



УДК 543.544

## Технологический контроль синтеза имидазолинов насыщенных жирных кислот с применением методов ТСХ и ГХ/МС

Перегудова А.С., Кружилин А.А., Перельгина И.Э.,  
Фалалеев А.В., Столповская Н.В.

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 05.05.2015 г.

Представлены способы хроматографического контроля синтеза имидазолинов на основе взаимодействия насыщенных жирных кислот на примере каприловой, каприновой и миристиновой с аминоэтилэтаноламином. Предложены условия проведения тонкослойной хроматографии для определения степени конверсии жирных кислот. Методом хромато-масс-спектрометрии установлена структура полученных имидазолинов.

**Ключевые слова:** тонкослойная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, имидазолины, насыщенные жирные кислоты

## Process control synthesis of imidazolines of saturated fatty acids by TLC and GC/MS methods

Peregudova A.S., Kruzhilin A.A., Perelygina I.E.,  
Falaleev A.V., Stolpovskaya N.V.

*Voronezh State University, Voronezh*

The chromatographic procedures for control of imidazolines synthesis based on interaction of saturated fatty acids on an example of caprylic, capric and myristic with aminoethylethanolamine have been represented. The optimal conditions of the thin layer chromatography for the determination of the conversion of fatty acids are proposed. The structure of obtained imidazolines has been determined by gas chromatography-mass spectrometry.

**Keywords:** thin layer chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, imidazolines, saturated fatty acids

### Введение

В настоящее время динамично развивается синтез гетероциклических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Например, имидазолины жирных кислот являются особенно ценными продуктами и используются в качестве эмульгаторов [1]. Кроме того, такие вещества могут быть включены в состав разнообразных моющих средств, обладающих высокой пенообразующей и пеностабилизирующей способностями [2]. Основным способом получения имидазолинов является конденсация жирных кислот, имеющих в своей структуре от 6 до 22 атомов

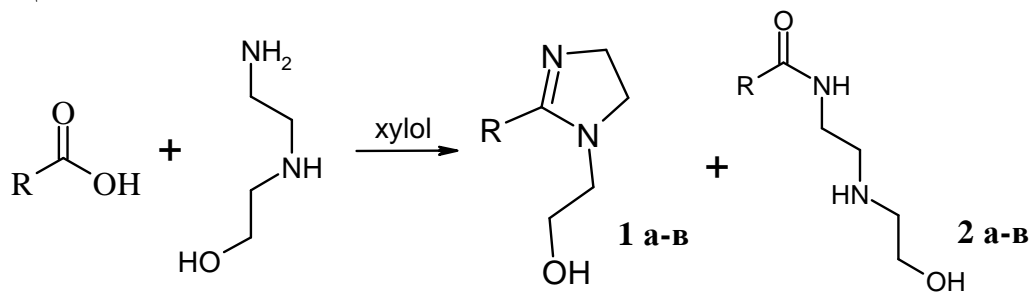
углерода, с аминоэтилэтаноломином [1,3]. Применение многочисленных способов получения имидазолинов на основе жирных кислот связано с проблемой контроля процесса и установления структуры получаемого продукта. Метод тонкослойной хроматографии является простым и экспрессным методом и зачастую используется для исследования синтетических процессов [4-6]. Однако существенным недостатком ТСХ является невозможность определения природы получаемого продукта без применения стандартов. Для решения этой проблемы может быть использован хроматографический метод с использованием масс-селективного детектора [7-9]. Применение ТСХ совместно с ГХ/МС анализом при синтезе поверхностно-активных веществ из растительных масел позволяет оптимизировать процесс контроля получаемого продукта [6, 10].

Цель данной работы заключалась в разработке способа определения полноты протекания реакции взаимодействия насыщенных жирных кислот и аминоэтилэтанолamina с применением методов тонкослойной хроматографии и газовой хроматографии с масс-селективным детектором.

## Эксперимент

В качестве объектов исследования в работе использованы жирные кислоты – каприловая, каприновая и миристиновая, отвечающие требованиям ГОСТ 23239 [11], а также реакционная смесь, получаемая в ходе синтеза соответствующих имидазолинов. Необходимо отметить, что при взаимодействии жирных кислот с аминоэтилэтаноломином возможно образование как имидазолинов 1, так и их нециклических аналогов – амидов 2.

