



Национальный
исследовательский
**Томский
Государственный
университет**



**ЛАБОРАТОРИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Химический
факультет

ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛАНТОИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Татаренко Ольга, 5 курс

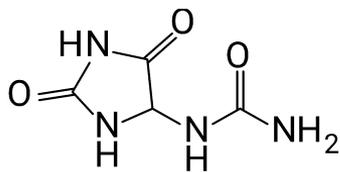
Научные руководители: профессор, д.х.н. Бакибаев А.А.

доцент, к.х.н. Мальков В.С.

аспирант, м.н.с. Тугульдурова В.П.

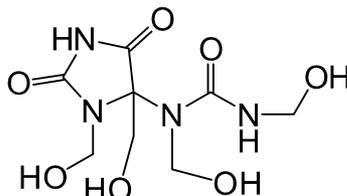
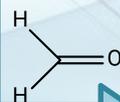
Томск 2017 г.

Актуальность



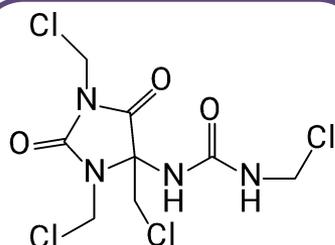
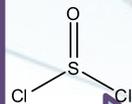
Аллантоин

- Косметология
- Медицина
- Сельское хозяйство



Диазолидинилмочевин

- а
- Косметология
- Медицина



Хлорметильное производное аллантаина

1-(хлорметил)-3-(1,3,4-трис(хлорметил)-2,5-диоксоимидазолидин-4-ил)мочевина

- [1] Doi, T. Kajimura K. , Taguchi S., The different decomposition properties of diazolidinyl urea in cosmetics and patch test materials // Contact Dermatitis. 2011.Vol .65. P. 81-91.
[2] Liebert, M. A. Final Report on the Safety Assessment of Diazolidinyl Urea // International Journal of Toxicology . 1990. Vol. 9(2). P. 229-245.
[3] Thornfeldt , C. Cosmeceuticals containing herbs: fact, fiction, and future // Dermatol Surg. 2005. Vol. 31. P. 873-880.
[4] Патент РФ 2178290, опубл. 2002.
[5] Патент Германия 4137544, опубл. 1993.

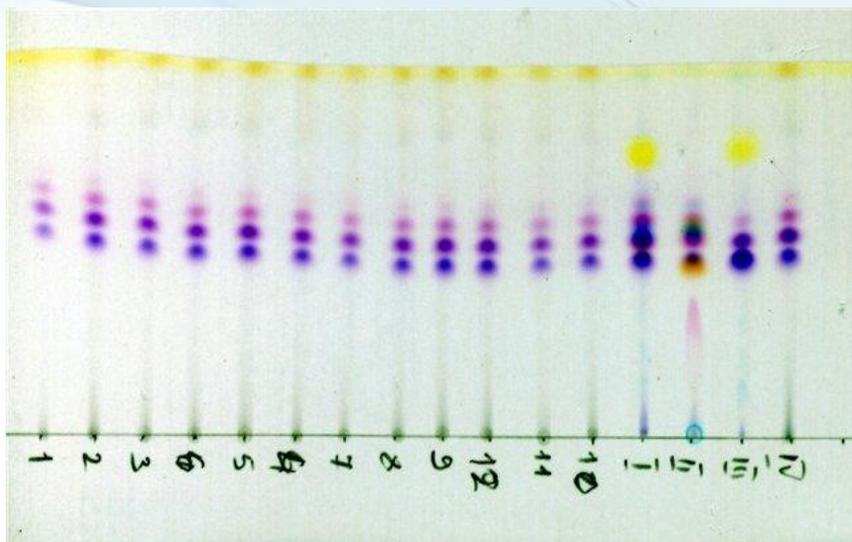
Достоинства и недостатки метода ТСХ

Достоинства

1. Экспрессность
2. Доступность
3. Дешёвое оборудование
4. Наглядность и информативность

Недостатки

1. Трудоемкость
2. Использование токсичных растворителей



Цель и задачи

Цель – разработка метода контроля синтеза хлорметильных производных аллантаина путем детектирования диазолидинилмочевины методом тонкослойной хроматографии.

