41. *Воронина, С.Г.* Кинетические особенности и механизм окислительной деструкции бензилбензоата / С.Г. Воронина, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33. – № 2. – С. 266–274.

42. *Гольдман, О.В.* О превращении высших α-дикетонов под действием некоторых пероксидных продуктов окисления алканов / О.В. Гольдман, А.Л. Перкель, Т.Я. Смирнова, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57. – № 8. – С. 1830–1835.

43. *Перкель, А.Л.* О нецепном превращении α-дикетонов и переацилировании ангидрида карбоновых кислот в условиях автоокисления / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, Р.В. Негинская, С.П. Столянкова, Л.Е. Иванова // Журн. прикл. химии. – 1985. – Т. 58. – № 7. – С. 1572–1577.

44. *Перкель, А.Л.* Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48. – № 2. – С. 353–358.

45. *Котельникова, Т.С.* Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61. – № 12. – С. 1297–1300.

46. *Котельникова, Т.С.* Образование муравьиной кислоты и циклогексилформиата в процесссе окисления циклогексана / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – № 3. – С. 424–428.

47. *Котельникова, Т.С.* Оценка каналов образования циклогексиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана / Т.С. Котельникова, О.А. Ревков, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82. – № 2. – С. 293–300.

Авторы статьи:

Перкель Александр Львович, - д.х.н., проф. зав. каф. технологии основного органического синтеза pal.toos@kuzstu.ru	Воронина Светлана Геннадьевна - к.х.н., доц., каф. технологии основного органического синтеза vsgtoos@mail.ru	Шумкина . Татьяна Федоровна - к.х.н., доц., зам. декана факультета наземного и подземного строительства shtf.ngg@kuzstu.ru	Котельникова Татьяна Сергеевна - ст.преп. каф. технологии основного органического синтеза Тел. 3842-58-10-55	Ревков Олег Анатольевич - выпускник кафедры технологии основного органического синтеза Тел. 3842-58-10-55

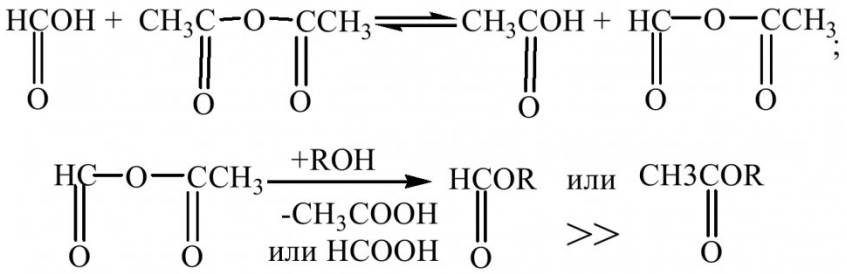
УДК 547-32+543.062

Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, С.Г. Воронина, С.В. Пучков

ПРИМЕНЕНИЕ СМЕШАННЫХ АНГИДРИДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Характерной особенностью реакционных смесей, образующихся при окислении органических соединений, является наличие в их составе кислородсодержащих соединений различных классов, причём отдельные их представители содержатся в реакционных смесях в невысоких концентрациях [1,2]. Это во многих случаях создаёт проблемы в их аналитическом определении газохроматографическими методами (ГЖХ).

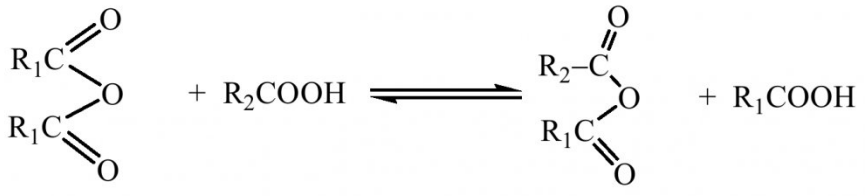
В практике органического синтеза широко применяется уксусно-муравьиный ангидрид [3]. Известной его особенностью является способность образовывать при алкоголизе спиртом преимущественно формиаты, а не ацетаты [3].



