

4859217

На правах рукописи

- Г.Б.М.

Боркина Галина Глебовна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО
ОКИСЛЕНИЯ N-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1 0 НОЯ 2011

Томск 2011

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического синтеза ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Перкель Александр Львович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ефремов Александр Алексеевич
кандидат химических наук
Шелеметьева Ольга Владимировна


Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт химии нефти СО РАН
(г. Томск)

Защита состоится «4» сентября 2011 г. в 14 час 30 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан «27» октября 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
кандидат химических наук, доцент

 Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Процессы жидкофазного окисления предельных углеводородов и их кислородных производных молекулярным кислородом до карбоновых кислот или других продуктов органического синтеза, протекающие по радикально-цепному механизму, приводят, как правило, к многокомпонентным смесям кислородсодержащих соединений. Изучение каналов образования и превращения продуктов в таких процессах, их механизмов, а также кинетики накопления индивидуальных соединений тормозится отсутствием в большинстве случаев надёжных методов их количественного определения особенно на ранних стадиях химического превращения, характеризующихся повышенным содержанием пероксидных соединений. В этом случае аналитическое определение индивидуальных компонентов методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) или функционального анализа представляет собой сложную задачу. Во-первых, из-за относительно низкого (по сравнению с гидропероксидами) содержания пероксидных продуктов окисления, а во-вторых, из-за мешающего влияния пероксидных и других лабильных продуктов на результаты определения. Известно, что пероксидные и другие неустойчивые продукты окисления способны в условиях аналитических определений распадаться с образованием дополнительных количеств содержащихся в пробах соединений и, тем самым искажать результаты анализа.

Недавно обнаружено направление окислительных превращений карбоновых кислот, приводящее к образованию новых для реакций их окисления продуктов – пероксида водорода, α,β -ненасыщенных кислот, α,β -эпоксикислот. Возможность трансформации этих соединений в среде карбоновой кислоты, а также присутствие в реакционной среде менее устойчивых, чем алкилгидропероксиды, гидропероксикислот потребовало разработки новых подходов и внесения существенных корректив в алгоритмы анализа продуктов окисления карбоновых кислот, как на стадии подготовки проб, так и в ходе выполнения аналитического определения.

Цель исследования. Разработать новые и модифицировать известные алгоритмы фотометрических и газохроматографических методов для количественного определения пероксидных и пероксидных продуктов жидкофазного окисления *n*-бутановой кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние карбоновых кислот на разложение H_2O_2 каталазой, изучить кинетику взаимодействия бутановой кислоты с H_2O_2 ;
- разработать алгоритмы фотометрического и газохроматографического методов количественного определения H_2O_2 , органических гидропероксидов и пероксикислот в среде окисленной бутановой кислоты;

- изучить особенности взаимодействия α,β -ненасыщенных карбоновых кислот с метилирующим реагентом (дiazометаном);
- разработать алгоритмы методов трансформации двойной связи, позволяющих количественно определять методом ГЖХ α,β -ненасыщенные карбоновые кислоты;
- разработать алгоритмы ГЖХ и фотометрического методов определения кислородсодержащих продуктов окисления бутановой кислоты, позволяющих устранить мешающее влияние пероксидных соединений, присутствующих в реакционной среде.

Научная новизна:

- разработаны алгоритмы методов определения H_2O_2 , пероксикислот и органических гидропероксидов в продуктах окисления карбоновых кислот; при этом содержание H_2O_2 находили по разности двух фотометрических определений суммарной концентрации пероксидных соединений до и после обработки ферментом каталазой, а пероксикислоты определяли методом ГЖХ по выходу продуктов окисления дифенилсульфида - дифенилсульфоксида и дифенилсульфона. Найдены условия исключающие дезактивацию каталазы карбоновой кислотой;
- впервые показано, что при обработке α,β -ненасыщенных карбоновых кислот diaзометаном с целью получения метиловых эфиров для ГЖХ определения протекают мешающие реакции, связанные с образованием пиразолиновых производных; предложены алгоритмы методов определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот методом ГЖХ в виде метиловых эфиров их дибром- или морфолиновых производных;
- на примере бутановой кислоты обоснованы алгоритмы газохроматографического и фотометрического методов определения кислородсодержащих продуктов окисления бутановой кислоты в условиях, устраняющих мешающее влияние пероксидных и других лабильных соединений.

Практическая ценность. Разработанные методики раздельного определения пероксидных соединений, α,β -ненасыщенных карбоновых кислот, а также алгоритмы по устранению искажающего влияния пероксидных и других лабильных соединений на результаты определения продуктов окисления карбоновых кислот используются при изучении механизмов окисления *n*-карбоновых кислот и их сложных эфиров, а также реакционной способности CН-связей этих соединений с пероксильными радикалами. Они могут быть использованы при определении продуктов окисления других органических веществ, а также органических синтезов связанных с образованием и (или) расходом указанных соединений.

Защищаемые положения:

- алгоритмы фотометрического и ГЖХ методов определения H_2O_2 , пероксикислот и органических гидропероксидов в продуктах окисления

- карбоновых кислот;
- алгоритмы ГЖХ методов определения α, β -ненасыщенных карбоновых кислот в виде метиловых эфиров их дибром- или морфолиновых производных;
- алгоритмы ГЖХ и фотометрического методов определения кислородсодержащих продуктов окисления бутановой кислоты, устраняющие мешающее влияние пероксидных и других лабильных соединений.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на International Congress on Analytical Sciences «ICAS 2006» (Moscow, 2006), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), Международной конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых» (Санкт-Петербург, 2006), Всерос. научн. конф. «Химическая кинетика окислительных процессов» и XII Всерос. научн. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды-2009», (Уфа, 2009), X Международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии новые продукты» (Кемерово, 2007), Российской научно-практической конференции «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии» (Барнаул, 2008) и на научно-практических конференциях Кузбасского государственного технического университета.

