

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.545

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XII 1998

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на слоях "Silufol-254-UV" идентифицировано двадцать вторичных и третичных аминов с использованием различных смесей, в том числе 1,4-диоксан — 25% водный раствор аммиака и 1,4-диоксан — бензол — 25% водный раствор аммиака в качестве подвижных фаз.

Проанализировано влияние строения амина на их адсорбционное сродство.

Табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Амины как органические основания широко применяются в органических синтезах как среда, катализатор, а также и как реагенты аминирования. С пероксидами третичные амины образуют иницирующую систему для полимеризации виниловых мономеров [1]. Первичные и вторичные амины используют как исходное сырье для синтеза соответствующих третичных аминов.

В качестве быстрого метода для обнаружения и точного анализа различных классов веществ, вообще, и аминов, в частности, все чаще используют хроматографию в тонких слоях [2].

Тайхерт и др. [3] разделили ряд аминов [метиламин, этиламин, моноэтанолламин (МЭола), бензиламин, фениламин и др.] на слое силикагеля как на пропитанном, так и на не пропитанном фосфатным или ацетатным буферами. В качестве подвижных фаз (ПФ) применяли системы 96% этанол — 25% водный раствор аммиака (4:1), фенол — вода (8:3) или бутанол — уксусная кислота — вода (4:1,5). В работе [4] для проявления пятен первичных, вторичных и третичных аминов на силикагеле использовали смесь хлороформ —

водный раствор аммиака (39:1). Мистрюков [5] на незакрепленных слоях оксида активностью III по Брокману разделил 34 первичных и вторичных аминов, главным образом, производных декагидрохинолина и пергидропиридина, используя шесть различных ПФ. Циклогексиламин, бензиламин, МЭоА и этилендиамин разделяют [6] на незакрепленном слое алюминия в системах ацетон – гептан (1:1) и хлороформ, насыщенный аммиаком. Костка [7] хроматографировал производные енаминов ( $\beta$ -аминовинил-О-оксифенил-кетон) на силикагеле в системах ПФ этилацетат – бензол (1:5), хлороформ – ксилол (4:1) или ксилол – ацетон (9:1).

Известно, что вторичные амины [диэтиламин(ДЭА), диэтилоламин (ДЭоА), пиперидин (ПП), морфолин (МФ), пирролидон (ПД) и др.] взаимодействуют с виниловыми мономерами (акрилонитрил, акриламид, метакрилат, метилметакрилат и др.) (реакция Михаэля) с образованием соответствующих третичных аминов [8].

Так как при изучении кинетики и механизма реакций этого класса важен вопрос контроля за расходом вторичных аминов и образования третичных аминов, то целью настоящей работы является идентификация и разделение некоторых вторичных и третичных аминов с помощью подбора оптимальных условий.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистку растворителей проводили согласно [9]. Использовали очищенные четырехкратной перегонкой имеющиеся в продаже вторичные амины (ПП, МФ, ПД, ДЭоА, ДЭА), триэтилоламин (ТЭоА) и этилдиэтилоламин (ЭДЭоА). Остальные третичные амины были синтезированы нами [8]. Использовали готовые пластинки "Silufol-254-UV". Пятна проявляли парами йода.

Как было показано в литературном обзоре, для обнаружения и разделения аминов использованы различные растворители. Использование некоторых ПФ [96% этанол – 25% водный раствор аммиака (4:1), бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5) [3]] на "Silufol-254-UV" не обеспечивало четкого разделения. Пятна были вытянуты. Хорошие результаты давала смесь 1,4-диоксан – 25% водный раствор аммиака. Как видно из табл. 1, увеличение содержания аммиака приводит к увеличению  $R_f$  соответствующих аминов, что более наглядно для ТЭоА. Это согласуется с литературными данными. Так, в работе [5] показано, что увеличение доли аммиака в ПФ увеличивает путь миграции хорошо адсорбированных аминов.



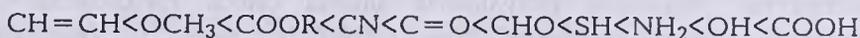
Зависимость  $R_f$  аминов от состава ПФ

Амин	$R_f$			
	1,4-диоксан – 25% аммиак			
	9:1	4:1	3:1	3:2
моноэтаноламин	–	0,13	–	–
диэтаноламин	–	0,23	0,33	–
триэтаноламин	0,30	0,36	0,40	0,52
этилэтаноламин	–	0,46	0,65	–
метилвый эфир 1-метил-2-(N,N-2-оксиэтиламино) пропионовой кислоты	–	–	0,60	–
нитрил 2-(N,N-2-оксиэтиламино) пропионовой кислоты	–	–	0,55	–
амид 2-(N,N-2-оксиэтиламино) пропионовой кислоты	–	–	0,45	–

При использовании ПФ 1,4-диоксан – 25% водный раствор аммиака для идентификации ряда третичных аминов (метилвый эфир 1-метил-2-пиридил пропионовой кислоты и метилвый эфир 1-метил-2-морфолил пропионовой кислоты) были получены значения  $R_f$  0,9-1,0.

