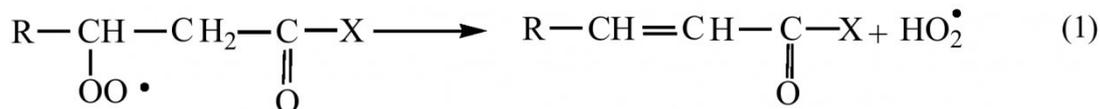


УДК 543.852.4 + 543.541.45

Ю.В.Непомнящих, Г.Г.Боркина, А.В.Караваяева, А.Л.Перкель

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЭФИРОВ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЭФИРОВ

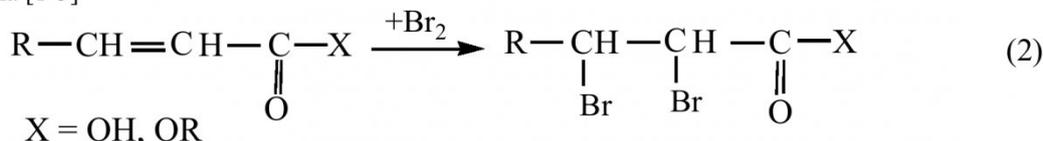
$\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбоновые кислоты и их эфиры образуются из  $\beta$ -карбоксилалкил-пероксирадикалов в процессе окислительной деструкции насыщенных карбоновых кислот и их эфиров:



X = OH, OR

Высокая реакционная способность СН-связей в  $\alpha$ -положении к двойной связи непредельных кислот и их производных обуславливает дальнейшее быстрое окисление этих продуктов и, вследствие этого, присутствие в реакционной среде в относительно низких концентрациях. Последнее обстоятельство затрудняет аналитическое определение упомянутых выше соединений существующими методами.

Известно определение непредельных соединений и, в частности, непредельных карбоновых кислот и их производных методами функционального анализа, основанное на обработке исследуемого образца избытком брома [1-3]



и последующем йодометрическом титровании избытка галогена. Применение этих методов для определения производных карбоновых кислот приводит к завышенным результатам из-за присоединения брома к соединениям кето-енольного характера [2], а также с расходом  $\text{Br}_2$  на окисление альдегидов, спиртов и некоторых других органических соединений. При использовании методов газожидкостной хроматографии (ГЖХ) возникают затруднения, связанные с отделением хроматографического пика непредельного соединения от хроматографического пика исходного насыщенного аналога, хотя и имеющего более низкое время удерживания, но присутствующего в исследуемом образце в преобладающем количестве.

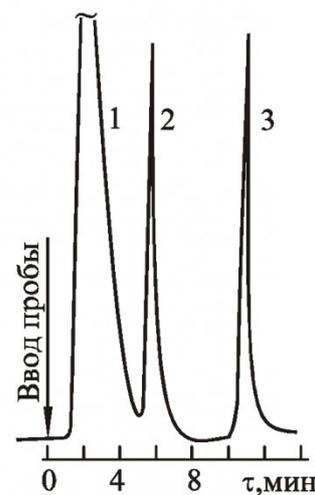
Целью настоящего исследования является разработка газохроматографического определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и их сложных эфиров в продуктах жидкофазного окисления органических веществ после перевода в соответствующие  $\alpha,\beta$ -дибромпроизводные кислоты (реакция (2)).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,3-дибромбутановую кислоту получали согласно [4] обработкой кротоновой кислоты молекулярным бромом. После трёхкратной перекристаллизации из  $\text{CCl}_4$  синтезированный препарат содержал по данным ГЖХ (в виде метилового эфира)  $99,4 \pm 0,4$  % целевого продукта. Т.пл.  $87^\circ\text{C}$ . Известное значение т.пл.  $87^\circ\text{C}$  [5]. Масляную кислоту квалификации «ч» очищали фракционированием в токе аргона. Кротоновую кислоту квалификации «ч» очищали перекристаллизацией из гексана. Т.пл.  $71^\circ\text{C}$ ; известное значение т.пл.  $71,5^\circ\text{C}$  [5]. Молекулярный бром квалификации «чда», тиосульфат натрия квалификации «хч», каприновую кислоту квалификации «ч» использовали без дополнительной очистки.

Раствор кротоновой кислоты известной концентрации готовили растворением расчётной навески кротоновой кислоты в хлорбензоле, а метилового эфира кротоновой кислоты – метилированием вышеуказанных растворов кислоты газообразным диазометаном.

