

Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, І.П. Полюжин, І.Ю. Пиріг
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра аналітичної хімії,
 кафедра загальної хімії

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ОДЕРЖАННЯ НАТРІЄВОЇ СОЛІ 2,5-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ПІРАН-2-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

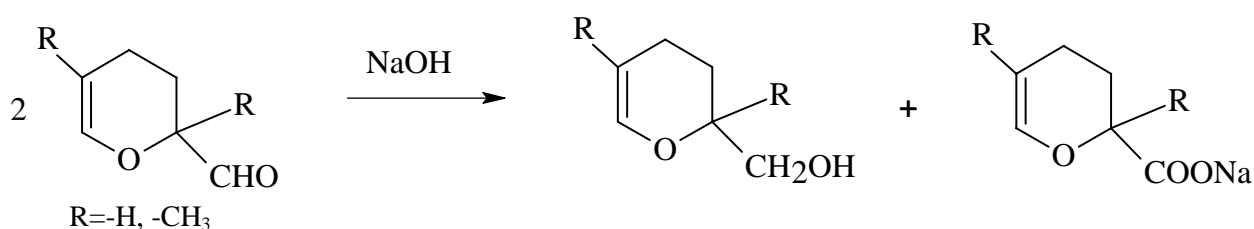
© Карп'як Н.М., Маршалок Г.О., Полюжин І.П., Пиріг І.Ю., 2007

Експериментально знайдено значення рК 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти. За номограмами прогнозовано можливості кількісного визначення натрієвої солі цієї кислоти потенціометричним титруванням. Здійснено математичне моделювання кривих титрування. Розроблений метод застосовано для аналізу реакційної суміші синтезу натрієвої солі 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти. Відносна похибка визначень не перевищувала 3 %.

The pK value was determined for 2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylic acid. The quantitative determination of Na salt of this acid by potentiometric titration was predicted using nomograms. Mathematical modeling of the potentiometric titration curves was made. Investigated method was used for analysis of reaction mixture from synthesis of Na salts 2,5-dimethyl-3,4-dihydro-2H-pyran-2-carboxylic acid. The relative error of determinations was not more than 3 %.

Постановка проблеми. Похідні димерів α -алкілакролеїнів є початковими речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, деякі з них мають бактерицидні та фунгіцидні властивості і можуть використовуватись як регулятори росту і засоби захисту рослин у сільському господарстві [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процес синтезу 2,5-діалкіл-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонових кислот із задовільним виходом здійснювали за реакцією Канніццаро з отриманням солі кислоти і спирту для димерів акролеїну та метакролеїну [3]. Вихід продуктів за реакцією Канніццаро істотно залежить від будови альдегіду і становить від 20 до 90 % [4].



Під час дослідження механізму реакції Канніццаро на прикладі бензальдегіду автори [5] використовували метод зворотного титрування для визначення вмісту непрореагованого луку. Для цього до відібраної проби додавали розчин соляної кислоти, надлишок якої відтитровували розчином гідроксиду натрію з використанням індикатора фенолфталеїну. Оскільки початкові речовини і продукти синтезу димерів α -алкілакролеїнів – це гетероциклічні сполуки, які є нестійкими в кислому середовищі, тому запропоновано метод прямого потенціометричного титрування, який дає можливість одночасного визначення непрореагованого луку та солі 2,5-діалкіл-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти.

Мета роботи. Метою роботи є розробка ефективної методики аналізу потенціометричного титрування реакційної суміші синтезу похідних димерів α -алкілакролеїнів для встановлення оптимальних умов отримання відповідного спирту та натрієвої солі кислоти.

Експериментальна частина. Розробку методики потенціометричного визначення натрієвих солей 2,5-діалкіл-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонових кислот проводили на прикладі натрієвої солі 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти (Na-сіль ДМА).