(1)

Это свойство смешанных ангидридов муравьиной кислоты оказалось возможным использовать при анализе муравьиной кислоты [4] и суммарного содержания ангидридов карбоновых кислот [5] в составе окисленных органических продуктов.

Если в реакционную смесь, содержащую карбоновую кислоту, добавить ангидрид, то даже при умеренных температурах образуется равновесная смесь ангидридов и кислот:



(2)

Относительная доля которых зависит от содержания остатков карбоновых кислот. Если такую смесь, содержащую определённую кислоту в большом избытке, подвергнуть алкоголизу спиртом, то будет образовываться преимущественно эфир этой кислоты. На этом свойстве реакций алкоголиза оказалось возможным разработать методику определения первичных спиртов в продуктах окисления карбоновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Муравьиную кислоту 85%-ную квалификации чда. использовали без дополнительной очистки. Содержание муравьиной кислоты в применяемом препарате по данным ГЖХ (после перевода в бензиловый эфир путём обработки фенилдиазометаном, полученным по методике [7]) составляло 83,3±0,8 %.

Бензиловый спирт квалификации чда. сушили сульфатом магния и очищали ректификацией. Уксусный ангидрид квалификации ч. очищали от уксусной кислоты ректификацией. Пиридин квалификации ч. сушили над безводным $MgSO_4$ и перегоняли в вакууме. Бутановую кислоту квалификации ч., выдерживали над безводным сульфатом магния и непосредственно перед окислением фракционировали в вакууме в токе аргона. Чистота полученного препарата по данным ГЖХ его метилового эфира составляла не менее 99,0 ± 0,5 %.

Гексановую кислоту квалификации ч. для очистки предварительно переводили в натриевую соль, из водного раствора которой многократно экстрагировали хлорбензолом пентанол и другие нейтральные примеси. После удаления остатка хлорбензола в вакууме водоструйного насоса, раствор гексаноата натрия подкисляли серной кислотой. Свободную кислоту сушили безводным сульфатом магния и фракционировали в вакууме в токе аргона. Содержание пентанола в используемом препарате составляло менее 10^{-3} % . Хлорбензол квалификации ч. очищали согласно [8]. Хлористый ацетил квалификации ч., ацетон квалификации осч., пентановую кислоту квалификации ч. использовали без дополнительной очистки.

Образцы окисленного циклогексана для анализа муравьиной кислоты получали из цеха окисления производства капролактама Кемеровского ОАО «Азот», для анализа ангидридов их получали окислением циклогексана воздухом в барботажном реакторе из нержавеющей стали при 150 ºС под давлением 1,5 МПа. Циклогексанон и циклогексанол окисляли воздухом при 120 °С в стеклянном реакторе в виде 4 М раствора в хлорбензоле.

Инициированное пероксидом кумила окисление гексановой кислоты проводили молекулярным кислородом в кинетической области поглощения кислорода в манометрической установке при 100 °С. Точность поддержания температуры составляла ±0,2 °С.

Методика определения муравьиной кислоты. Предварительно определяли количество уксусного ангидрида, необходимое для количественного перевода муравьиной кислоты в анализируемом образце в бензилформиат. С этой целью к аликвотным частям пробы, содержащим муравьиную кислоту, добавляли различные количества уксусного ангидрида, взятого в 2-10-кратном мольном избытке, и 1 мл смеси (2:1) бензилового спирта и пиридина. Реакционные смеси выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. и определяли содержание бензилформиата. Из зависимости концентрации муравьиной кислоты от количества добавленного уксусного ангидрида находили величину добавки последнего, необходимую для количественного определения муравьиной кислоты.

Методика определения ангидридов. Предварительно определяли количество муравьиной кислоты, необходимое для количественного перевода ангидридов карбоновых кислот в бензилформиат. К аликвотным частям пробы, содержащим ангидрид, добавляли различные количества муравьиной кислоты, взятой в 2-12-кратном мольном избытке, и 1 мл смеси (2:1) бензилового спирта и пиридина. Реакционные смеси выдерживали при 20 °С в течение 24 ч. и определяли содержание бензилформиата. Из зависимости концентрации ангидрида карбоновой кислоты от количества добавленной муравьиной кислоты определяли величину добавки последней, необходимой для количественного определения ангидрида.