Задачи:

- Анализ литературных данных в области ТСХ для гетероциклических азотсодержащих соединений
- Подбор детектирующего агента
- Подбор элюирующей системы
- Подбор условий хроматографирования



Методики ТСХ для гетероциклических соединений

Методика ТСХ бикарэта

Элюирующая система: ацетон – хлороформ (1:2)

Проявитель: 10% раствор ФМК



Методика ТСХ аллантаина

Элюирующая система: ледяная уксусная кислота – вода – бутанол (15:25:60)

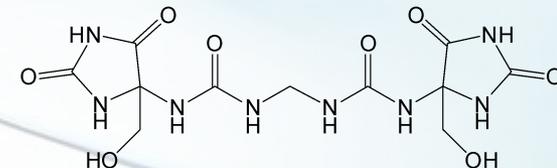
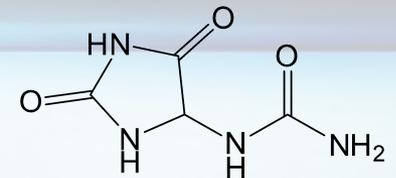
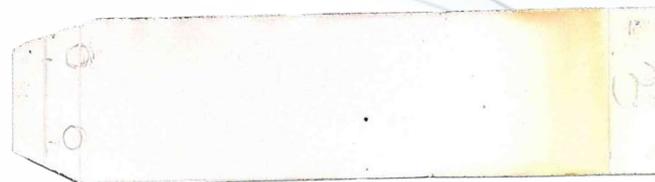
Проявитель: Реактив Эрлиха



Методика ТСХ имидазолидинилмочевины

Элюирующая система: хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода (5:3:1:1)

Проявитель: Раствор нингидрина



[7] British Pharmacopoeia (BP), 2013.

[8] Казанцева, О.Н. Химико-фармацевтическое и фармакокинетическое исследование нового биологически активного психотропного вещества 2,4,6,8-тетраэтил-2,4,6,8 – тетраазобицикло[3,3,0]октандиона-3,7/ бикарэта/: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. фарм. наук: 15.00.02/ Казанцева Ольга Николаевна.- Уфа, 1992. – С. 7.

[9] RYDER D. S. , The thin layer chromatographic detection and determination of an imidazolidinyl urea β preservaue // J. Soc. Cosmet. Chem. 1974. Vol. 25. P. 535–544.

Универсальные проявители для ТСХ

Раствор 2,4-динитрофенилгидразина
в HCl 2M



1% раствор FeCl₃



Раствор K₂Cr₂O₇ в конц. H₂SO₄



Реактив Несслера

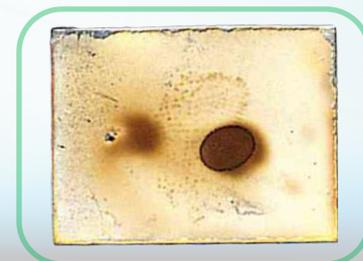
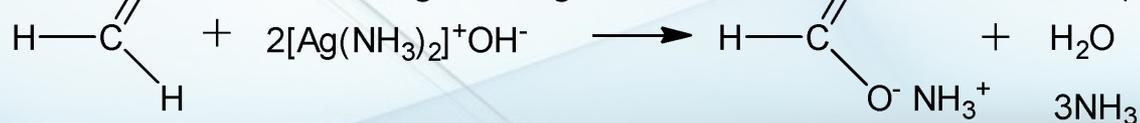