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликованы 5 статей и тезисы 7 докладов на конференциях, в том числе 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырёх разделов, содержащих описание методов эксперимента, результаты и их обсуждение, заключения и списка литературы. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста, включая библиографию из 140 наименований, содержит 20 таблиц и 17 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор содержит сведения, касающиеся методов определения продуктов окисления органических веществ и механизмов окисления n -карбоновых кислот. В частности, при окислении бутановой кислоты можно ожидать образования как пероксидных (2- и 4-гидропероксибутановые кислоты, H_2O_2 , 1-пропилгидропероксид, пероксибутановая кислота), так и непероксидных продуктов (2- и 4-гидроксибутановые кислоты, 2-оксобутановая кислота, 2,3-эпоксидбутановая кислота, 2-бутеновая кислота, 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота, 1-пропанол и γ -бутиролактон).

2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В разделе приводятся данные по методам получения и (или) очистки основных и вспомогательных веществ, описание методов эксперимента и некоторые методики определения продуктов окисления. Окисление исследуемых соединений проводили молекулярным кислородом в кинетической области на манометрической установке. В качестве инициатора использовали пероксид кумила.

Содержание активного кислорода (пероксидных соединений) определяли фотометрическим методом, основанном на обработке пробы реагентом, содержащим ионы Fe^{2+} и N,N-диметил-*n*-фенилендиамин. Относительное стандартное отклонение (s_r) равно 0.04-0.07 ($n=8$, $P=0.95$).

Идентификацию и количественное определение кислородсодержащих непероксидных соединений осуществляли преимущественно методами ГЖХ. Использовали насадочные колонки из нержавеющей стали с насадками: 5% силиконового каучука XE-60 на хроматоне N-супер (0.2-0.3 мм); 5% силикона SP-2100 на хроматоне N-AW-супер (0.2-0.3 мм); 15% силиконового каучука Carbowax-6000 на хроматоне N-AW-DMCS (0.250-0.315 мм); 20% диэтиленгликольсукцината на хроматоне N-AW-HMDS (0.250-0.315 мм); 5% силикона OV-17 на хроматоне N-супер (0.2-0.3 мм); 5% силиконового каучука SE-30 на хроматоне N-AW (0.2-0.3 мм). Идентификацию продуктов окисления осуществляли на основании совпадения времени удерживания идентифицируемых и известных (или полученных встречным синтезом) компонентов пробы (метод добавок) на колонках различной полярности. При идентификации гидроксил- и карбонилсодержащих продуктов окисления использовали реакцию ГЖХ (доколоничные реакции). Искажающее влияние пероксидных соединений устраняли либо восстановлением пероксидных соединений трифенилфосфином, либо проведением анализа в условиях, когда пероксидные соединения устойчивы и определению не мешают.

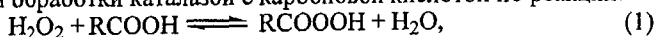
Проверку правильности аналитических определений проводили методом «введено-найдено». Искомые параметры кинетических уравнений рассчитывали с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов в среде Delphi 5.5. Систему дифференциальных уравнений решали методом Рунге-Кутты четвёртого порядка.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРОКСИКИСЛОТ И ГИДРОПЕРОКСИДОВ В СРЕДЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В составе продуктов окисления алифатических карбоновых кислот можно ожидать наличие трех типов пероксидных соединений: H_2O_2 , пероксикислот и органических гидропероксидов. Расчет их концентраций в реакционной смеси осуществляли по результатам трёх аналитических определений содержания пероксидных соединений. Первого - суммарной

концентрации пероксидных соединений в пробе, второго – остатка пероксидов после селективного разложения H_2O_2 катализой и третьего – содержания пероксикислот.

Установлено, что особенностью второго определения содержания пероксидных соединений в окисленных кислотах является наличие двух мешающих факторов. Первый – это взаимодействие H_2O_2 в условиях хранения проб и обработки катализой с карбоновой кислотой по реакции:



а второй – дезактивация каталазы карбоновой кислотой.

Действительно, результаты определения H_2O_2 в водных растворах по известной методике (табл. 1) показали, что при использовании для обработки концентрации раствора каталазы $C_{\text{кат}}=2.0 \times 10^{-6}$ М полнота разложения H_2O_2 достигается за 10 минут. В этих же условиях в бутановой кислоте разложение пероксида водорода не превышает 10 % (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения H_2O_2 в воде и в бутановой кислоте методом, основанным на селективном разложении H_2O_2 катализой ($n=8$, $P=0.95$)

Растворитель	Введено $C \times 10^3$, М	Концентрация каталазы $\times 10^6$, М	Время обработки ферментом, мин	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^3$, М	s_r
вода	7.66 ± 0.06	2	10	7.63 ± 0.13	0.02
	7.66 ± 0.06	5	10	7.67 ± 0.13	0.02
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	19.30 ± 0.16	5	15	1.74 ± 0.10	0.07
	19.30 ± 0.16	5	5+10*	1.62 ± 0.08	0.06

Примечание. *через 5 минут после начала обработки ферментом в пробу добавлен хлорбензол.