Образцы для исследования получали окислением масляной кислоты молекулярным кислородом на манометрической



Хроматограмма продуктов окисления бутановой кислоты после бромирования и метилирования: 1 – метилбутаноат и растворители; 2 – метил-2,3-дибромбутаноат; 3 – метил-деcanoат (внутренний стандарт)

установке в кинетической области поглощения кислорода при температуре 403 К. Инициатор - пероксид кумила. 2,3-Дибромбутановую кислоту определяли методом ГЖХ в виде метилового эфира с применением колонки (3000×3 мм), содержащей 5 % силикона Sp-2100 на хроматоне N-AW-супер при 380 К; внутренний стандарт – метилдеканат. Типичная хроматограмма приведена на рисунке.

#### Методики определения

**1. При определении кротоновой кислоты** в образцах растворов известной концентрации и в окисленной масляной кислоте к аликвотной части пробы, содержащей  $(0,4\div 5)\times 10^{-6}$  моль кротоновой кислоты, добавляли 1 мл раствора каприновой кислоты (внутренний стандарт) в хлорбензоле. После тщательного перемешивания смесь нейтрализовали 0,2 М раствором гидроксида натрия по фенолфталеину. Органический слой отделяли и отбрасывали, а к водному раствору солей карбоновых кислот добавляли 0,5 мл насыщенного раствора NaBr и 2 мл 0,035 М раствора Br<sub>2</sub> в насыщенном растворе NaBr. Реакционную смесь выдерживали 1 ч в темноте при 20 °С. Затем избыток Br<sub>2</sub> восстанавливали обработкой насыщенным раствором тиосульфата натрия, подкисляли сухим NaHSO<sub>4</sub> до pH=1-2 по универсальному индикатору. Кислоты трижды экстрагировали 1,2-дихлорэтаном (3×1 мл), сушили безводным сульфатом магния и переводили в метиловые эфиры барботированием газообразного диазометана. Реакционную смесь концентрировали в вакууме водоструйного насоса и анализировали методом ГЖХ.

**2. При определении метилового эфира кротоновой кислоты** к аликвотной части пробы, содержащей  $(2\div 5)\times 10^{-6}$  моль эфира, добавляли 1 мл 0,5 М спиртового раствора KOH и нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа. К реакционной смеси добавляли 1 мл раствора каприновой кислоты (внутренний стандарт) в хлорбензоле. Затем большую часть спирта удаляли при комнатной температуре с помощью водоструйного насоса. Органический слой отделяли и отбрасывали, а к водному слою добавляли фенолфталеин и нейтрализовали избыточную щёлочь 1 М раствором HCl до обесцвечивания малиновой окраски. К у раствору солей карбоновых кислот добавляли 0,5 мл насыщенного раствора NaBr и 2 мл 0,035 М раствора Br<sub>2</sub> в насыщенном растворе NaBr. Реакционную смесь выдерживали 1 ч в темноте при 20 °С. Затем избыток Br<sub>2</sub> восстанавливали обработкой насыщенным раствором тиосульфата натрия, подкисляли сухим NaHSO<sub>4</sub> до pH=1-2 по универсальному индикатору. Кислоты трижды экстрагировали 1,2-дихлорэтаном (3×1 мл), сушили безводным сульфатом магния и переводили в метиловые эфиры диазометаном. Пробы концентрировали в вакууме водоструйного насоса и анализировали методом ГЖХ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Решение поставленной задачи количественного определения методом ГЖХ α,β-ненасыщенных кислот и их сложных эфиров в присутствии преобладающего избытка насыщенного аналога может быть достигнуто путём трансформации двойной связи с получением более высококипящих производных. Такая трансформация должна протекать по возможности с количественным выходом даже при низких концентрациях непредельного соединения, а операции, связанные с дальнейшей подготовкой образцов к анализу, обеспечивать представительность пробы.

Указанному критерию наиболее полно отвечает реакция (2) присоединения молекулярного брома по двойной связи, которая широко используется в функциональном анализе для количественного определения непредельных соединений [1–3].