Для потенціометричного титрування використовували універсальний іономір моделі ЭВ-74, обладнаний скляним індикаторним рН-електродом марки ЭСЛ-63-07 та хлорсрібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М3. Калібрування потенціометричної системи здійснювали за буферними розчинами з рН=4,01 (0,05 М розчин гідрофталату калію) та рН=9,18 (0,01 М розчин тетраборату натрію). Титрування проводили розчинами NaOH (0,09329 моль/л) та HCl (0,09924 моль/л) в етиловому спирті кроком 0,1 мл.

2,5-Диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-метанол і натрієву сіль 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти синтезували за реакцією Канніцаро з димеру метакролеїну. Na-сіль ДМА переводили у 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонову кислоту (кислота ДМА), яку очищали перекристалізацією.

У скляний реактор завантажували 29,2 г (0,2086 моль) димеру і повільно протягом 30 хв. прикапували 7,3 мл ($V_{(NaOH)}=0,1$ моль) 40 % водного розчину NaOH при температурі 40 °С. Після завершення взаємодії до реакційної суміші, яка перетворилась на густу однорідну масу, додавали 35 мл води і переносили в ділильну лійку. Діетиловим ефіром порціями по 25 мл з реакційної суміші екстрагували 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-метанол. Ефір відокремлювали відгонкою і отримали 14,4 г (0,1017 моль) спирту, який аналізували методом газорідної хроматографії. Після відгонки води під вакуумом та сушіння при 35–40 °С отримали 18,6 г (0,1048 моль) Na-солі ДМА.

Для отримання кислоти 5 г солі (0,0281 моль) розчиняли в 20 мл води і охолоджували до 0 °С. Суміш водного розчину Na-солі ДМА з діетиловим ефіром (15 мл) при інтенсивному перемішуванні підкислювали 9 мл 15 % розчину сірчаної кислоти. Діетиловий ефір екстрагував кислоту ДМА з води, запобігаючи її кислотному розкладу у водній фазі. Ефірний шар відокремлювали від водної фази. Після випаровування ефіру при кімнатній температурі отримали 3,9 г (0,0250 моль) 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти у вигляді прозорих кристалів.

За результатами потенціометричного титрування (рис. 1) спиртового розчину кислоти ДМА (0,1445 г) розчином NaOH (0,09329 моль/л) в етиловому спирті було визначено її вміст 94,2 % в отриманому продукті за формулою (1)

$$\omega = \frac{V_{(NaOH)} \cdot C_{(NaOH)} \cdot M_{(кислотиДМА)}}{10 \cdot m_{(наважки)}}, \% \quad (1)$$

Математичну обробку кривих титрування та їх моделювання проводили за допомогою EXCEL (MS) та MathCAD (MathSoft).

Результати та обговорення. Для прогнозування можливості кількісного визначення Na-солі ДМА потенціометричним титруванням необхідно знати константу дисоціації кислоти ДМА (K_a). Через те, що значення pK_a 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти відсутнє в літературі, ми визначали його експериментально [6] за кривою титрування (рис. 1) і рівнянням (2):

$$K = [H^+]_{1/2} = 10^{-pH_{1/2}}, \quad (2)$$

де $pH_{1/2}$ відповідає точці, в якій кислота прореагувала наполовину. Внаслідок цієї оцінки константи дисоціації кислоти ДМА (K_a) отримали значення $pK_a=6,46$ і $K_a=2,51 \cdot 10^{-5}$.

Зроблено спробу моделювання кривої титрування кислоти ДМА (рис. 1, а) за спрощеними рівняннями, які використовуються для водних розчинів [7], і проведено визначення pK_a за ділянкою до точки еквівалентності (рис. 2, а) та pK_s за ділянкою після точки еквівалентності (рис. 2, б). Середнє значення $pK_a=6,46$ визначене за рівнянням (3) для буферного розчину:

$$pK_a = pH + \lg[C_{кислоти}/C_{соли}] = pH + \lg[N_{кислоти}/N_{соли}] = pH + \lg[V_{т.е.}/V - 1] \quad (3)$$

N – кількість моль

$$N_{кислоти} = N_{кислоти}^0 - N_{соли}; \quad N_{соли}^0 = C(NaOH) \cdot V_{т.е.} - C(NaOH) \cdot V,$$

добре збігається з попередньою оцінкою pK_a за величиною $pH_{1/2}$ та рівнянням (2).