Установлено, что разбавление бутановой кислоты инертными растворителями (гептаном, хлорбензолом) повышает активность фермента. Изучение влияния добавок хлорбензола и н-гептана на кинетику разложения пероксида водорода в виде раствора в бутановой кислоте (рис. 1) показало, что разбавление реакционной среды гептаном и особенно хлорбензолом приводит к значительному ускорению распада H_2O_2 .

Рассмотрение хода кинетической кривой разложения пероксида водорода катализой в присутствии хлорбензола (рис. 1) показало, что основная часть H_2O_2 разлагается уже за 10 минут, а затем наблюдается медленное уменьшение содержания пероксидных соединений по кинетическому закону псевдопервого порядка. Необычный вид кривой связан с наличием в реакционной среде, помимо H_2O_2 , пероксикислоты, медленно диссоциирующей по реакции обратной (1) на пероксид водорода и карбоновую кислоту.

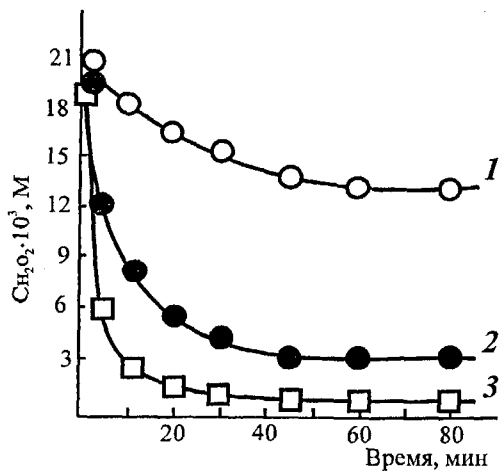


Рис. 1. Устранение дезактивирующего влияния бутановой кислоты на разложение H_2O_2 5.0×10^{-6} М водным раствором каталазы: (1) без добавки инертного растворителя, (2) с добавками н-гептана и (3) хлорбензола.

Для оценки погрешностей, вносимых в определение H_2O_2 реакцией (1), изучена кинетика накопления пероксикислоты при добавлении пероксида водорода в бутановую кислоту при 20°C (рис. 2).

Кинетика реакции (1) может быть описана уравнением:

$$\frac{d[\text{RCOOOH}]}{dt} = k_{+1}[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_{-1}[\text{RCOOOH}][\text{H}_2\text{O}], \quad (2)$$

где k_{+1} и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной стадий реакции (1), л/(моль·с), $[\text{RCOOH}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{RCOOOH}]$ – концентрации реагирующих веществ, М.

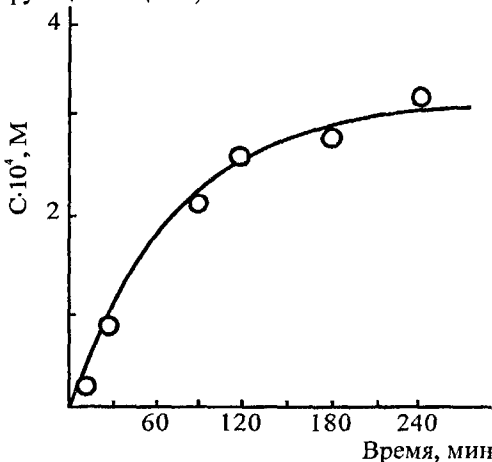


Рис. 2. Кинетическая кривая накопления пероксibuтановой кислоты в опыте взаимодействия 10.87 М бутановой кислоты с 0.01 М раствором пероксида водорода при 20°C .

При расчете принимали начальные концентрации реагентов равными: $[\text{RCOOOH}]_0 = 0.0$ М, $[\text{RCOOH}]_0 = 10.87$ М, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.01$ М, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.04$

М. Рассчитанные значения k_{+1} и k_{-1} составили $0.00507 \cdot 10^{-4}$ и $25.5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), откуда константа равновесия реакции (1) равна $1.99 \cdot 10^4$.

Предположение о характере мешающего влияния реакции (1) подтверждено данными опытов по введению в реакционную среду одновременно с ферментом серосодержащих соединений (дифенилсульфида или диметилсульфоксида); в этом случае уже за 15 минут пероксидные соединения разлагаются полностью и H_2O_2 определяется количественно (табл. 2).

Таблица 2

Устранение мешающего влияния реакции (1) и дезактивации фермента на результаты определения H_2O_2 в его растворах в карбоновых кислотах (время обработки ферментом 15 мин, инертный растворитель – хлорбензол, $n=8$, $P=0.95$)

Карбоновая кислота	Введено $c \times 10^3$, М	Серосодержащий реагент	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^3$, М	s_r
$CH_3(CH_2)_2COOH$	18.80±0.16	–	17.9±0.6	0.04
	17.10±0.14	$(C_6H_5)_2S$	17.0±0.4	0.03
	12.30±0.10		12.4±0.4	0.04
	19.70±0.16	$(CH_3)_2SO$	19.5±0.6	0.04
CH_3CH_2COOH	15.50±0.13		5.3±0.2	0.05
CH_3COOH	14.20±0.12		2.7±0.1	0.05

Бутановая кислота, по-видимому, необратимо дезактивирует фермент, поскольку добавление хлорбензола в реакционную среду через 5 минут после смешения раствора H_2O_2 в бутановой кислоте с ферментом практически не увеличивает степень разложения H_2O_2 катализой (табл. 1). Поэтому можно предположить, что увеличение скорости разложения H_2O_2 в присутствии хлорбензола и гептана связано с экстракцией кислоты этими растворителями из водной фазы, в которой и происходит разложение. В пользу такого предположения свидетельствуют данные определения H_2O_2 в растворах пропановой и уксусной кислот.

