



УДК 543.544.5.068.7

Синтез анионных реагентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии

Перистый В.А., Перистая Л.Ф., Везенцев А.И.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Усовершенствован метод трёхстадийного процесса получения низкомолекулярных алкансульфонатов натрия C_4-C_8 . Определены оптимальные условия синтеза промежуточных веществ – алканбромидов – и конечных продуктов – алкансульфонатов, применяемых в качестве анионных ионпарных реагентов для ВЭЖХ.

Ключевые слова: низкомолекулярные алкансульфонаты натрия C_4-C_8 , ВЭЖХ

The method of three stage process of low molecular weight sodium alkane sulfonates obtaining has been improved. The optimum conditions of the synthesis of intermediate substances that are alkyl bromides as well as of the aim alkane sulfonates have been determined. The latter are used as ion-pair reagents for HELC.

Введение

При анализе различных препаратов методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко применяются ионпарные реагенты, представляющие собой сочетание анионных и катионных веществ.

Теоретическая часть

В хроматографии более широкое применение находят анионные составляющие ионпарных реагентов. Среди них в первую очередь следует назвать первичные низкомолекулярные алкансульфонаты, содержащие 4-8 атомов углерода в алкильном радикале.

К ионпарным реагентам, применяемым в ВЭЖХ, предъявляются повышенные требования относительно химической чистоты [1].

Известно несколько методов получения первичных алкансульфонатов натрия [2-8]. Подробный анализ этих методов с учётом экспериментальной апробации их авторами данной статьи приведён в материалах конференции по сорбентам [9]. Там же дано обоснование выбранного нами метода синтеза, основанного на замещении атома брома в бромалканах на сульфонатную группу [9].

Данный метод оказался наиболее применяемым с точки зрения селективной химической направленности по основной реакции и отличающимся от других

методов практически полным отсутствием побочных реакций. Последнее обстоятельство обеспечивало возможность получения химически чистых анионных реагентов – первичных алкансульфонатов натрия.

Целью данной работы явилось совершенствование предлагаемого метода, детальная проработка основ химической технологии получения алифатических сульфонов, изучение влияния условий синтеза на качество промежуточных веществ (алканбромидов) и конечных продуктов (алкансульфонатов натрия).

Эксперимент

Предлагаемый нами процесс синтеза алкансульфонатов состоит из трёх основных стадий: получение алканбромидов, замещение атомов брома в алканбромиде на сульфонатную группу (путём сульфирования), очистка алкансульфонатов натрия.

1. Получение алканбромидов

В принципе метод получения алканбромидов известен, он основан на замещении гидроксильной группы первичных спиртов на атом брома. Однако конкретные условия получения гомологического ряда первичных алканбромидов, которые бы обеспечивали высокие выходы и необходимую степень чистоты этих веществ, были изучены недостаточно. Поэтому нами проведены исследования, направленные на получение высокочистых алканбромидов. В качестве бромлирующего реагента применялась 48%-ная бромоводородная кислота, а в качестве водопоглощающего средства – 92-94%-ная серная кислота. Продолжительность всех опытов составляла 5 часов при постоянном кипении реакционной смеси. Исследовалось влияние молярного соотношения *спирт:бромоводородная кислота:серная кислота* на выход «сырых» алканбромидов и содержание в них основного вещества – индивидуального алканбромида. Расчёт реагентов проводился на 100%-ный бромистый водород и 100%-ную серную кислоту. Реакционная масса отстаивалась, водный слой минеральных кислот отделялся и отбрасывался. Пробромированный органический слой промывался водой, высушивался безводным сульфатом натрия и обрабатывался 100%-ной серной кислотой с целью удаления непрореагировавшего алифатического спирта в виде сернокислотного гудрона (нижний слой). После промывки органического слоя от остатков серной кислоты и высушивания безводным сульфатом натрия получался так называемый «сырой» алканбромид, выход которого определялся взвешиванием. Содержание чистого алканбромида в «сыром» алканбромиде определялось хроматографически. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Во всех опытах при увеличении избытка бромоводорода наблюдалось незначительное повышение выходов «сырых» алканбромидов, а содержание основных веществ (индивидуальных алканбромидов) практически не изменялось. На примере бромирования октанола-1 (оп.13-19) видно, что применение более чем 1,6-кратного избытка бромоводорода нецелесообразно. Поэтому дальнейшие синтезы алканбромидов проводились при молярном соотношении *спирт:бромоводород:серная кислота* = 1,0:1,6:1,0. «Сырые» алканбромиды после проведения чёткой ректификации представляли собой кондиционные вещества (99,0-99,5%-ной степени чистоты) и подвергались сульфированию сульфитом натрия.

Таблица. Влияние условий синтеза на качество первичных алканбромидов

№	Наименование	Молярные отношения	Выход	Содержание	Примечания
---	--------------	--------------------	-------	------------	------------