Подбор специфического проявителя

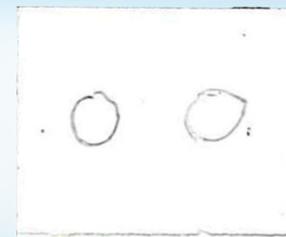
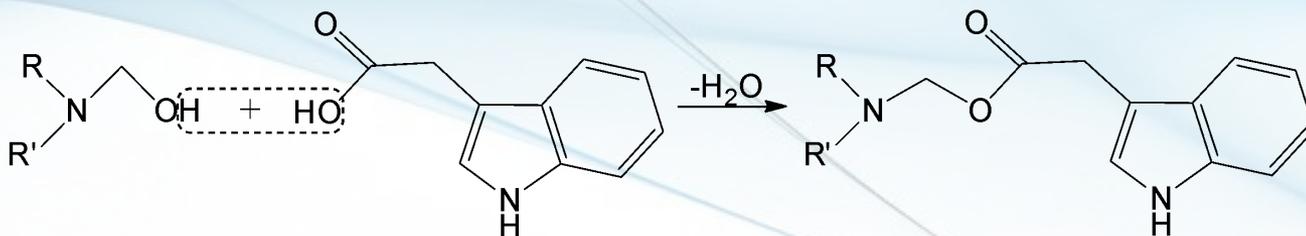
Реакция на пластине:

Результат:

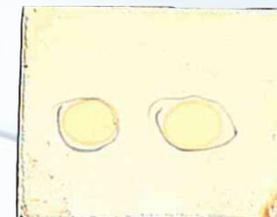
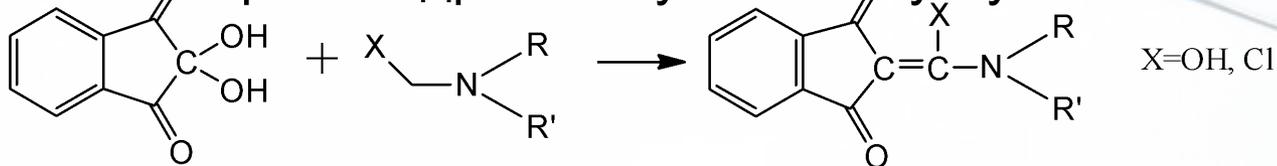
1. Раствор AgNO_3 в NH_3 (Реактив Толленса) $\text{Ag} \downarrow$



2. Раствор β -индолилуксусной кислоты в HCl (УФ 366 нм)



3. Раствор нингидрина в бутаноле и уксусной кислоте



Проверка выбранных методик

Методика ТСХ бикарэта

Элюирующая система: ацетон – хлороформ (1:2)

Проявитель : 10% раствор ФМК



Реактив Толленса



Методика ТСХ аллантаина

Элюирующая система: ледяная уксусная кислота – вода – бутанол (15:25:60)

Проявитель : Реактив Эрлиха



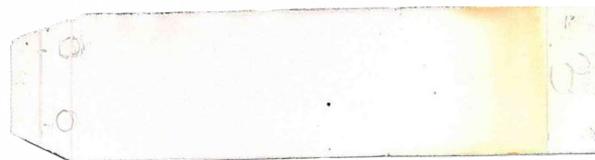
Реактив Толленса



Методика ТСХ имидазолидинилмочевины

Элюирующая система: хлороформ – метанол – уксусная кислота – вода (5:3:1:1)