Из табл. 2 видно, что количество определяемого пероксида водорода уменьшается в ряду бутановая > пропановая > уксусная кислоты. Такой порядок соответствует увеличению растворимости этих кислот в воде.

Установлено, что одновременная обработка проб дифенилсульфидом и катализатором позволяет по уменьшению содержания пероксидных соединений определить суммарное содержание пероксикислоты и H_2O_2 , а по выходу дифенилсульфоксида и дифенилсульфона – концентрацию пероксикислоты, а затем и H_2O_2 .

4. ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты являются промежуточными продуктами в процессах жидкофазного окисления насыщенных органических соединений молекулярным кислородом и при этом входят в состав многокомпонентных смесей. Это обстоятельство практически безальтернативно требует применения для определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот и их насыщенных аналогов в составе продуктов окисления органических веществ методов ГЖХ, причём предпочтительно в виде сложных эфиров.

Несмотря на обилие методов и реагентов для превращения карбоновых кислот в сложные эфиры, вероятно только применение диазоалканов позволяет избежать реакций переэтерификации и переацилирования, которые крайне нежелательны при определении карбоновых кислот в составе окисленных органических веществ. Впервые установлено, что при обработке ряда α,β -ненасыщенных кислот (*транс*-2-гексеновой, *транс*-3-фенилпропеновой, *цис*-бутендиовой) эфирным раствором диазометана (по методике известной для насыщенных кислот) выход соответствующих метиловых эфиров непредвиденно снижается при увеличении времени обработки кислоты избытком реагента (рис.3). Эту специфическую особенность α,β -ненасыщенных карбоновых кислот необходимо было учесть при разработке методов их количественного определения.



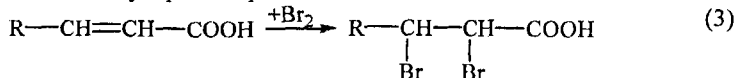
Рис. 3. Зависимость выхода метиловых эфиров α,β -ненасыщенных карбоновых кислот от времени обработки диазометаном: 1 - *транс*-2-гексеновая кислота; 2, 4 - *транс*-3-фенилпропеновая кислота; 3 - *цис*-бутендиовая кислота; 5 - *транс*-3-фенилпропеновая кислота + 4-фенилпиразолин-3-карбоновая кислота. Обработка газообразным диазометаном (1, 2) и эфирным раствором диазометана (3, 4, 5).

Показано, что наряду с целевой реакцией, приводящей к метиловому эфиру соответствующей непредельной кислоты, происходит взаимодействие избытка диазометана с двойной связью с образованием производных пиразолина.

Поставленная задача количественного определения методом ГЖХ α,β -ненасыщенных кислот в виде их метиловых эфиров может быть реализована либо при проведении реакции diaзометана с указанными выше кислотами в условиях, когда превращения приводящие к побочным продуктам мало значимы; либо при определении α,β -ненасыщенных кислот в виде производных пиразолина; либо после предварительной трансформации двойной связи.

Метилирование протекает достаточно быстро. Поэтому логично было предположить, что погрешности, вносимые образованием пиразолиновых производных, можно уменьшить путём снижения времени обработки проб diaзометаном. При взаимодействии *транс*-3-фенилпропеновой, *транс*-2-гексеновой и *цис*-бутендиовой кислот с избытком эфирного раствора diaзометана выход метиловых эфиров максимален при минимальном времени реакции, но его концентрация всегда ниже концентрации взятой кислоты (рис.3). Снижение скорости уменьшения выходов метил-3-фенилпропеноата и метил-2-гексеноата через 3-4 минуты после начала реакции (рис.3) обусловлено более низкой скоростью взаимодействия эфиров α,β -ненасыщенных кислот с diaзометаном по сравнению со свободными кислотами. Увеличение времени обработки diaзометаном реакционной смеси, содержавшей *транс*-3-фенилпропеновую кислоту, приводит к практически полному расходованию её метилового эфира (рис.3). Хотя пиразолиновые производные могут быть количественно определены методом ГЖХ, даже учет их образования не позволяет количественно определять α,β -ненасыщенные кислоты. Как видно из рис.3 (кривая 5), суммарный выход метил-3-фенилпропеноата и его пиразолинового производного ниже исходной концентрации кислоты и снижается при увеличении времени обработки проб diaзометаном. Последнее обстоятельство обусловлено дальнейшим взаимодействием пиразолинового производного с diaзометаном.

Рассмотрение путей трансформации двойной связи, используемых при её определении методами функционального анализа, показывает, что для этой цели используются реакции как электрофильного, так и нуклеофильного присоединения. Среди первых наиболее известна реакция присоединения молекулярного брома:



Для ГЖХ определения непредельных кислот нами было впервые предложено использовать метиловые эфиры α,β -дибромкарбоновых кислот. Электроноакцепторная карбоксильная группа снижает реакционную способность двойных связей α,β -ненасыщенных кислот к реакциям электрофильного присоединения. Чтобы увеличить скорость реакции (3), бромирование проводили в более полярной водной среде и α,β -ненасыщенные кислоты перед бромированием переводили в натриевые соли. Дибромпро-

изводные пропеновой, 2-бутеновой и 2-гексеновой кислот определяли на колонке, содержащей 5 % силикона SP-2100 при 120 °С, 140 °С и 155 °С соответственно, в качестве внутреннего стандарта использовали декановую кислоту (рис.4).