В предварительных опытах было установлено, что при обработке кротоновой кислоты и её метилового эфира раствором Br<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub>, взятом в 5-кратном избытке, 2,3-дибромбутановая кислота образуется с выходом 5-10 %. Это, очевидно, связано с тем обстоятельством, что сопряжённая с электроноакцепторным заместителем двойная связь α,β-ненасыщенных кислот и сложных эфиров обладает существенно более низкой реакционной способностью к реакциям электрофильного присоединения, чем двойная связь в углеводородах или изолированная по отношению к функциональной группе. Чтобы увеличить скорость реакции (2) бромирование проводили в более полярной водной среде и переводили кротоновую кислоту и её метиловый эфир в соль кротоновой кислоты. Известно [1,2], что карбоксилатная группа (-COO<sup>-</sup>) обладает меньшим дезактивирующим воздействием на реакцию бромирования, чем карбоксильная (-COOH) и сложноэфирная (-COOR). При проведении реакции бромирования в воде возникают осложнения, связанные с образованием бромгидрина[1-3]:

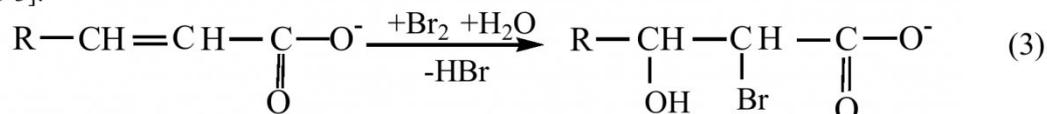


Таблица 1  
Правильность определения кротоновой кислоты и её метилового эфира в растворах в хлорбензоле  
(n=8, P=0,95)

Определяемое соединение	Взято m×10 <sup>3</sup> , моль/л	Найдено	
		m×10 <sup>3</sup> , моль/л	s <sub>r</sub>
Кротоновая кислота	1,012±0,001	0,98±0,03	0,04
	5,034±0,002	4,9±0,1	0,03
	10,242±0,005	10,1±0,2	0,03
Метилкротоноат	5,012±0,002	4,9±0,2	0,05
	10,193±0,005	9,9±0,3	0,04

Побочную реакцию (3) предотвращали введением в реакционную среду избытка бромид иона в виде соли, например NaBr, как это предложено в работах [1-3].

Результаты определения кротоновой кислоты и её метилового эфира, представленные в табл. 1, свидетельствуют о правильности метода.

Разработанный метод был использован и для определения кротоновой кислоты в окисленной масляной кислоте (табл.2).

Таблица 2  
Результаты определения кротоновой кислоты в окисленной масляной кислоте (n=8, P=0,95)

Определяемое соединение	Время окисления, мин	Найдено	
		m×10 <sup>3</sup> , моль/л	s <sub>r</sub>
Кротоновая кислота	120	0,83±0,04	0,05
	180	1,18±0,04	0,04

Данные табл. 1 и 2 показывают, что разработанный метод газохроматографического определения α,β-ненасыщенных карбоновых кислот и их сложных эфиров может быть успешно использован при анализах сложных смесей органических веществ, в том числе и содержащих насыщенную кислоту и её эфир в высоких концентрациях с относительным стандартным отклонением (s<sub>r</sub>) 0,03-0,05. По сравнению с существующими методами предлагаемый метод обладает рядом преимуществ. С одной стороны, переход от определения избытка брома к определению продукта реакции увеличивает точность определения и, кроме того, позволяет использовать значительный избыток Br<sub>2</sub>, что важно для достижения полноты превращения, особенно, в случае низких концентраций определяемого вещества. С другой стороны, трансформация непредельного соединения в дибромпроизводное приводит к существенному уменьшению его летучести и, следовательно, к увеличению времени удерживания. Это позволяет существенно концентрировать анализируемый образец без потери представительности определяемого соединения и успешно разделять насыщенный и ненасыщенный компоненты с применением стандартной хроматографической колонки (рисунок).

Поскольку кротоновая кислота и её метиловый эфир являются типичными представителями данных классов соединений, то разработанный метод можно рекомендовать для определения и других ненасыщенных кислот и сложных эфиров, а также сложных смесей этих соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. – М.: Мир, 1965. 207 с.
2. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа – М.: Химия, 1973. 576 с.
3. Сиггя С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. 672 с.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. 273 с.
5. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. Потехина. – Л.: Химия, 1984. 520 с.

□ Авторы статьи:

Непомнящих  
Юлия Викторовна  
- аспирант  
каф технологии основного  
органического синтеза

Боркина  
Галина Глебовна  
- студентка  
гр. ХО-992

Караваева  
Анастасия Владимировна  
- студентка  
гр. ХО-992

Перкель  
Александр Львович  
- докт. хим. наук, проф., зав.  
каф. технологии основного  
органического синтеза