Известно, что в элюотропном ряду элюотропная способность бензола ниже, чем 1,4-диоксана и аммиака [2,10]. Как видно из данных табл. 2, увеличение доли бензола в ПФ приводит к уменьшению  $R_f$  соответствующих аминов. Из обеих таблиц следует, что функциональные группы существенно влияют на адсорбционные свойства аминов. Это более наглядно видно на примере алкилзамещенных диэтаноламинов (НО-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-Y (табл. 1).

Известно, что влияние адсорбционных групп (Y) на адсорбционные свойства соединений увеличивается в следующем порядке [11]:



Так, на слоях силикагеля или оксида алюминия при применении в качестве ПФ бензола простые и сложные эфиры располагаются ближе к фронту хроматограммы, кетоны и альдегиды – в их середине, спирты – в нижней части, а кислоты остаются в точке нанесения [11]. Можно утверждать, что последовательность расположения на адсорбенте соответствует полярности аминов.

Величины  $R_f$  аминов на пластинке "Silufol-254-UV"

Амин	$R_f$	
	1,4-диоксан — бензол-25% аммиак	
	3 : 0,5 : 0,5	3 : 3 : 0,5
пиперидин	0,2	0,15
морфолин	0,3	0,2
пирролидин	0,15	0,1
нитрил 2-пипиридил пропионовой кислоты	0,78	0,68
метилвый эфир 1-метил-2-пипиридил-пропионовой кислоты	—	0,8
амид 2-пипиридил пропионовой кислоты	0,42	—
нитрил 2-морфолил пропионовой кислоты	0,8	0,7
метилвый эфир 1-метил-2-морфолил пропионовой кислоты	—	0,85
амид 2-морфолил пропионовой кислоты	0,4	—
нитрил 2-пирролидинил пропионовой кислоты	—	0,35
метилвый эфир 1-метил-2-пирролидинил пропионовой кислоты	—	0,45
амид 2-пирролидинил пропионовой кислоты	0,35	—
нитрил 2-(N,N-диэтиламино) пропионовой кислоты	—	0,6
метилвый эфир 1-метил-2-(N,N-диэтиламино) пропионовой кислоты	—	0,65

ՈՐՈՇ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻԴԵՆՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ  
ՆՐԱՄԱՏՈՒՄՔՐՈՒՄՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

## Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

"Silufol-254-UV" թիթեղի վրա նրբաչերտ քրոմատոգրաֆիկ հղանակով, օգտագործելով որպես շարժուն ֆազ տարբեր խառնուրդներ, այդ թվում 1,4-դիօքսան-25% ամոնիակի ջրային լուծույթ և 1,4-դիօքսան-բենզոլ-25% ամոնիակի ջրային լուծույթ իդենտիֆիկացվել են 20 երկրորդային և երրորդային ամիններ:

Քննարկվել է ամինի կառուցվածքի ազդեցությունը նրանց ազտորբջիոն ունակություն վրա:

THE IDENTIFICATION OF SOME SECONDARY AND TERTIARY AMINES  
BY TL CHROMATOGRAPHY

## G. S. SIMONYAN

To disclose the detail mechanism of reactions:  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated compounds +  $R_2NH$  it is necessary to identify the nature of products of the said reactions.

According to literature data they are, in general, the corresponding tertiary amines.

For this aim TLC has been applied. Ready plates of "Silufol-254-UV" have been used.

As mobile phase different mixtures are tested. Best results have been obtained when the mixtures were: 1,4-dioxane + 25% aqueous solution of ammonia and 1,4-dioxane + 25% ammonia aqueous solution. By this method 20 amines have been identified.

It is shown that  $R_f$  depends on [ammonia]/[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] ratio. The dependence of  $R_f$  on amine's polarity is discussed.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бейлерян Н.М.* Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобразный инициатор радикальной полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
- [2] *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография. М., Мир, 1981, т. 1.
- [3] *Teichert K., Mutscher E., Rochelmeyer H.* // Deut. Apoth. Ztg., 1960, v. 100, p. 283.
- [4] *Voogt P.* // Pette, Seifen, Anstrichmittel, 1966, v. 68, №10, p. 825.
- [5] *Mistryukob E.A.* // J. Chromatogr., 1962, v. 9, №3, p. 314.
- [6] *Mistryukob E.A.* // J. Chromatogr., 1962, v. 9, №3, p. 374.
- [7] *Kostka K.* // J. Chromatogr., 1970, v. 49, p. 245.
- [8] *Симонян Г.С., Бейлерян Н.М.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №1, с. 32.
- [9] *Торонцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
- [10] *Буленков Т.И.* // Журнал аналитической химии, 1968, т. 305, с. 150.
- [11] *Stahl E.* // Ang. Chem., 1961, v. 73, №19, p. 646.