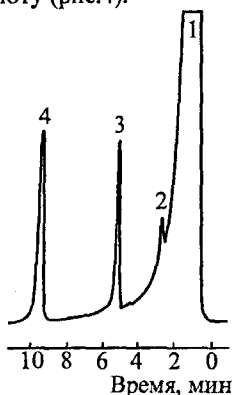


Рис. 4. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после бромирования и обработки, режим изотермический 140 °С: 1 – метилбутаноат; 3 – метил-2,3-дибром-бутаноат; 4 – внутренний стандарт (метилдеcanoат); 2 – неидентифицированное соединение.

Проверка правильности ГЖХ определения пропеновой, *транс*-2-бутеновой и *транс*-2-гексеновой кислот проведена методом «введено-найдено» в растворах известной концентрации (табл. 3).

Таблица 3

Правильность определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот методом бромирования ($n=8$, $P=0.95$)

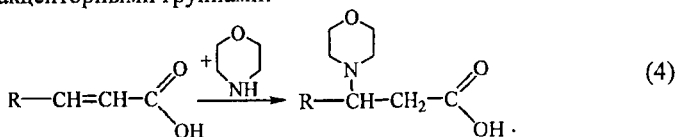
Непредельная кислота	Введено $c \times 10^3, M$	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^3, M$	s_r
пропеновая	1.302 ± 0.009	1.28 ± 0.05	0.05
	6.29 ± 0.03	6.3 ± 0.2	0.04
<i>транс</i> -2-бутеновая	1.012 ± 0.008	0.98 ± 0.04	0.05
	5.03 ± 0.03	4.93 ± 0.13	0.03
	10.24 ± 0.04	10.1 ± 0.2	0.03
<i>транс</i> -2-гексеновая	1.10 ± 0.01	1.07 ± 0.04	0.05
	5.32 ± 0.04	5.3 ± 0.2	0.04

Результаты определения (табл. 3) свидетельствуют о правильности метода.

Вместе с тем, трансформация двойных связей, основанная на реакции бромирования, имеет и существенный недостаток. Он связан с упомянутой выше дезактивацией двойных связей к электрофильной атаке под действием электроноакцепторных заместителей. И если для случая монокарбоновых α,β -ненасыщенных кислот проблему количественного бромирования удастся решить, то для дикарбоновых α,β -ненасыщенных кислот (*цис*- и *транс*-бутендиовых) её решить не удалось.

Естественно было предположить, что если электроноакцепторные карбоксильные заместители снижают скорость реакций электрофильного

присоединения по двойной связи, то они должны увеличивать скорость реакций нуклеофильного присоединения. Одна из таких реакций используется в морфолиновом методе определения двойных связей, сопряженных с электрооакцепторными группами:



Нами было впервые предложено использовать для ГЖХ определения непредельных кислот метиловые эфиры β -морфолилкарбоновых кислот. Предварительно необходимо было найти условия для количественного перевода α,β -ненасыщенных кислот в морфолиновые производные в процессе подготовки проб.

Известно, что на реакцию способность ненасыщенных соединений влияют как природа электрооакцепторного заместителя, так и наличие и строение алкильных заместителей у α - и β -углеродных атомов. Поскольку α,β -ненасыщенные кислоты существенно менее активны в реакции с морфолином, чем α,β -ненасыщенные сложные эфиры, был использован катализ уксусной кислотой. Изучение влияния времени обработки морфолином и концентрации уксусной кислоты на результаты определения *цис*-бутендиовой кислоты показало, что после достижения почти 100 %-го превращения выход морфолинового производного по непонятной причине существенно снижается. Это явление менее заметно для более низкой концентрации уксусной кислоты (табл. 4).

Таблица 4

Влияние времени обработки и концентрации уксусной кислоты на результаты определения *цис*-бутендиовой кислоты
(взято $(10.10 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ М, $n=8$, $P=0.95$)

Время обработки, мин	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$, М	Концентрация морфолинового производного $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^3$, М	s_r
15	3.6	10.2 ± 0.4	0.05
30		3.0 ± 0.2	0.06
60		1.4 ± 0.1	0.06
15	2.6	9.7 ± 0.3	0.04
30		5.1 ± 0.2	0.05
60		3.4 ± 0.2	0.06

Применение более низких, чем в табл.4 концентраций уксусной кислоты позволяет избежать уменьшения выхода морфолинового производного при увеличении времени обработки.

Из рис.5 видно, что время достижения полноты выхода морфолинового производного зависит как от природы непредельной кислоты, так и от её концентрации.

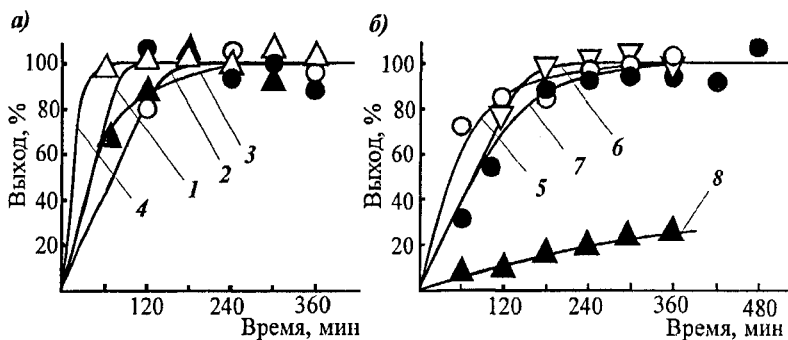


Рис. 5. Зависимость выхода морфолиновых производных карбоновых кислот от времени обработки α, β -ненасыщенных кислот морфолином:

а) 1, 2 – *транс*-бутендиовая кислота; 3, 4 – *транс*-2-бутеновая кислота; б) 5, 6 – *цис*-бутендиовая кислота; 7 – *транс*-2-гексеновая кислота; 8 – *транс*-3-фенилпропеновая кислота.