Определение бензилформиата проводили методом ГЖХ. В качестве внутреннего стандарта использовали тетрадекан.

Методика определения спиртов. К аликвотным частям проб, содержащих карбоновую кислоту и спирт, добавляли 100 %-ный мольный избыток (по отношению к предполагаемому содержанию спирта) уксусного ангидрида и пиридин. После нагревания проб в течение 2 ч при 100 °С определяли образо-

вавшийся эфир методом ГЖХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной задачей на первом этапе был разработан метод количественного определения муравьиной кислоты в продуктах окисления органических соединений, основанный на последовательной обработке реакционной смеси уксусным ангидридом, бензиловым спиртом и пиридином [4].

Проведение реакции алкоголиза в среде пиридина, как было показано в работе [9], препятствует переацилированию сложных эфиров карбоновыми кислотами.

В работе [4] были проведены опыты по определению муравьиной кислоты в ее ацетоновых растворах, содержащих различные концентрации пентановой кислоты и без нее. Полученные данные свидетельствуют о том, что количество уксусного ангидрида, необходимое для полного перевода муравьиной кислоты в бензилформиат, зависит от концентрации муравьиной кислоты и от состава анализируемых образцов, в том числе и от наличия в них таких мешающих определению соединений, как карбоновые кислоты. Установлено, что количественные результаты могут быть достигнуты при использовании 10-кратного мольного избытка ангидрида, при этом полнота превращения достигается даже в присутствии значительных количеств других моно- и дикарбоновых кислот.

Разработанный метод был успешно применен для определения муравьиной кислоты в промышленных образцах окисленного циклогексана, взятых при его различной конверсии.

Таблица 1. Результаты газохроматографического определения муравьиной кислоты в образцах окисленного циклогексана (n=8; P=0,95)

№ образца	$\left(\frac{c_{уа}}{c_{мк}}\right)^*$	Содержание продуктов в оксидате циклогексана, М				Найдено	
		Пероксидные соединения	Циклогексанол	Цикло гексанон	Кислоты	$(\bar{c} \pm \delta)\cdot 10^3$, М	s_r
1	10	0.026	0.07	0.054	0.014	3.8±0.2	0.05
2	10	0.037	0.10	0.075	0.020	5.2±0.2	0.04
3	10	0.048	0.13	0.098	0.026	6.9±0.3	0.05
4**	10	0.00013	0.00035	0.00027	0.00007	0.017±0.005	0.34

* Отношение концентрации уксусного ангидрида к концентрации муравьиной кислоты

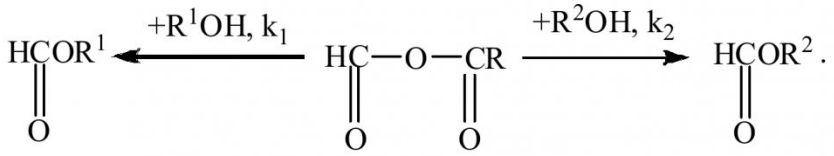
** Получен разбавлением образца №1 циклогексаном

Данные табл. 1 свидетельствуют о возможности применения разработанного метода для определения муравьиной кислоты в составе продуктов окисления. Нижняя граница определяемых концентраций муравьиной кислоты в этом случае близка к величине $2\cdot 10^{-5}$ М (s_r=0,34).

Разработанный метод этерификации муравьиной кислоты бензиловым спиртом в присутствии уксусного ангидрида позволил использовать эту реакцию и для количественного определения ангидридной функции в продуктах окисления органических веществ в виде эфиров муравьиной кислоты.

В работе [5] были проведены опыты по исследованию влияния величины добавки муравьиной кислоты на определение уксусного ангидрида в его растворах в хлорбензоле, содержащих различные концентрации бутановой кислоты и без нее. Полученные данные свидетельствуют о том, что полнота определения уксусного ангидрида в этих случаях зависит как от концентрации муравьиной кислоты, так и от концентрации бутановой кислоты и достигается при отношении концентраций кислоты и ангидрида 5-10 и выше. Таким образом, количественные результаты в большинстве случаев могут быть достигнуты при использовании 12-кратного мольного избытка муравьиной кислоты.