Циклические имидазолины 1 получали при взаимодействии жирной кислоты с аминоэтилэтаноломином в соотношении 1:1.1. Реакция проводилась в присутствии о-ксилола, образующего азеотропную смесь с водой, при температуре 250°C по следующей схеме:



где R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-(а), C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-(б), C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-(в).

Анализ реакционной массы методом ТСХ проводился с использованием подвижной фазы (ПФ) в составе хлороформ-метанол (95:5). Компоненты ПФ смешивались непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 100 мкл анализируемого образца в 2 мл хлороформа и добавлении 0.4 мл концентрированной серной кислоты. Хроматографирование проводилось на пластинах для ТСХ TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck), l=10 см. Объем пробы – 1.0 мкл. Время анализа 20 минут. Для проявления хроматографических зон пластину обрабатывали проявляющим агентом (0.1% раствором бромкрезолового зеленого в этиловом спирте). Все используемые реактивы имели степень чистоты не менее «хч».

Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнен на приборном комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Температура узла ввода пробы – 280°C, аналитического интерфейса — 150/230°C. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms UI с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксаном (30мх0.250ммх0.25 μм). Скорость газа-носителя – 1.0 мл/мин. Объем вводимой пробы – 1 мкл, деление потока 1:100, давление - 0.98 бар; температурный режим: 80°C – изотерма 5 мин., нагрев 10°C/мин. до 300°C, изотерма 20 мин. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (TIC) в диапазоне сканирования 35-550 *m/z*.

ГХ/МС анализ образцов проводился после их предварительной дериватизации. В качестве силилирующего агента выбран N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA). В 500-700 мкл абсолютного пиридина растворяли 5-10 мг исследуемого вещества, добавляли 50-100 мг BSFTA и выдерживали в течение 30-40 минут при температуре 70°C. После этого к 50-100 мкл полученного раствора добавляли 1мл хлористого метилена.

### Обсуждение результатов

Контроль синтеза имидазолинов ЖК методом ТСХ возможен за счет обнаружения в реакционной массе остатков исходных веществ – жирных кислот. Однако продукт реакции может связываться с ЖК, образуя четвертичную соль имидазолина [12]. Данное явление может приводить к ошибочному результату при проведении хроматографического анализа. Для разрушения комплекса непрореагировавших ЖК с продуктом реакции исследование проводили в сернокислой среде.

Для определения предела обнаружения ЖК в пробе в работе осуществлен анализ индивидуальных растворов каприновой, каприловой и миристиновой кислот различных концентраций в выбранных условиях: подвижная фаза – хлороформ-метанол (95:5), проявитель - бромкрезоловый зеленый в этиловом спирте. Исследования ЖК проводились в среде с добавлением серной кислоты. Значения  $R_f$  ЖК и их пределы обнаружения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры хроматографирования индивидуальных насыщенных жирных кислот

Кислота	Каприновая кислота	Каприловая кислота	Миристиновая кислота
Значение $R_f$ индивидуальной кислоты	0.77±0.02	0.68±0.03	0.71±0.02
Предел обнаружения, %	0.05±0.01	0.05±0.01	0.10±0.01

Низкие пределы обнаружения позволяют использовать предлагаемую методику для полуколичественного определения ЖК в смеси с имидазолинами. Анализ реакционной массы указывает на смещение хроматографических зон, характерных для жирных кислот.  $R_f$  ЖК в составе имидазолинов составляет: для каприновой 0.73±0.02; каприловой – 0.64±0.03; миристиновой – 0.66±0.02.

Для определения времени, необходимого для синтеза имидазолинов ЖК, анализ реакционной массы проводился каждый час (рис. 1-3). Использование

предлагаемой в работе ТСХ методики позволило установить, что полная конверсия каприловой кислоты происходит через 3 часа, каприновой - через 4 часа, синтез имидазолина миристиновой кислоты протекает не полностью даже после 6 часов. Полученные результаты позволили выявить необходимость дополнительной очистки продуктов синтеза аминокэтанолamina с миристиновой кислотой. Проведение вакуумной перегонки получаемых имидазолинов позволяет удалить ЖК, о чем свидетельствует отсутствие пятна на хроматограмме, характерного для миристиновой кислоты (рис. 4).