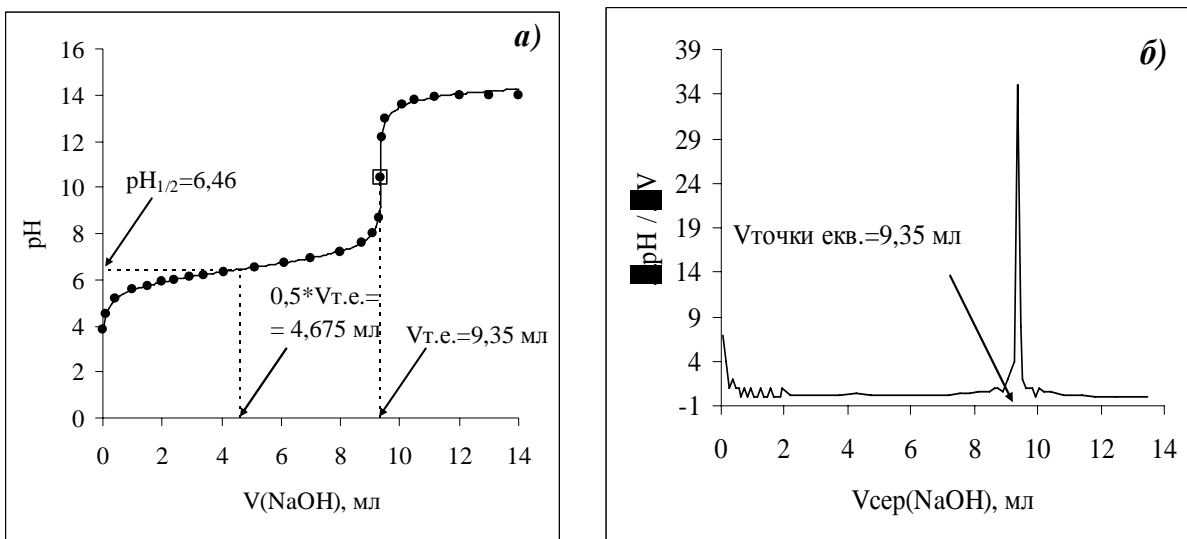


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування (а) та її перша похідна (б) для 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти в етиловому спирті розчином NaOH.
(● – вибрані експериментальні точки, — – модельна крива)