При определении ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов возникают дополнительные осложнения. Конкурентное взаимодействие смешанных ангидридов с окисляемым (R^1OH) и введённым для алкоголиза (R^2OH) спиртом по схеме (4) приводит к заниженным результатам:



(3)

В работе [5] предлагается вводить поправку на образование формиата окисленного спирта. С учетом поправки уравнение для расчёта концентрации ангидрида в продуктах окисления спирта имеет вид:

$$C_{ан} = C_{ф1} + C_{ф2} = C_{ф1}\left(1 + \frac{k_2 C_{R^2OH}}{k_1 C_{R^1OH}}\right). \quad (4)$$

где C_{R^2OH}, C_{R^1OH}, $C_{ф2}$ и $C_{ф1}$– концентрации окисляемого и используемого для алкоголиза спирта и их формиатов соответственно; $C_{ан}$ – концентрация ангидридов; k_1 и k_2 – константы скорости реакций схемы (4). Необходимое для расчёта отношение k_2/k_1 по данным работы [5] для циклогексанола и бензилового спирта составляет 0,47±0,01.

Разработанный метод был успешно применен для определения суммарного содержания ангидридов карбоновых кислот в окисленном циклогексане, циклогексаноне и циклогексаноле (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения ангидридов в продуктах окисления циклогексана, циклогексанона и циклогексанола разработанным методом (n=8; P=0,95)

Объект окисления	Время окисления, мин	$(\bar{c} \pm \delta)\cdot 10^3$, М	s_r
циклогексан	80 140	0.31±0.02 0.85±0.04	0.08 0.06
циклогексанон	300 420	4.6±0.2 17.2±0.7	0.05 0.05
циклогексанол	180 300	18,0±1,0 23,0±1,0	0.08 0.06

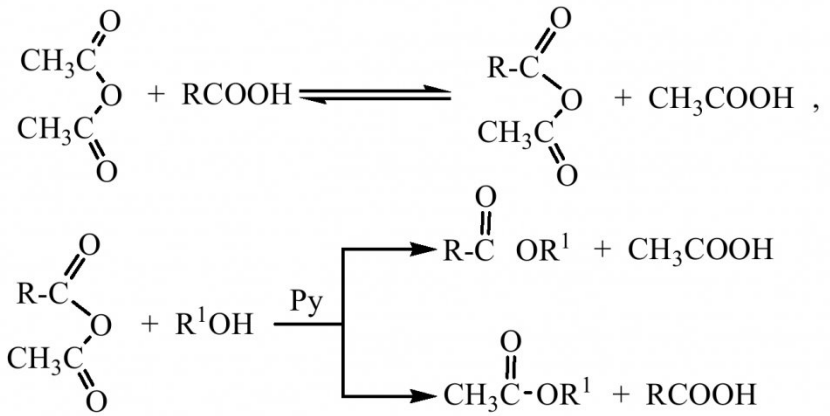
Результаты определения ангидридов карбоновых кислот в образцах окисленного циклогексанола (табл. 2) свидетельствуют о возможности определения этих соединений с помощью разработанного метода в окисленных спиртах. При определении ангидридов в образцах, компоненты которых мешают ГЖХ определению бензилформиата, для алкоголиза смешанных ангидридов может быть использован алифатический первичный спирт C_5-C_{12} с последующим определением алкилформиата, при этом необходимо также вносить поправку на количество ангидрида, превратившегося в формиат окисленного спирта.

Кроме того, этерификация спиртов смешанными ангидридами может быть использована для определения первичных спиртов в продуктах окисления карбоновых кислот.