Рис. 1. Хроматографические профили реакционных смесей при синтезе имидазолина каприловой кислоты: 30 минут (I), 1 час (II), 2 часа (III), 3 часа (IV)



Рис. 2. Хроматографические профили реакционных смесей при синтезе имидазолина каприновой кислоты: 1 час (I), 2 часа (II), 3 часа (III), 4 часа (IV)



Рис. 3. Хроматографические профили реакционных смесей при синтезе имидазолина миристиновой кислоты: 2 часа (I), 3 часа (II), 4 часа (III), 5 часов (IV), 6 часов (V)



Рис. 4. Хроматографические профили реакционной смеси при синтезе имидазолина миристиновой кислоты: 6 часов (I), после очистки (II)

Проведение контроля синтеза имидазолинов жирных кислот с применением ТСХ позволяет быстро провести анализ реакционной массы с целью определения конверсии исходных веществ, однако не дает информации о структуре получаемого продукта. Для этих целей наиболее целесообразно использовать метод ГХ/МС,

позволяющий определить содержание целевого продукта (имидазолина 1), аминоэтилэтананомида 2, количество свободных жирных кислот и аминоэтилэтананоламина.

В настоящей работе проведено исследование имидазолинов на основе каприловой, каприновой и миристиновой кислот на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Сканированные хроматограммы имидазолинов каприловой, каприновой и миристиновой кислот приведены на рис. 5, масс-спектры – на рис. 6.