Введено 1.002×10^{-3} М (2, 3, 5), 1.002×10^{-4} М (1, 6, 7, 8), 1.003×10^{-2} М (4).

Реакционные способности *транс*-2-бутеновой и *цис*-бутендиовой кислот оказались близки (рис. 5) и выше, чем *транс*-2-гексеновой кислоты. Это обстоятельство свидетельствует о том, что реакционная способность α, β -ненасыщенных кислот определяется не только электронными, но и стерическими факторами. Очевидно, что определению α, β -ненасыщенных кислот должно предшествовать получение зависимостей выхода морфолинового производного от времени обработки морфолином типа представленных на рис. 5.

Для ГЖХ определения *транс*-2-бутеновой кислоты в виде морфолинового производного использовали насадку, содержащую 5 % силикона ХЕ-60 (режим изотермический 120 °С; внутренний стандарт – тетрадекановая кислота) (рис. 6), а *цис*-, и *транс*- бутендиовых кислот и *транс*-2-гексеновой кислоты – колонку 5 % силикона SP-2100 (режим изотермический 180 °С; внутренний стандарт- декандиовая и декановая кислоты соответственно).

Проверка правильности ГЖХ определения *транс*-2-бутеновой, *транс*-2-гексеновой, *цис*- и *транс*-бутендиовых кислот в виде морфолиновых производных проведена методом «введено-найдено» (табл. 5).

Данные табл. 3 и табл. 5 свидетельствуют о возможности определения предлагаемыми методами α, β -ненасыщенных кислот разнообразного строения. Морфолиновому методу следует отдавать предпочтение в тех

случаях, когда методы, основанные на бромировании, дают неудовлетворительные результаты.

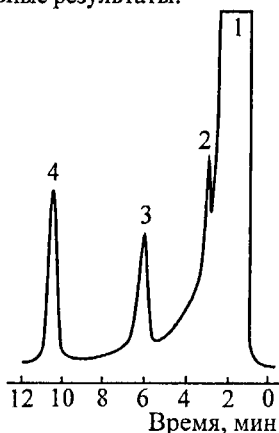


Рис. 6. Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после обработки морфолином и диазометаном, режим изотермический 120°C: 1 – метилбуаноат; 3 – метил-3-морфолилбуаноат; 4 – внутренний стандарт (метилтетрадеканоат); 2– неидентифицированное соединение.

Существенно, что предварительная трансформация непредельного соединения в дибром- или морфолиновое производное насыщенной кислоты позволяет уменьшить его летучесть и, следовательно, увеличить время его удерживания. Это позволяет существенно концентрировать анализируемый образец без потери представительности определяемого соединения и успешно разделять насыщенный и ненасыщенный компоненты с применением стандартной хроматографической колонки.

Таблица 5

Правильность определения α, β -ненасыщенных карбоновых кислот в виде метиловых эфиров β -морфолилкарбоновых кислот ($n=8, P=0.95$)

Непредельная кислота	Введено $c \times 10^3, M$	Найдено $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^3, M$	s_r
<i>транс</i> -2-бутеновая	1.011 \pm 0.008	0.99 \pm 0.03	0.04
	1.933 \pm 0.013	1.96 \pm 0.07	0.04
<i>цис</i> -бутендиовая	1.032 \pm 0.008	1.06 \pm 0.04	0.05
	1.984 \pm 0.013	1.97 \pm 0.08	0.05
<i>транс</i> -бутендиовая	0.103 \pm 0.001	0.101 \pm 0.004	0.05
	1.992 \pm 0.013	1.94 \pm 0.07	0.04
<i>транс</i> -2-гексеновая	0.101 \pm 0.001	0.102 \pm 0.004	0.05
	0.203 \pm 0.002	0.203 \pm 0.007	0.04

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ n -БУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Результаты определения пероксидных соединений и 2-бутеновой кислоты в продуктах инициированного пероксидом кумила окисления бута-

новой кислоты при 100 °С с помощью разработанных в разделах 3 и 4 методик приведены в табл. 6.

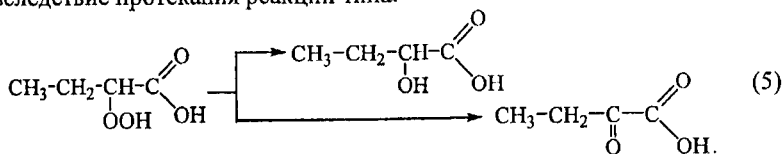
Таблица 6

Результаты определения продуктов окисления н-бутановой кислоты $(\bar{x} \pm \Delta x) \times 10^4$ М, (100 °С, 0.006 М пероксида кумила) (n=6, P=0.95).