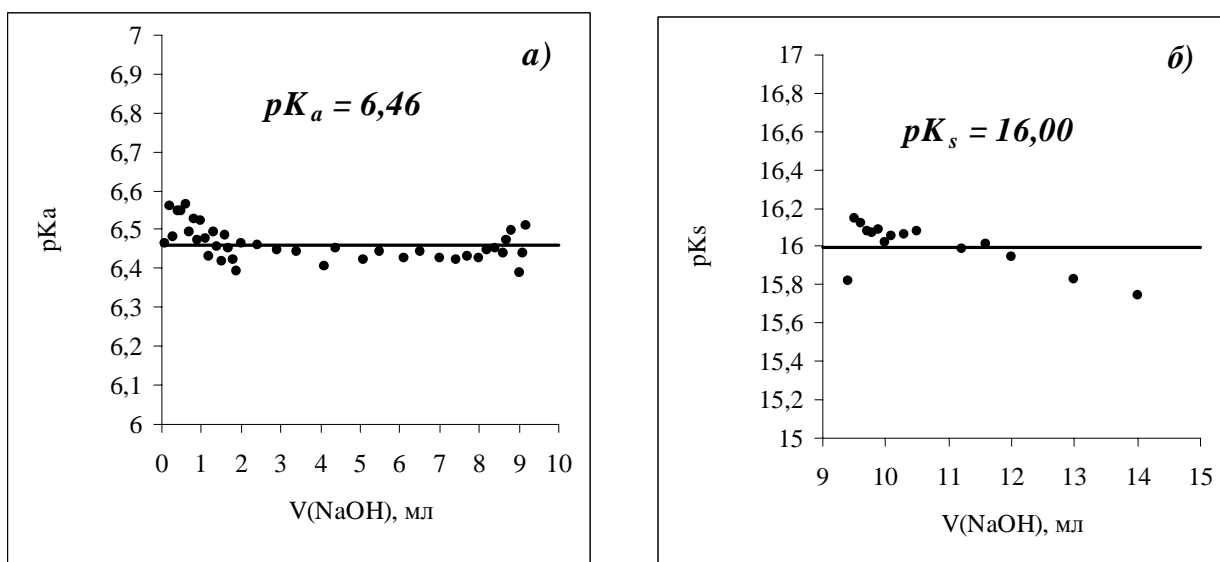
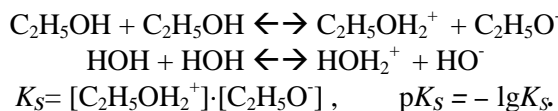


Рис. 2. Результати визначення pK_a (а) та pK_s (б) за ділянками кривої потенціометричного титрування для 2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбонової кислоти в етиловому спирті розчином NaOH.
(● – експериментальні точки, лінія – середнє значення)

Спирти, як і багато інших органічних розчинників, піддаються автопротолізу подібно до води, який характеризується відповідним іонним добутком K_S або величиною pK_S [8]:



Середнє значення $pK_S=16,00$ визначене за рівнянням (4) для ділянки надлишку титранту NaOH істотно відрізняється від величини, яка відома для етанолу з літератури $pK_S=18,54-18,95$ [8].

$$pK_S = pH - \lg[OH^-] = pH + \lg[C(NaOH) \cdot (V - V_{Т.е.})] = pH + \lg C(NaOH) + \lg(V - V_{Т.е.}) \quad (4)$$

Серед причин, які б пояснили таку різницю, необхідно звернути увагу, зокрема, на вміст 4 % води з $pK_S=14$ в азеотропі етанолу [8], а також на різницю в степені дисоціації електrolітів в

етанолі та воді і, як наслідок, буде різниця у рівняннях для моделювання кислотно-основних рівноваг. Крім того, величини рН для буферних розчинів змінюються у разі зміни вмісту води в органічному розчиннику, що показано на прикладі метанолу та етанолу в монографії [9], де різниця рН буферних розчинів становить 2 – 4 одиниці рН при переході від води до 90 – 100 % спирту.

Якщо застосувати спрощені рівняння, які використовуються для розрахунку рівноваг у водних розчинах, для моделювання кривої титрування кислоти ДМА (Рис.1, а), тоді доцільність застосування визначеної величини $pK_S=16,00$ підтверджується добрим узгодженням експериментального значення рН в точці еквівалентності 10,45 з розрахованим $pH_{т.е.}=10,56$ за модельним рівнянням (5) для рН розчину Na-солі ДМА, що утворена слабкою кислотою ДМА $pK_a=6,46$ та сильною основою NaOH:

$$pH_{т.е.}=0,5 \cdot (pK_S + pK_a + \lg C_{\text{соли}}) = 0,5 \cdot (16 + 6,46 + \lg 0,045078) = 10,56 \quad (5)$$

$$C_{\text{соли}} = C(\text{NaOH}) \cdot V_{т.е.} / (V_{\text{розчину}} + V_{т.е.}) = 0,09329 \cdot 9,35 / (10 + 9,35) = 0,045078 \text{ М.}$$