Проявитель : Раствор нингидрина



Реактив Толленса



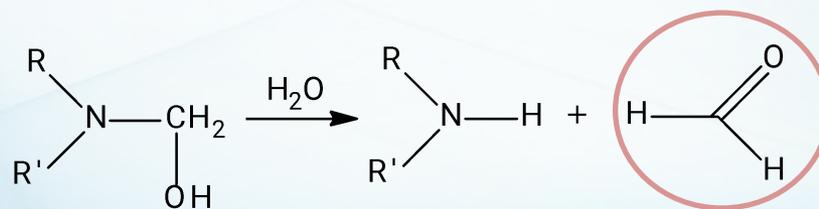
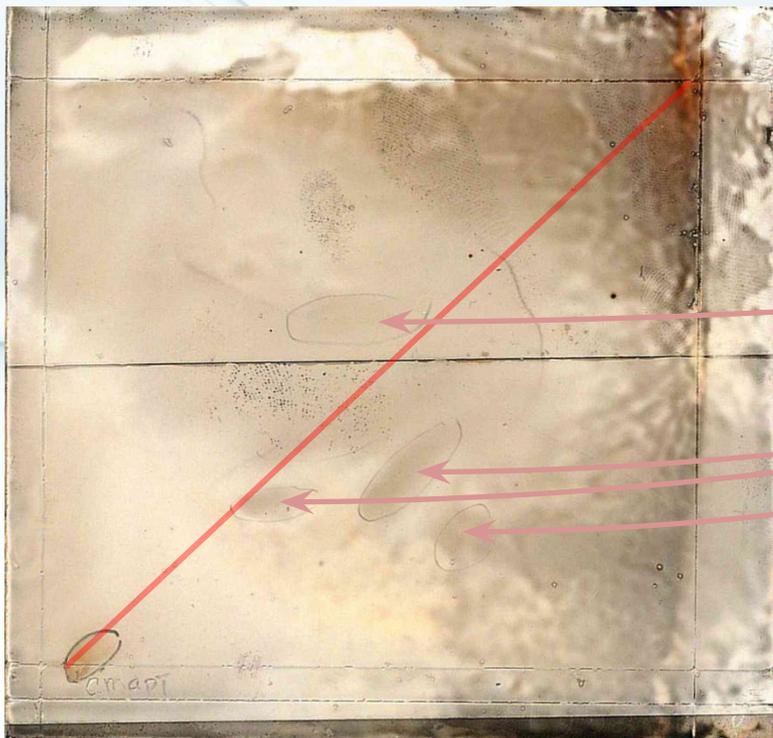
[7] British Pharmacopoeia (BP), 2013.

[8] Казанцева, О.Н. Химико-фармацевтическое и фармакокинетическое исследование нового биологически активного психотропного вещества 2,4,6,8-тетразил-2,4,6,8 – тетраазобизцикло/3,3,0/октандиона-3,7/ бикарэта/: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. фарм. наук: 15.00.,2/ Казанцева Ольга Николаевна.- Уфа, 1992. – С. 7.

[9] RYDER, D. S. The thin layer chromatographic detection and determination of an imidazolidinyl urea β preservative // J. Soc. Cosmet. Chem. 1974. Vol. 25. P. 535–544.

Двумерная хроматография

Элюирующая система: бутанол – вода – ледяная уксусная кислота (15:25:60)
Проявитель : Реактив Толленса



Подбор элюента

| | |
|--|----------------------------|
| Элюирующая система | Увеличение полярности ↓ |
| Гексан–этилацетат | |
| Гексан–ацетонитрил | |
| Хлористый метилен– уксусная кислота | |
| ТГФ–ДМФА | |
| Ацетонитрил–метанол | |
| Ацетон–метанол | |
| Этилацетат–уксусная кислота | |
| ДМСО–ацетон | |
| ИПС–уксусная кислота–вода | |
| Метанол–уксусная кислота | |

Выбранные элюирующие системы



Ацетон-метанол-ЛУК



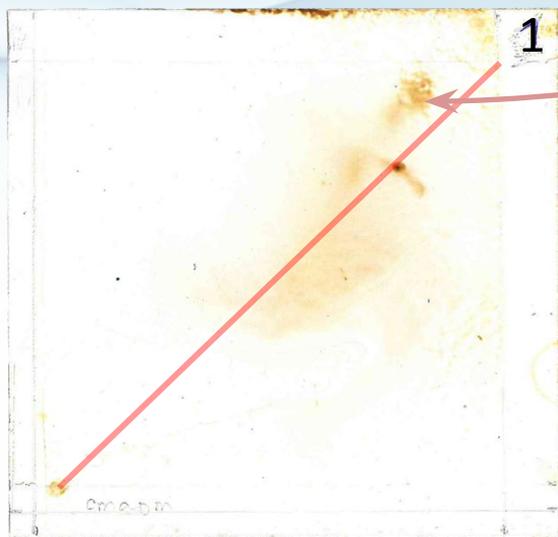
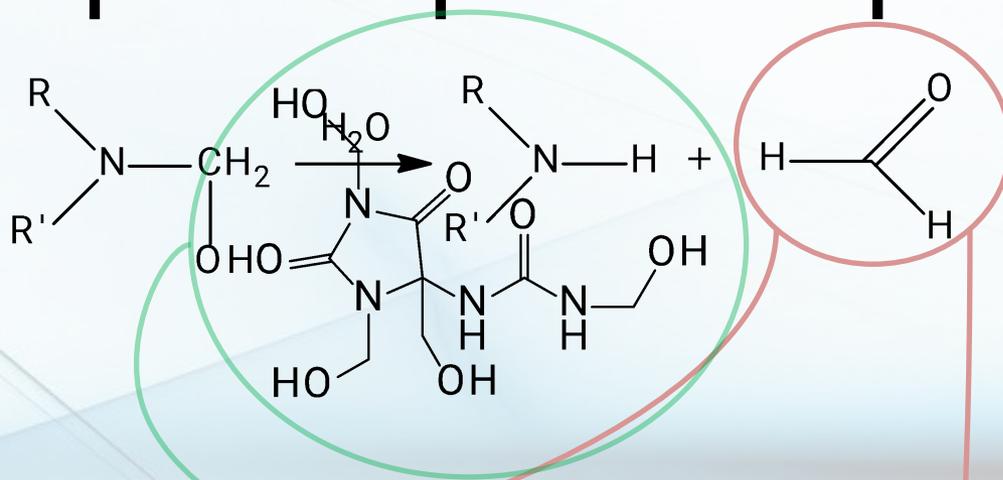
Ацетонитрил-метанол-ЛУК