Первичные спирты образуются в процессах радикально-цепного окисления органических соединений в небольших количествах, по-видимому, как следствие реакций декарбонилирования или декарбоксилирования [2,10]. Например, при сопряжённом декарбоксилировании карбоновых кислот R^1COOH образуется спирт R^1OH:

$$R^1COOH \xrightarrow[-ROOH]{+RO_2^\bullet} R^1COO^\bullet \xrightarrow[-CO_2]{} R^{\bullet 1} \xrightarrow{+O_2,\ RH} R^1OOH \bullet\bullet\bullet \longrightarrow R^1OH \quad (5)$$

Этерификация спирта уксусным ангидридом в присутствии большого избытка карбоновой кислоты протекает по схеме:



(6)

При этом соотношение выходов эфиров будет зависеть от природы карбоновой кислоты и соотношения в реакционной среде ацильных остатков уксусной кислоты и RCOOH [4].

Разработанный метод определения первичных спиртов в присутствии карбоновых кислот был использован для определения пентанола в окисленной гексановой кислоте. Образующийся в процессе окисления по реакции типа (6) пентилгидропероксид восстанавливали трифенилфосфином. При ГЖХ определении пентилгексаноата в качестве внутреннего стандарта использовали метилдеканоат. При необходимости в расчёт содержания пентанола вносили поправку на возможное образование пентилацетата. Результаты определения н-пентанола в модельных смесях и окисленной гексановой кислоте приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения н-пентанола в модельной смеси и в окисленной н-гексановой кислоте (n=8, P=0,95)

Определяемое соединение	Взято $(\bar{c} \pm \delta)\cdot 10^4$, М	Найдено	
		$(\bar{c} \pm \delta)\cdot 10^4$, М	s_r
н-пентанол в модельной смеси	2,012 ± 0,001	1,98 ± 0,03	0,04
	7,034 ± 0,002	6,9 ± 0,1	0,03
	13,242 ± 0,005	13,1 ± 0,2	0,03
н-пентанол в окисленной гексановой кислоте	—	9,4 ± 0,2 *	0,05

* Время окисления 180 мин

Согласно данным работ [4,5] при алкоголизе смешанных ангидридов уксусной и бутановой кислот выходы соответствующих сложных эфиров близки, если доля ацетила не превышает величины 0,1, то образованием ацетатов можно пренебречь. Данные табл. 3 свидетельствуют о правильности метода. Эта методика может быть использована при определении первичных спиртов в составе окисленных насыщенных карбоновых кислот.

Разработанные методики определения муравьиной кислоты, ангидридов карбоновых кислот и спиртов дают дополнительные возможности для анализа трудно определяемых другими методами продуктов окисления органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эмануэль, Н. М.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.

2. *Денисов, Е.Т.* Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975.– 334 с.

3. *Strazzolini, P.* Acetic formic anhydride / P.Strazzolini, A.G. Giumanini, S.Cauci // Tetrahedron. – 1990. – V. 46, No. 4. – P. 1081-1118.

4. *Котельникова, Т.С.* Газохроматографическое определение муравьиной кислоты в продуктах окисления органических веществ / Т.С. Котельникова, О.В. Вдовенко, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 4. – С. 370-374.

5. *Котельникова, Т.С.* Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 12. – С. 1297-1300.

6. *Перкель, А. Л.* О нецепном превращении α-дикетонов и переацилировании ангидрида карбоновых кислот в условиях автоокисления А. Л. Перкель, Б. Г. Фрейдин, Р. В. Негинская, С. П. Столянкова, Л. Е. Иванова // Журн. прикл. химии. 1985. – Т. 58, № 7. – С. 1572.

7. *Физер, Л.* Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер – М. : Мир, 1971. – Т.5. – 481 с.

8. *Вайсбергер, А.* Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик – М.: ИЛ, 1958. – 519 с.

9. *Перкель, А.Л.* Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 2. – С. 353-358.

10. *Перкель, А.Л.* Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 9. – С. 793–796.

Авторы статьи:

Котельникова Татьяна Сергеевна - ст.преподаватель каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ Тел. 3842-58-10-55

Непомнящих Юлия Викторовна -ассистент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ Тел. 3842-58-10-55

Воронина Светлана Геннадьевна -канд.хим.наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ vsgtoos@mail.ru.

Пучков Сергей Вениаминович - канд.хим.наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ puchjob@mail.ru.