Подібне добре узгодження спостерігається і для експериментального значення $pH_0=3,80$ і розрахунку pH_0 у початковій точці кривої титрування, тобто для розчину слабкої кислоти ДМА без додавання титранту NaOH за рівнянням (6):

$$pH_0 = 0,5 \cdot (pK_a - \lg C_{\text{кислоти}}) = 0,5 \cdot (6,46 - \lg 0,08722615) = 3,76 \quad (6)$$

$$C_{\text{кислоти}} = C(\text{NaOH}) \cdot V_{т.е.} / V_{\text{розчину}} = 0,09329 \cdot 9,35 / 10 = 0,08722615 \text{ М.}$$

Визначення солей, які утворені слабкою кислотою та сильною основою, ґрунтується на реакції з сильною кислотою, однак у водних розчинах титрування є можливим за умови, якщо відповідна слабка кислота має достатньо малу константу дисоціації, тобто велике значення pK_a . Водний розчин солі титрували 0,1 М розчином хлоридної кислоти і при цьому не було зафіксовано стрибка на кривій титрування (1) (рис. 3, а).

Ширші можливості аналізу дає використання неводних розчинників [8]. На величину стрибка титрування в неводних розчинниках впливає не тільки константа дисоціації електроліту, з якого складається сіль та її концентрація, а й константа автопротолізу розчинника pK_S . В органічних розчинниках, зокрема спирті чи ацетоні, слабка кислота, яка утворюється під час титрування солі, дисоціює слабше ніж у воді [7].

Передбачення величини стрибка титрування солі в неводному розчиннику було проведено за номограмою прогнозування можливості кількісного потенціометричного титрування солей в неводних розчинниках. Ця номограма створена з використанням S-критерію кількісних взаємодій в точці еквівалентності під час титрування речовини. Величина S, вимірюється у відсотках і показує, яка частина аналізованої речовини вступила в реакцію в точці еквівалентності [10]. Згідно з правилами користування номограмою для вибраного розчинника – етанолу – за довідниковими даними визначали від'ємні логарифми констант автопротолізу розчинника ($pK_S=18,95$), дисоціації кислоти ($pK_{a1}=6,5$) і основи ($pK_{b1}=1$), які утворюють сіль та ($pK_a=2,0$) титранту [8, 10]. Задавались середнім значенням від'ємного логарифма термодинамічної константи солі для вибраного розчинника ($pK_C=2,2$) і $pC=1$ і 2 відповідно до можливої концентрації солі 0,1 і 0,01 моль/л [10].

За графіками ([10], рис. 3.6) при $pK_C=2,2$ і $pC=1$ і 2 визначали величини R і a, які дорівнювали відповідно 0,7 і 0,3 одиниці та 0,3 при $pK_a=2,0$. Значення P=6,35 і 6,75 (можна прийняти P=12) і Z=3,2 і 2,2 розраховували за рівняннями (7) і (8).

$$P = 25 - pK_S + pK_{b_1} - R \quad (7)$$

$$Z = pK_{a_1} - pK_a - pC - a \quad (8)$$

При $pC=1$ точка з координатами P=12 і Z=3,2 знаходиться нижче лінії G₁ номограми ([10], рис. 3.5), яка пов'язана з величиною S=97 %, і визначає межу кількісного потенціометричного титрування солей, тому за цих умов можливе кількісне потенціометричне титрування, стрибок рН в межах доданого титранту $\pm 1\%$ від точки еквівалентності – $\Delta pH_{\pm 1\%}=0,2$ одиниці рН. При $pC=2$ точка з координатами P=12 і Z=2,2 знаходиться вище лінії G₁, тому кількісний аналіз даної солі при концентрації C=0,01 М з допустимою точністю неможливий. Подібні результати отримали під час розрахунку з величиною $pK_S=16,00$, визначеною експериментально.