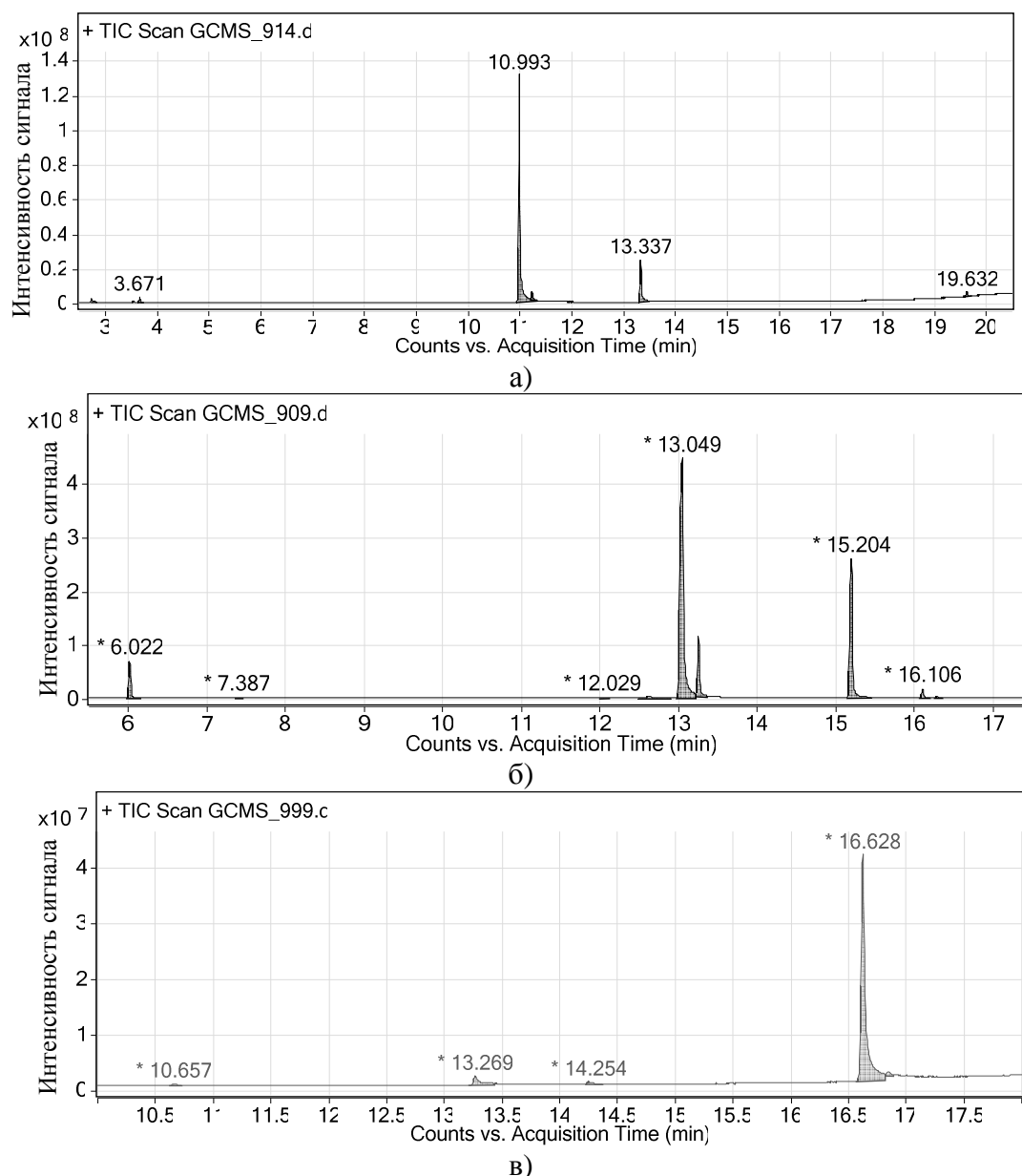


Рис. 5. Интегрированная сканированная хроматограмма имидазолинов каприловой (а), каприновой (б) и миристиновой кислот (в)