Продукт	Время окисления, мин			
	120	s_r	360	s_r
органические пероксиды (суммарное содержание)	0.61±0.03	0.06*	1.58±0.05	0.04*
H ₂ O ₂	0.22±0.01	0.07*	0.21±0.01	0.07*
1-пропилгидропероксид + 1-пропанол	0.21±0.01	0.05	0.62±0.02	0.03
2-гидроперокси- + 2-гидроксibuтановая кислоты	0.75±0.04	0.05	1.93±0.08	0.04
	0.71±0.04**	0.05	1.85±0.08**	0.04
γ-бутиролактон (4-гидропероксибутановая кислота)	0.025±0.0016	0.06	0.085±0.004	0.05
2-бутеновая кислота	0.93±0.05	0.05	2.51±0.08	0.03
	0.93±0.05***	0.05	2.48±0.08***	0.03
2-оксобутановая кислота	0.17±0.01	0.07	0.79±0.04	0.05
2,3-эпоксибутановая кислота	0.31±0.02	0.05	0.42±0.02	0.05
2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота	0.15±0.01	0.06	0.92±0.04	0.04

Примечание. * n=8, P=0.95, ** в виде ацетата, *** в виде морфолиновых производных.

Помимо этих соединений в окисленной бутановой кислоте содержатся и другие кислородсодержащие соединения: гидроксил- и карбонил-производные. Эти же продукты могут образовываться не только в процессе жидкофазного окисления карбоновых кислот, но и в процессе хранения проб, подготовке к анализу и в ходе газохроматографического определения вследствие протекания реакций типа:



При этом превращения (5) протекают в неконтролируемых условиях и их практически невозможно учесть. Поэтому необходимо было прове-

рить применимость известных методов устранения мешающего влияния пероксидных соединений на результаты определения гидроксил- и карбонилсодержащих продуктов окисления бутановой кислоты. Наиболее целесообразным путём подготовки проб для определения указанных выше соединений является количественное восстановление гидропероксидных групп в гидроксильные селективным восстановителем, например, трифенилфосфином. После такой обработки гидроксикислоты определяются совместно с соответствующими гидропероксидкислотами.

2-Гидроксипропановая кислота определялась как после перевода в метиловый эфир методом ГЖХ на колонке содержащей 5 % силиконового каучука ХЕ-60 (использовалось программирование температуры; внутренний стандарт - декановая кислота), так и в виде метилового эфира её ацетата на колонке, содержащей 5 % силиконового каучука SE-30 (использовалось программирование температуры; внутренний стандарт – декандиовая кислота) (табл. 6). Особенностью определения 4-гидроксипропановой кислоты явилось то, что она быстро и количественно циклизуется в лактон. Поэтому она определялась в виде γ -бутиролактона методом ГЖХ на колонке, содержащей 5 % силикона SP-2100 (режим изотермический 105 °С; внутренний стандарт – метилдодеканат). При определении 2,3-эпоксипропановой кислоты (в виде метилового эфира на колонке, содержащей 15 % силиконового каучука Carbowax-6000, при 115 °С; внутренний стандарт – декановая кислота) процедуру восстановления гидропероксидов трифенилфосфином не использовали, так как фосфины взаимодействуют и с эпокси соединениями.

Было установлено, что в продуктах инициированного пероксидом кумила окисления бутановой кислоты при 100 °С основным карбонилсодержащим соединением является 2-оксипропановая кислота. Для её определения использовали известный фотометрический метод, основанный на образовании 2,4-динитрофенилгидразона. Применение в качестве катализатора монохлоруксусной, а не соляной кислоты (как в известном методе), позволило избежать мешающего влияния реакции (5).

Процедуре определения 1-пропанола в окисленной бутановой кислоте методом ГЖХ предшествовал его перевод в пропилпропанат обработкой пробы уксусным ангидридом и пиридином. Определение проводили на колонке, содержащей 20 % диэтиленгликольсукцината (при 120 °С; внутренний стандарт – метилдеканат).

Таким образом, специфические особенности продуктов окисления карбоновых кислот (низкие концентрации, наличие мешающих функциональных групп и соединений) потребовали разработки новых и модификации известных аналитических методик: раздельного определения пероксида водорода, органических гидропероксидов и пероксидкислот в продуктах окисления карбоновых кислот; определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот, гидроксил- и карбонилсодержащих соединений. С помощью

разработанных алгоритмов мешающее влияние нежелательных реакций и продуктов удалось устранить уже на стадии подготовки проб для ГЖХ или фотометрического определения. Определение пероксикислот по продуктам окисления дифенилсульфида, а α,β -ненасыщенных карбоновых кислот в виде морфолиновых или дибромпроизводных позволило существенно сконцентрировать пробы без потери представительности, увеличив, тем самым, чувствительность и точность методик. Этому же благоприятствовало применение фотометрического метода, основанного на реакции с ионами Fe^{2+} и N,N-диметил-*n*-фенилендиамином (вместо йодометрии) в процессе раздельного определения пероксида водорода, органических пероксидов и пероксикислот. На основании приведенных в табл.6 данных по составу продуктов окисления бутановой кислоты можно получить информацию о направленности процессов жидкофазного окисления карбоновых кислот и, в частности, реакционной способности ближайших к функциональной группе СН-связей.

Автор выражает признательность к.х.н. Непомнящих Ю. В. за помощь при идентификации продуктов окисления *n*-бутановой кислоты.

Выводы

1. Разработаны алгоритмы методов раздельного количественного определения H_2O_2 , пероксикислот и органических гидропероксидов в продуктах окисления карбоновых кислот. Содержание H_2O_2 находили по разности двух фотометрических определении суммарной концентрации пероксидных соединений до и после обработки ферментом каталазой, а пероксикислоты определяли методом ГЖХ по выходу продуктов окисления дифенилсульфида - дифенилсульфоксида и дифенилсульфона. Содержание пероксидных соединений при этом определяли фотометрическим методом после обработки пробы реагентом, содержащим ионы Fe^{2+} и N,N-диметил-*n*-фенилендиамин.