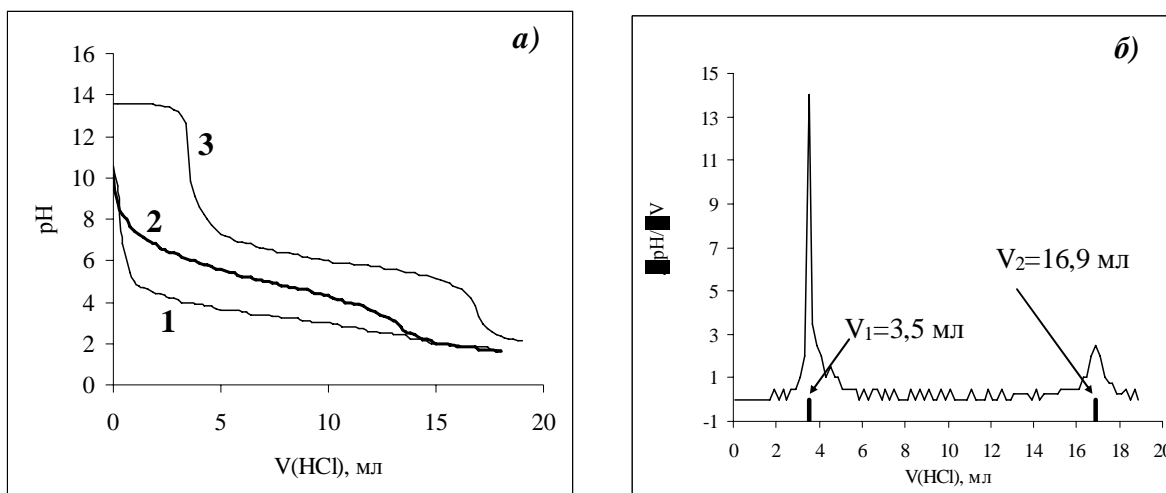


Рис. 3. Криві титрування (а) натрієвої солі 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти у воді (1) 0,1 моль/л водним розчином HCl та в етиловому спирті без добавки (2) та з добавкою NaOH (3) 0,09924 моль/л спиртовим розчином HCl
Перша похідна (б) для солі з добавкою NaOH (наважки: 1 – 0,2547г; 2 – 0,2382 г; 3 – 0,2302 г Na-солі ДМА + 0,0142 г NaOH)

За результатами потенціометричного титрування штучної суміші Na-солі ДМА з відомою добавкою NaOH (крива 3 та перша її похідна на рис. 3 а та б) було визначено вміст луку та солі в цій суміші (див. таблицю).

Результати потенціометричного титрування Na-солі ДМА і її суміші з NaOH в етиловому спирті

Досліджуваний розчин	Компонент	Внесено, г	Знайдено, г	Розбіжності, г	Відносні розбіжності, %
Розчин солі в етанолі	Na-сіль ДМА	0,2382	0,2314	0,0068	2,9
Розчин солі та NaOH в етанолі	Na-сіль ДМА	0,2302	0,2367	0,0065	2,8
	NaOH	0,0142	0,01389	0,00031	2,2

Для аналізу з реактора піпеткою відбирали ~0,2 мл реакційної суміші і зважували на аналітичних терезах. Наважку розчиняли в 10 мл етилового спирту і при постійному перемішуванні потенціометрично титрували 0,1 М стандартним спиртовим розчином соляної кислоти.

Розроблений метод аналізу був використаний для визначення виходу кислоти та розрахунку ступеня конверсії димеру альдегіду під час дослідження реакції Канніццаро для димеру метакролеїну.

Висновки. Згідно з проведеними розрахунками і експериментом метод прямого потенціометричного титрування в середовищі етанолу є достатньо чутливим і може бути використаний для дослідження процесу отримання натрієвої солі 2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбонової кислоти. Показано можливість застосування спрощених залежностей для водних розчинів під час моделювання потенціометричного титрування кислоти ДМА в середовищі 96 % етилового спирту.

1. Abdelaal M.Y., Abbas Y.A. *Synthesis and Characterization of Polyesters Based on 3,4-Dihydro-2H-Pyran-2-yl-methanol* // *Monatshefte fur Chemie*. 1996. Bd. 127. s. 1131. 2. Бельский М.Ф., *Гетероциклы в органическом синтезе*. – К.: Техніка. – 1970. – С. 246 – 254. 3. Whetstone R.R., *Cyclic organic compounds. Pat.USA 2479283. 16.08.49*. 4. Геїсман Т.А. *Реакция Канниццаро. Органические реакции*. – М: ИЛ. 1950. 2 Т. – 531 с. 5. Elliot R.A. *Studies on the Mechanism of the Cannizzaro Reaction* // *J. Am. Chem. Soc. Vol. 69. N 2. – 1947. – p. 289 – 294*. 6. Васильев В.П., *Аналитическая химия. В 2 ч.*

- Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
7. Алексеев В.Н., Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
8. Крешков А.П., Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982 – 256 с.
9. Александров В.В., Кислотность неводных растворов. – Харьков: Высшая школа. – 1981. – 152 с.
10. Худякова Т.А., Арбатский А.П., Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа: Справочник. – М.: Химия. – 1988. – 64 с.

УДК 547.313:542.943.67

Т.М. Петренкова

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ГОМОГЕННА КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ БІКАРБІДУ МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМУ

© Петренкова Т.М., 2007

За допомогою фотоколориметричного методу аналізу визначено вміст і ступінь окиснення вольфраму та молібдену у каталітичних фільтратах, які використовували під час епоксидування октену-1 гідроген пероксидом. Досліджено епоксидування та встановлена відмінність хімізму реакції епоксидування цього олефіну гідроген пероксидом у присутності складного карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ від хімізму дії гомогенних каталітичних систем на основі цієї сполуки.

Photocolorimetric analysis was used to determine the content and level of oxidation of tungsten and molybdenum in catalytic filtrates, which are used for the epoxidation of octene-1 by hydrogen peroxide. The investigation of the process of epoxidation of this olefine showed that the reaction mechanism for the epoxidation by hydrogen peroxide in the presence of molybdenum-tungsten carbide $(MoW)_2C$ differs from the mechanism observed for homogeneous catalytic systems based on the same compound.

Постановка проблеми. Розроблення технології одержання епоксидних сполук прямим окисненням α -олефінів гідроген пероксидом ставить завдання пошуку та дослідження ефективних каталітичних систем. Одним із перспективних каталізаторів для реакції епоксидування олефінів гідроген пероксидом вважаються сполуки на основі молібдену та вольфраму, що пояснює актуальність досліджень.

Аналіз останніх досліджень. Молібден-вольфрамовмісні сполуки каталізують процес епоксидування α -олефінів гідроген пероксидом [1–2]. Особливістю молібдену та вольфраму є їхня здатність утворювати комплекси різного ступеня стійкості з олефіном та оксигенвмісними сполуками. Лігандне оточення істотно впливає на каталітичну активність сполук цих металів.

Мета роботи полягала у дослідженні каталітичної активності гомогенної складової карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ (її форм, вмісту та ступеня окиснення металів у каталітичному фільтраті) в реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом.

Попередні досліди показали, що в присутності складного карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ епоксидування октену-1 гідроген пероксидом відбувається з участю його розчинної та твердої фаз [3,4].

Каталізатор розчиняється лише в присутності гідроген пероксиду (витримка порошку $(MoW)_2C$ з 25% безводним розчином гідроген пероксиду в органічному розчиннику (суміш діоксан – бензол = 1,2:1) за температури 366К протягом 10 хв. та відокремлення твердої частини каталізатора). Швидкість витрати гідроген пероксиду під час додавання олефіну в цьому разі нижча, ніж у присутності твердої частини каталізатора (табл. 1).