. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии.- М.: Химия, 1978.- С.97.
3. Практикум по хроматографическому анализу/ К.М. Ольшанова и др.- С.81.
4. Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений: Учеб. пособие/ Под общ. ред. Б.В. Иоффе.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.- С.103-104.

Широка Н. – студентка V курсу спеціальності «хімія» Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Верста О.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.