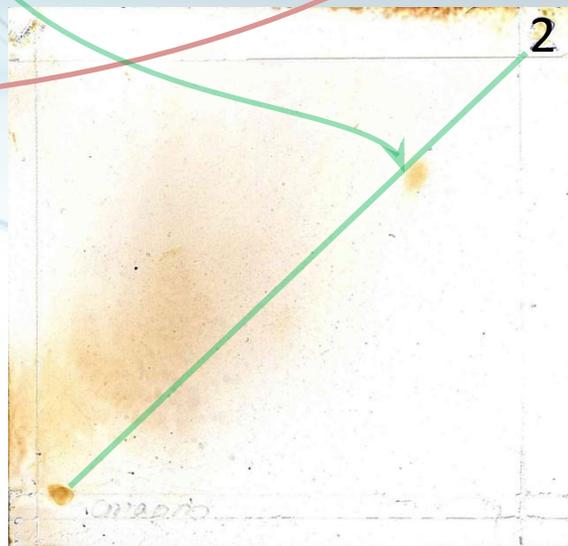
ТГФ-ДМФА-ЛУК

Проявитель: реактив
Толленса

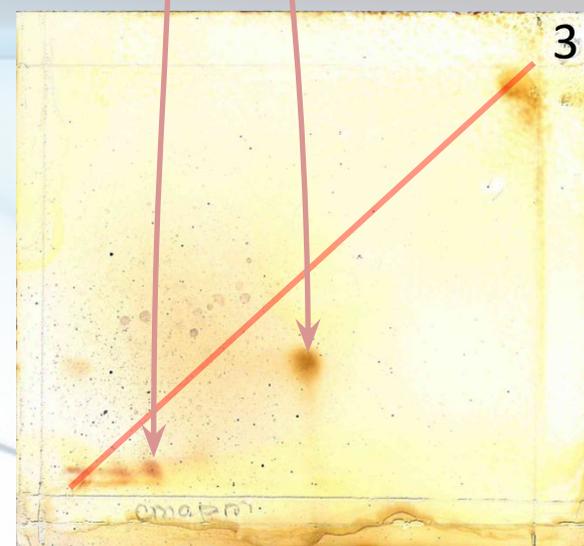
Двумерная хроматография



Ацетон-метанол-ЛУК(7:2:0,5)



Ацетонитрил-метанол-ЛУК(7:2:0,5)



ТФ-ДМФА-ЛУК(7:2:0,5)

Выводы

1. Проведен анализ литературных данных о применении ТСХ;
2. Подобрана хроматографическая система для анализа диазолидинилмочевины – ацетонитрил-метанол-ЛУК ;
3. Подобран проявитель – реактив Толленса.
4. Обнаружен факт гидролиза диазолидинилмочевины на кислом силикагеле при использовании некоторых элюентов.

A rack of test tubes in various colors (pink, yellow, blue) is shown. The text "Спасибо за внимание!" is overlaid in the center.

**Спасибо за
внимание!**