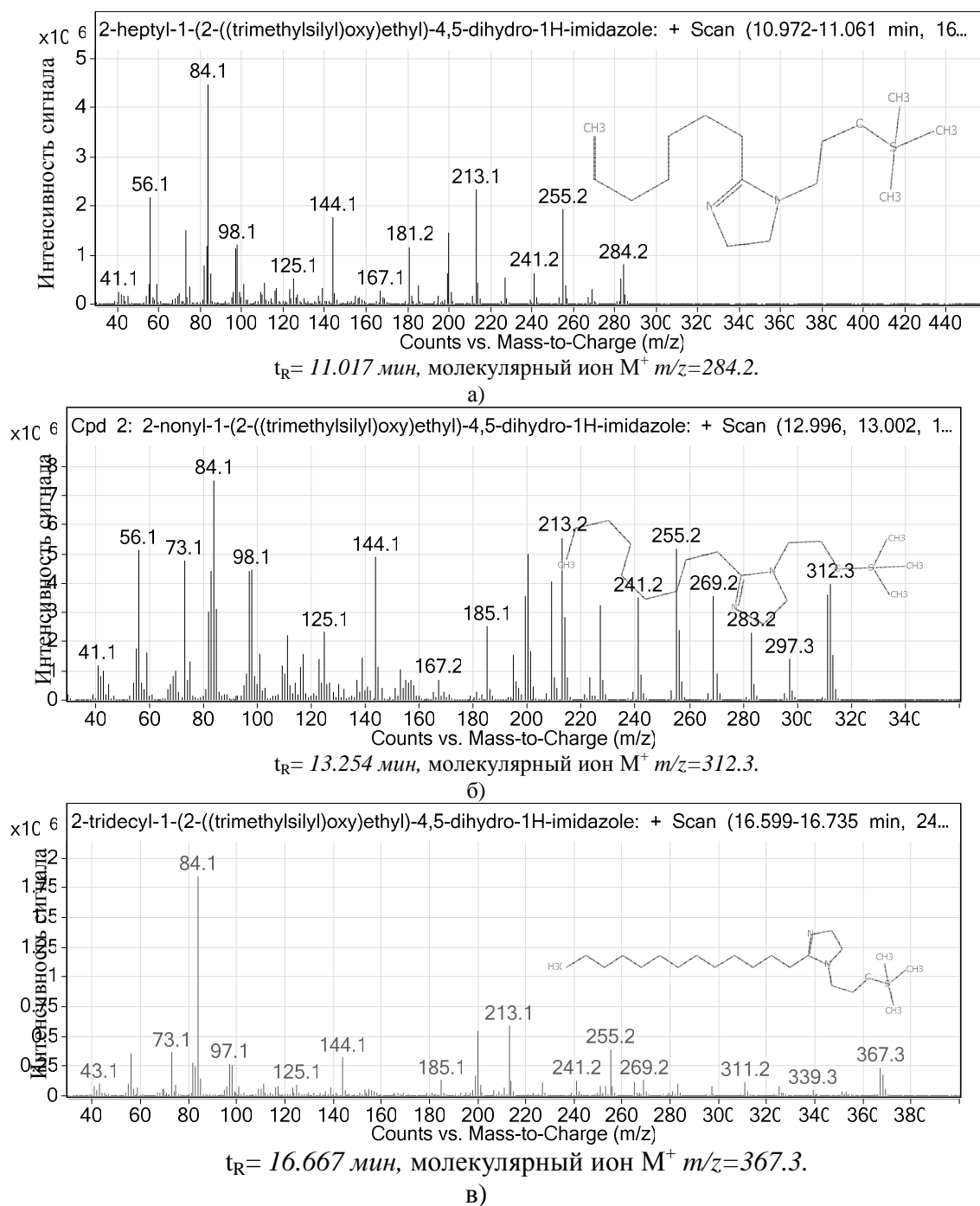


Рис. 6. Масс-спектры имидазолинов каприловой (а), каприновой (б) и миристиновой кислот (в)

Анализ хроматограмм и масс-спектров имидазолинов каприловой, каприновой и миристиновой кислот позволяет получить информацию по их составу и структуре (табл. 2-4). Установлено, что при взаимодействии жирных кислот с аминоэтилэтаноламином протекает образование преимущественно циклических продуктов – имидазолинов 1 а-в. Также в смеси отмечается наличие побочных продуктов синтеза.

Таблица 2. Состав имидазолина каприловой кислоты, предоставленного на ГХ/МС исследование

№ п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Характеристика			Массовая доля в образце (от общей суммы), %
			MW	m/z	t <sub>R</sub>	
1	2-гептил-1-(2-триметилсилилокси-этил)-4,5-дигидро-1H-имидазол	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si	284.5	284.2	10.993	77.8
2	N-(2-(2-триметилсилилокси-этиламиноэтил)-октанамида	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si	302.5	255.2	13.337	14.8
3	N,N-бис(2-триметилсилилокси-этил)-октанамида	C <sub>18</sub> H <sub>41</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	375.7	282.2	11.240	4.1
4	2-(2-октанамидоэтил)-(триметилсилил)-аминоэтилоктаноат	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si	432.7	413.3	19.632	1.6
5	2,2-бис(триметилсилилокси)-диэтиламин	C <sub>10</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	248.5	207.0	2.735	1.3
6	Триметилсилиловый эфир октановой кислоты	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si	216.4	201.1	3.671	0.4

Таблица 3. Состав имидазолина каприновой кислоты, предоставленного на GC/MS исследование

№ п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Характеристика			Массовая доля в образце (от общей суммы), %
			MW	m/z	t <sub>R</sub>	
1	2-нонил-1-(2-триметилсиланилокси-этил)-4,5-дигидро-1H-имидазол	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si	312.5	312.3	13.008	62.5
2	[2-(2-триметилсиланилокси-этиламино)-этил]-деканамида	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si	330.6	315.2	15.204	25.3
3	Триметилсилиловый эфир декановой кислоты	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si	244.5	229.2	6.022	0.7
4	Прочие примеси, сумма		Σ			11.5

Таблица 4. Состав имидазолина миристиновой кислоты предоставленного на GC/MS исследование

№ п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Характеристика			Массовая доля в образце (от общей суммы), %
			MW	m/z	t <sub>R</sub>	
1	2-тридецил-1-(2-триметилсилилокси-этил)-4,5-дигидро-1H-имидазол	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> OSi	370.7	367.3	16.628	89.5
2	2-тридецил-4,5-дигидро-1H-имидазол	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	252.5	251.2	13.269	6.0
3	Триметилсилиловый эфир тетрадекановой кислоты	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> Si	300.6	285.2	10.657	0.6
4	Прочие примеси, сумма		Σ			3.9

### Заключение

Используемые в работе хроматографические методики анализа реакционной смеси при взаимодействии аминоэтилэтаноламина с каприновой, каприловой и миристиновой кислотами могут использоваться для технологического контроля процессов синтеза имидазолинов на основе насыщенных жирных кислот. Установление времени синтеза может осуществляться на основе анализа образца методом ТСХ в предложенных в работе условиях. Превращение жирной кислоты до имидазолина считается полным при исчезновении на хроматограмме пятна, соответствующего конкретной жирной кислоте.