2. Полнота разложения H_2O_2 в среде карбоновой кислоты ферментом каталазой в условиях известной методики раздельного определения H_2O_2 и органических пероксидов не может быть достигнута из-за дезактивации каталазы карбоновой кислотой. Установлено, что такая дезактивация может быть устранена разбавлением пробы инертным растворителем (хлорбензол, CCl_4) перед введением фермента.

3. Показано, что определению H_2O_2 в среде карбоновой кислоты мешает реакция ацилирования H_2O_2 карбоновой кислотой. Её искажающее влияние устранено введением в реакционную среду дифенилсульфида. По выходу дифенилсульфоксида и дифенилсульфона – продуктов окисления дифенилсульфида – методом ГЖХ определено содержание пероксикислот.

4. Впервые показано, что метиловые эфиры α,β -ненасыщенных карбоновых кислот для ГЖХ определения не могут быть получены с количественным выходом по стандартной методике этерификации diazometаном

из-за побочных реакций образования пиразолиновых производных, мешающих аналитическому определению α,β -ненасыщенных карбоновых кислот. Разработаны методики количественного ГЖХ определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот после трансформации двойной связи в виде метиловых эфиров дибром- или морфолиновых производных.

5. В составе продуктов жидкофазного окисления бутановой кислоты идентифицированы и количественно определены методами ГЖХ и фотометрии: H_2O_2 ; 1-пропилгидропероксид + 1-пропанол; органические пероксиды; 2,3-эпоксидбутановая кислота; 2-гидрокси-3-бутаноатоксибутановая кислота; 2-бутеновая кислота; 2-оксобутановая кислота; 2-гидроперокси- + 2-гидроксибутановая кислоты; γ -бутиролактон (4-гидропероксибутановая кислота).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Непомнящих, Ю.В. Определение кротоновой кислоты и ее эфиров в процессах окисления масляной кислоты и ее эфиров / Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева // Вестник КузГТУ. - 2003. № 2. - С.65 -67.
2. Непомнящих, Ю.В. Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2005. - Т.60 - № 11.- С.1152-1156.
3. Непомнящих, Ю.В. Особенности реализации канала превращения карбоновых кислот по β -СН-связям в процессе окислительной деструкции парафиновых углеводородов / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Тр. Междунар. конф., 12-15 сент. 2006. - Санкт-Петербург, 2006. - С. 284.
4. Perkel, A.L. Determination of hydrogen peroxide and peroxybutanoic acid in oxidized butanoic acid / A.L. Perkel, J.V. Nepomnyaschych, G.G. Borkina, A.V. Karavaeva // ICAS 2006: International Congress on Analytical Sciences, 25-30 June 2006 Moscow, Russia. V.2. - P.401.
5. Боркина, Г.Г. Состав продуктов и механизм окисления *транс*-2-гексеновой кислоты / Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.В. Скороходов, А.Л. Перкель // Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты: Тр. X Междунар. науч.-практ. конф., 15-18 мая 2007.- Кемерово, 2007. - С. 121-122.
6. Боркина, Г.Г. Морфолиновый метод газохроматографического определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот / Г.Г. Боркина, Я.Г. Чижевская, А.Л. Перкель // Химия - XXI век: новые технологии, новые

- продукты: Тр. XI Междунар. науч.-практ. конф., 22-25 апреля 2008.- Кемерово, 2008. - С. 16-17.
7. Боркина, Г.Г. Газохроматографическое определение α,β -ненасыщенных карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ / Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель // Аналитика и аналитики: Реф. докл.: II Междунар. форума, 22-26 сентября, 2008. - Т. 1. - Воронеж, 2008. - С. 688.
 8. Перкель, А. Л. Реакции, снижающие селективность процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом / А. Л. Перкель, Г. Г. Боркина, С. Г. Воронина, Т. С. Котельникова, Ю. В. Непомнящих, С. В. Пучков, О. А. Ревков // Ползуновский вестник, 2008. - № 3 - С. 113-117.
 9. Непомнящих, Ю.В. Особенности определения пероксидных и непероксидных продуктов окисления n -карбоновых кислот / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.Л. Перкель // ПЕРОКСИДЫ-2009: Тез. докл. Всерос. научн. конф. «Химическая кинетика окислительных процессов» и XII Всерос. научн. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды-2009», 6-10 июля 2009 г. - Уфа, 2009. - С. 112-113.
 10. Перкель, А.Л. Исследования в области реакций, снижающих селективность процессов жидкофазного окисления насыщенных углеводородов и их кислородных производных / С.Г. Воронина, Ю.В. Непомнящих, С.В. Пучков, Т.С. Котельникова, Г.Г. Боркина // ПЕРОКСИДЫ-2009: Тез. докл. Всерос. научн. конф. «Химическая кинетика окислительных процессов» и XII Всерос. научн. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды-2009», 6-10 июля 2009 г. - Уфа, 2009. - С.22-23.
 11. Боркина, Г.Г. Особенности газохроматографического определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот / Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 61, № 11. - С.1148-1153.
 12. Боркина, Г.Г. Достижения научной школы Б.Г. Фрейдина в области разработки методов определения продуктов жидкофазного окисления органических соединений / Г.Г. Боркина, С.Г. Воронина, Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель, С.В. Пучков, Т.Ф. Шумкина // Вестник КузГТУ.- 2010. № 4. - С.94-103.

Подписано в печать 20.10.2011
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе
Уч.-изд. л. 1,00. Тираж 130 экз. Заказ 643
КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28
Типография КузГТУ. 650000, Кемерово, ул. Д. Бедного, 4а