п/п	исходного спирта	реагентов в расчёте на 1 моль спирта		«сырого» алканбромида, % от стехиометрии	основного вещества в «сыром» алканбромиде, % масс.	
		Кислота бромоводородная	Кислота серная			
1	Бутанол-1	1,4	0,8	82,5	97,2	
2	-//-//-	1,6	1,0	95,0	95,2	
3	-//-//-	1,8	1,2	96,2	96,2	Цвет тёмный
4	Пентанол-1	1,4	0,8	81,6	96,3	
5	-//-//-	1,6	1,0	97,1	98,2	
6	-//-//-	1,8	1,2	98,2	98,5	Цвет тёмный
7	Гексанол-1	1,4	0,8	80,3	96,2	
8	-//-//-	1,6	1,0	94,2	96,1	
9	-//-//-	1,8	1,2	95,3	98,2	Цвет тёмный
10	Гептанол -1	1,4	0,8	83,2	96,1	
11	-//-//-	1,6	1,0	95,2	98,0	
12	-//-//-	1,8	1,2	98,1	98,2	Цвет тёмный
13	Октанол-1	1,0	0,4	70,2	99,1	
14	-//-//-	1,2	0,6	80,5	97,1	
15	-//-//-	1,4	0,8	84,2	94,1	
16	-//-//-	1,6	1,0	96,1	98,0	
17	-//-//-	1,8	1,2	95,2	98,2	Цвет тёмный
18	-//-//-	2,0	1,8	96,1	98,2	-//-//-
19	-//-//-	2,2	2,0	96,0	98,1	Включения сгустков

2. Замещение атома брома в алканбромидах на сульфонатную группу путём сульфирования сульфитом натрия

Результаты экспериментальных проверок различных способов сульфирования показали, что наиболее приемлемый метод заключается в проведении процесса сульфирования 20-24%-ным водным раствором сульфита натрия при 1,05-1,25-кратном молярном избытке исходного алканбромида. При этом температура процесса должна составлять 118-142°C при избыточном давлении 2,0-4,5ати. Установлено, что продолжительность сульфирования очень сильно зависит от длины углеводородного радикала в алифатической цепи алканбромида. Это обусловлено положительным индукционным эффектом алкильного радикала, в результате чего реакционная способность алканбромидов при увеличении длины углеводородного радикала падает. Поэтому продолжительность сульфирования возрастает от 3-х часов для 1-бромбутана до 18-ти часов для 1-бромоктана.

После сульфирования реакционная смесь, помимо основного продукта – алкансульфоната натрия, содержала также реакционный бромид натрия и невступившие в реакцию алканбромид и сульфит натрия.

3. Очистка алкансульфонатов натрия

В результате проведённых экспериментов был разработан следующий метод выделения и очистки алкансульфонатов. После создания слабощелочной среды (рН=8,0-8,5) невступивший в реакцию избыточный алканбромид экстрагировался петролейным эфиром (фр.40-70°C). Проэкстрагированный продукт обрабатывался 5-6-кратным избытком концентрированной соляной кислоты. После охлаждения до – (4÷5)°C выпадал осадок хлорида натрия, который отфильтровывался и отбрасывался.

Фильтрат пропускать через катионит КУ-2-8 с целью полного перевода сульфонатов натрия в Н-форму и затем концентрировался на роторном испарителе под вакуумом. При этом вместе с парами воды отгонялись избыточный хлороводород и реакционный бромоводород. Кубовый остаток, представляющий собой алкансульфоокислоты с примесью хлоро- и бромоводорода, после нейтрализации гидроксидом натрия подвергался кристаллизации из водного раствора ацетона, содержащего от 10 до 50% воды. Полученные таким образом индивидуальные алкансульфонаты C₄-C₈ идентифицировались и представляли собой хроматографически чистые вещества. Примеси хлоридов и бромидов натрия, остаточных алканбромидов и другие примеси не были обнаружены.

Заключение

Разработан трёхстадийный метод получения алкансульфонатов C₄-C₈ – анионных реагентов для ВЭЖХ. Определены оптимальные условия синтеза гомологического ряда высокочистых алканбромидов. Установлены параметры и условия процесса сульфирования алканбромидов, обеспечивающие высокие выходы алкансульфонатов. Разработан эффективный метод их выделения и очистки, позволивший получить хроматографически чистые вещества. На опытной установке научно-исследовательской лаборатории химической технологии кафедры физической, коллоидной и органической химии Белгородского государственного университета (БелГУ) освоен выпуск указанных анионных реагентов, которые по качеству превосходят зарубежные аналоги и успешно применяются при анализе витаминов, лекарственных веществ, гормонов и физиологически активных веществ.

Список литературы

- 1.Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография // М.: 1996г.
- 2.Перистый В.А. Способ получения алкансульфоокислот // АС СССР №362010; заявл. 06.XI.1970; опубл.13.XII.1972. Бюл.№2 за 1973г.
- 3.Буштаб З.И., Перистый В.А. Метод синтеза высших α-олефинов // Вестник Харьковского политехнического института. – 1971. – Вып.4, №60. – С.47-50.
- 4.Перистый В.А. Синтез, исследование свойств и разработка основ технологии получения олефинсульфонатов //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Харьков, 1975. – 24с.
- 5.Ковалёв В.М., Гасюк Л.В. Получение первичных алкансульфонатов натрия сульфированием α-олефинов бисульфитом натрия // Вестник Харьковского политехнического института. – 1973. – Вып.1, – №83. – С.54-56.
- 6.Гауптман З., Грефе Ю., Реман Х. Органическая химия / Пер. с нем. Под ред. В.М.Потапова. – М.: Химия, 1979. – 470с.
- 7.Абрамзон А.А., Бочаров В.В. Поверхностно-активные вещества: Справочник. – Л.: Химия, 1979. – 280с.
- 8.Джильберт Э. Сульфирование органических соединений // М.: Химия, 1969г.
- 9.Перистый В.А. Разработка основ химической технологии получения высокочистых алкансульфонатов – анионных ионпарных реагентов для сорбционной хроматографии // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Белгород: Издательство БелГУ, 2004. – С.140-145.