Для оценки качества конечного продукта целесообразно осуществлять контроль состава реакционной смеси в тандеме с методом ГХ/МС, позволяющим определить содержание циклических и нециклических форм продуктов реакции амидирования.

*Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации*

### Список литературы

1. Patent 2267965 US. // Alexander L Wilson. - application 18.07.39, patented 30.12.41.
2. Patent 3555041 US. // Jacob Katz. - application 09.03.66, patented 12.01.71.
3. Patent 4212983 US. // Brinley M. Phillips, Robert B. Lase, Alan J. Lambie - application 20.12.78, patented 15.07.80.
4. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) Т. 1. Пер. с англ. под ред. Березкина В.Г. Москва. 1999. 406 с.
5. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия. 1978. 128 с.
6. Гринева А.А., Воронюк И.В., Фалалеев А.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, Вып. 3. С. 458-467



7. William W. Christie. // *Lipids*, 1998. Vol. 33. No 4. pp. 343-353.
8. Reiter B., Lorbeer E. // *JAOCS*. 2001. Vol. 78. No 9. pp. 881-888.
9. O. David Sparkman. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. 2010. 550 p.
10. Фалалеев А.В., Воронюк И.В., Кружилин А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. вып. 3. С. 494-50.
11. ГОСТ 23239 Кислоты жирные синтетические фракций C5-C6, C7-C9, C5-C9, C10-C13, C10-C16, C17-C20. Технические условия.
12. Shi-Fa W., Takeshi F., Zhi Ch. // *Journal of Wood Science*, 2003. Vol. 49. No 4. pp. 371-376.

## References

1. Patent 2267965 US, Alexander L Wilson, application 18.07.39, patented 30.12.41.
2. Patent 3555041 US, Jacob Katz, application 09.03.66, patented 12.01.71.
3. Patent 4212983 US, Brinley M. Phillips, Robert B. Lace, Alan J. Lambie, application 20.12.78, patented 15.07.80.
4. Geiss F. *Osnovy tonkosloinoi khromatografii (planarnaja khromatografija)* Vol. 1. / Per. s angl. pod red. Berezkina V.G. Moskva. 1999. 406 p.
5. Kibardin S.A., Makarov K.A. *Tonkosloinaja khromatografija v organicheskoy himii*. M.: Himija. 1978. 128 p.
6. Grineva A.A., Voronyuk I.V., Falaleev A.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 458-467
7. William W. Christie, *Lipids*, 1998, Vol. 33, No 4, pp. 343-353.
8. Reiter B., Lorbeer E., *JAOCS*, 2001, Vol. 78, No 9, pp. 881-888.
9. O. David Sparkman. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. 2010. 550 p.
10. Falaleev A.V., Voronyuk I.V., Kruzhilin A.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 494-501.
11. GOST 23239 Kisloty zhirnye sinteticheskie fraktsiy S5-S6, S7-S9, S5-S9, S10-S13, S10-S16, S17-S20. Tekhnicheskie uslovija.
12. Shi-Fa W., Takeshi F., Zhi Ch., *Journal of Wood Science*, 2003, Vol. 49, No 4, pp. 371-376.

**Перегудова Александра Сергеевна** - аспирант кафедры органической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Кружилин Алексей Александрович** - студент кафедры органической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Перельгина Инна Эльгуджевна** – аспирант кафедры органической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Столповская Надежда Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Фалалеев Александр Владимирович** – к.х.н., старший научный сотрудник Воронежского государственного университета, Воронеж

**Peregudova Alexandra S.** — Postgraduate student, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Kruzhilin Alexey A.** – student, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Perelygina Inna E.** – Postgraduate student, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Stolpovskaya Nadezhda V.** – Associate professor, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Falaleev Alexander V.** - Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh