

**Висновки.** На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що ініціатор радикальних процесів АІБН сповільнює витрату гідропероксиду і нагромадження епоксиду під час епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності  $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  в атмосфері азоту і кисню та у присутності  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  і  $\text{MnO}_2$  в атмосфері азоту. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення впливу АІБН на окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів молібдену.

*Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № Ф 7/367-2001).*

1. Трач Ю.Б., Макота О.И., Никипанчук М.В., Пириг И.Ю., Макитра Р.Г. Эпоксидирование октена-1 и этилаллилэтилакрилата трет-бутилгидропероксидом в присутствии боридов металлов // *Нефтехимия*. – 2003. – Т. 43, № 6. – С. 464–467. 2. Trach Yu., Nykypanchuk M., Komarenska Z. Kinetics of the reaction between ethylallyl ethylacrylate and tert-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum catalysts // *Polish J. Chem.* – 2002. – Vol. 76. – P. 1323–1332. 3. Трач Ю.Б., Черній М.О. Кінетика епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу у присутності  $\text{MoB}$  // *Укр. хім. журн.* – 2003. – Т. 69, № 12. – С. 116–120. 4. Трач Ю.Б., Макота О.И. Гидропероксидное эпоксидирование октена-1 в присутствии  $\text{MoB}_2$  // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 245–248. 5. Котур М.Г., Козак С.И., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. Каталитическое окисление октена-1 в присутствии  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  // *Кинетика и катализ*. – 1987. – Т. 28, Вып. 3. – С. 602–607. 6. Котур М.Г., Козак С.И., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. Начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 в присутствии  $\text{MnO}_2$  // *Кинетика и катализ*. – 1986. – Т. 27, Вып. 5. – С. 1110–1114.

УДК 547.381.5

Н.М. Карп'як, С.С. Абаджев, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра аналітичної хімії

## АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ОДЕРЖАННЯ $\alpha$ -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ ЗА РЕАКЦІЄЮ МАННІХА

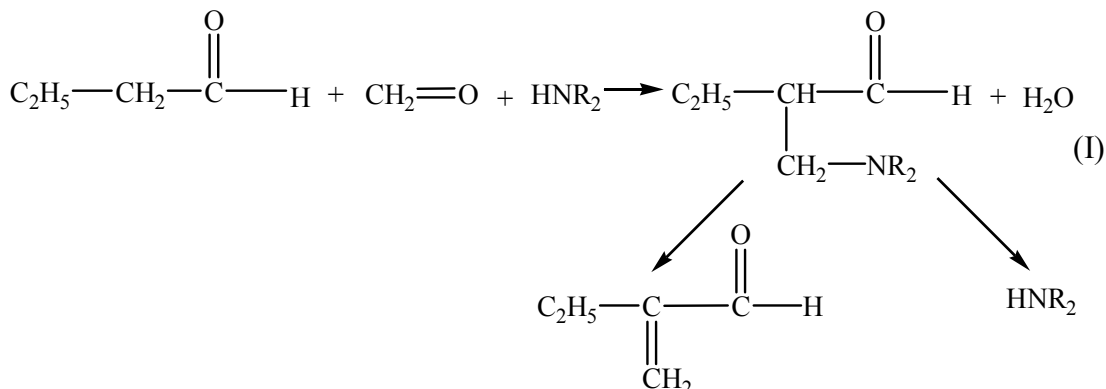
© Карп'як Н.М., Абаджев С.С., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й., Полюжин І.П., 2004

**З метою проведення аналітичного контролю процесу одержання  $\alpha$ -етил-акролеїну розроблено методику титриметричного визначення альдегідних груп гідроксиламіновим методом у присутності у реакційній суміші амінів різної будови як каталізаторів. Відносна похибка визначень не перевищує 3 %.**

**With the purpose of analytical control of  $\alpha$ -ethylacrolein obtaining at presence of different structure amines as catalysts the hydroxylamine method of aldehyde group determination was investigated for reaction mixtures. The relative deviation for determinations does not exceed 3 %.**

**Постановка проблеми.** Ненасичені альдегіди акролеїнового ряду є цінними мономерами, а також вихідними речовинами для одержання  $\alpha$ -алкілакрилових кислот та їх похідних. Тому розроблення ефективної методики аналітичного контролю процесу одержання  $\alpha$ -етилакролеїну є важливим науковим і практичним завданням.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** З усіх відомих способів найперспективнішим з технологічного погляду є синтез  $\alpha$ -етилакролеїну (ЕА) з формальдегіду (ФА) та масляного альдегіду (МА) за реакцією Манніха [1–3], яка відбувається через послідовні стадії утворення основи Манніха та її розпаду на  $\alpha$ -етил-акролеїн з регенерацією каталізатора (схема I).



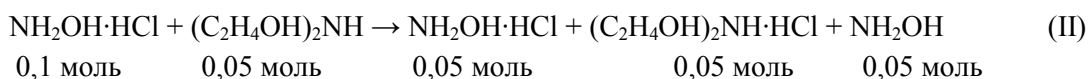
R= -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> і т. ін.

Найчастіше для визначення карбонільних груп в альдегідах та кетонах використовують метод, який ґрунтується на утворенні оксимів в реакції з гідроксиламіном солянокислим NH<sub>2</sub>OH·HCl [4]. Цей метод придатний для макровизначень і зсув рівноваги забезпечується зв'язуванням утвореної HCl за допомогою амінів, а також надлишком реагенту NH<sub>2</sub>OH·HCl. В роботах [5, 6] досліджено макровизначення карбонільних груп оксимуванням у присутності різних амінів. В роботі [7] запропоновано використати цей метод для мікровизначень -CH=O груп, застосовуючи триетаноламін для зсуву рівноваги, з точністю  $\pm 0,3\%$ .

Реакційна суміш під час синтезу ЕА містить три різні альдегіди (ФА, МА та ЕА), які практично рівноцінно вступають в реакцію з NH<sub>2</sub>OH·HCl. За перебігом реакції можна слідкувати за зменшенням кількості альдегідних груп згідно із схемою I, де з двох груп -CH=O утворюється одна. Крім того, реакційна суміш містить як каталізатор певний амін як максимум в стехіометричних кількостях до початкових альдегідів. При адаптації методики, запропонованої в роботі [7], для дослідження реакції Манніха виникла така проблема – амін-каталізатор реагує з HCl, збільшуючи витрату цього титранту, даючи занижені результати аналізу вмісту альдегідних груп. Очевидно, що результати аналізу будуть також залежати від вмісту каталізатора та його реакційної здатності стосовно HCl.

**Мета роботи.** Метою роботи є розроблення простої та надійної методики титриметричного визначення альдегідних груп гідроксиламіновим методом в присутності у реакційній суміші амінів різної структури.

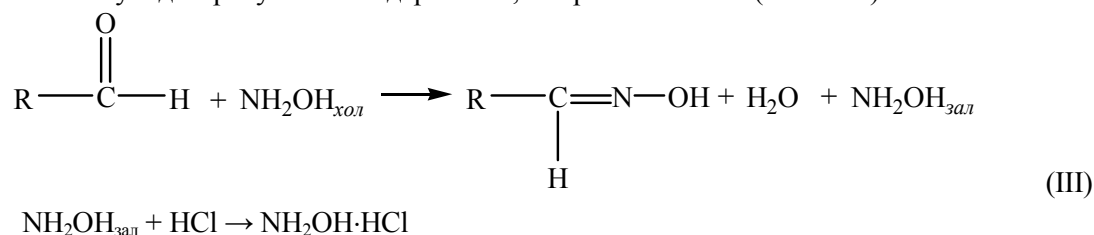
**Експериментальна частина.** Для приготування робочого розчину у мірну колбу об'ємом 100 мл вносили 7 г гідроксиламіну солянокислого (0,1 моль), розчиняли в 15 мл дистильованої води, додавали 5 г діетаноламіну (0,05 моль) і доливали 96-процентний етанол до мітки. У приготованому таким чином робочому розчині утворюється 0,05 моль вільного гідроксиламіну (схема II). Реакція за схемою II є можливою, оскільки  $pK_b(\text{NH}_2\text{OH})=8,05$  є більшим за  $pK_b((\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH})=5,12$ .



Точну кількість гідроксиламіну в робочому розчині визначали титруванням 5 мл робочого розчину ("холостої" проби) стандартним 0,1 М розчином хлоридної кислоти

$$v(\text{NH}_2\text{OH})_{\text{хол}} = \frac{V(\text{HCl})_{\text{хол}} \cdot C(\text{HCl})}{1000} \text{ моль}. \quad (1)$$

Кількість молів альдегідних груп визначали методом зворотного титрування, згідно з яким альдегіди взаємодіють з надлишком гідроксиламіну, утворюючи еквівалентну кількість оксиму, а залишок гідроксиламіну відтитровували стандартним 0,1 М розчином HCl (схема III):



$$\nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = \nu(\text{NH}_2\text{OH})_{\text{хол}} - \nu(\text{NH}_2\text{OH})_{\text{зал}} \quad (2)$$

$$\nu(\text{NH}_2\text{OH})_{\text{зал}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \text{ моль} \quad (3)$$

$$\nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_{\text{хол}} - V(\text{HCl})]}{1000} \text{ моль} \quad (4)$$

Методика аналізу полягає в тому, що в конічну колбу з пришліфованим корком об'ємом 100 мл піпеткою вносили 5 мл робочого розчину, до якого додавали наважку (~0,5 г) реакційної суміші. Вміст колби перемішували до повного розчинення наважки і витримували 30 хв. Для “холостої” проби в другу конічну колбу вносили тільки 5 мл робочого розчину. Перед початком титрування в кожену колбу додавали піпеткою по 2 мл насиченого розчину хлориду натрію (для підвищення чіткості зміни забарвлення при визначенні кінцевої точки титрування за рекомендаціями [7]) і 3–4 краплі індикатора бромфенолового синього. Обидва розчини титрували стандартним 0,1 М розчином HCl. Бромфеноловий синій як індикатор для цього титрування був вибраний згідно з [7] та проведено експериментальну перевірку його придатності методом потенціометричного титрування.

В реакційній суміші, окрім альдегідів, присутній амін ( $\text{HNR}_2$ , див. схема I) як каталізатор, який при титруванні реагує зі стандартним розчином HCl за схемою IV, тому в кінцевій формулі (6) для розрахунку кількості альдегідних груп у наважці необхідно врахувати об'єм 0,1 М розчину HCl, який пішов би на титрування відомої кількості каталізатора у відібраній пробі  $V(\text{HCl})_{\text{ам}}$  за рівнянням (5):



$$V(\text{HCl})_{\text{ам}} = \frac{m_{\text{н}} \cdot m_{\text{ам}} \cdot 1000}{m_{\text{заг}} \cdot M_{\text{ам}} \cdot C(\text{HCl})} \text{ мл} \quad (5)$$

де  $V(\text{HCl})_{\text{ам}}$  – об'єм стандартного 0,1 М розчину HCl, який пішов би на титрування відомої кількості каталізатора у відібраній пробі;  $C(\text{HCl})$  – молярна концентрація розчину HCl, моль/л;  $m_{\text{заг}}$  – загальна маса реакційної суміші, г;  $m_{\text{н}}$  – маса наважки проби реакційної суміші, г;  $m_{\text{ам}}$  – маса аміну в реакційній суміші, г;  $M_{\text{ам}}$  – молярна маса аміну, г/моль.

$$\nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = \frac{[C(\text{HCl})_{\text{хол}} - V(\text{HCl}) + V(\text{HCl})_{\text{ам}}]}{1000} \text{ моль} \quad (6)$$

де  $V(\text{HCl})_{\text{хол}}$  – об'єм 0,1 М розчину HCl, який витрачено на титрування “холостої” проби, мл;  $V(\text{HCl})$  – об'єм 0,1 М розчину HCl, який витрачено на титрування проби з наважкою реакційної суміші, мл.

Тоді загальну кількість речовини (альдегідних груп) в реакційній суміші розраховували за формулою (7):

$$\nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_{\text{хол}} - V(\text{HCl}) + V(\text{HCl})_{\text{ам}}] \cdot m_{\text{заг}}}{m_{\text{н}} \cdot 1000} \text{ моль} \quad (7)$$

Оскільки згідно із реакцією Манніха (схема I) при взаємодії МА з ФА утворюється ЕА, тобто з двох альдегідних груп одержується тільки одна, то молярну концентрацію МА в реакційній суміші розраховували за формулою:

$$\nu(\text{МА}) = \nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O})_{\text{заг}} - \nu(\text{CH}_2=\text{O}),$$

$$C(MA) = \frac{v(MA)}{V_{\text{заг}}} \text{ моль/л,} \quad (9)$$

де  $v(MA)$  – кількість речовини МА в реакційній суміші, моль;  $V_{\text{заг}}$  – загальний об'єм реакційної суміші, л.

Для перевірки правильності розробленої методики провели визначення альдегідних груп в модельних сумішах, які містили один альдегід (ФА, МА чи ЕА) та певний амін-каталізатор (еквімолярні кількості) у діоксані як розчиннику. Як приклад, в таблиці наведено результати титриметричного аналізу МА в модельних сумішах та відповідні відносні похибки ( $\delta$ , %) для оцінки точності запропонованої методики.

#### Результати титриметричного аналізу масляного альдегіду в модельних сумішах

№	Аміни	* $v(MA)_{\text{зав}}$ , моль·10 <sup>3</sup>	$v(MA)_{\text{виз}}$ , моль·10 <sup>3</sup>	$\delta$ , %
1	Диметиламін	1,663	1,638	1,5
2	Морфолін	1,291	1,324	2,6
3	Піперідин	1,539	1,546	0,5
4	Триетиламін	1,322	1,330	0,6
5	Діетиламін	1,126	1,114	1,1
6	Дибутиламін	1,686	1,654	1,7
7	Триетаноламін	1,287	1,274	1,0
8	Діетаноламін	1,660	1,630	1,8
9	2-(диметиламіно)етанол	1,431	1,471	2,8

\* $v(MA)_{\text{зав}}$  – дійсний вміст МА в реакційній суміші, моль

Як видно з таблиці величина  $\delta$ , %, знаходиться межах 0,5–3 % і перевищує відносну похибку  $\pm 0,3$  % методики запропонованої в роботі [7], що очевидно зумовлено впливом аміну, зокрема його кількістю та природою.

**Висновки.** Відносна похибка поданої методики титриметричного аналізу не перевищує 3 %, що дає змогу успішно використовувати її для проведення аналітичного контролю одержання  $\alpha$ -етил-акролеїну.

1. Миронов Г.С., Фарберов М.И., Корицунов М.А. Синтез альдегидов акролеинового ряда на основе реакции Манниха // *Химия и химическая технология*. – 1962. – № 33. – С. 33–48. 2. Фарберов М.И., Миронов Г.С. Технический синтез карбонильных мономеров на основе реакции Манниха // *Кинетика и катализ*. – 1963. – Т. 4, Вып.4. – С. 526–533. 3. Піх З.Г., Федевич М.Д., Ятчишин Й.Й., Ключківський А.І. Синтез вищих альдегідів акролеїнового ряду // *Вісн. Львів. політехн. ін-ту*. – 1975. – № 96. – С. 56–59. 4. Мазор Л. Методы органического анализа. – М.: Мир, 1986. – 584 с. 5. Bryant W.M., Smith D.M. *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 57 (1935). 6. Desseine G. *Bull. Soc. chim. France* [5] 12. – 967 (1945). 7. Климова В.А., Забродина К.С. Микроопределение карбонильной группы методом оксимирования // *Изв. АН СССР, отд. хим.* – М., 1959. – С. 175–176.