

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

## ГАЗОРІДИННА ХРОМАТОГРАФІЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЗА СИНТЕЗОМ 2-КАРБОЕТОКСИ-2,5-ДІЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ПІРАНУ

© Карп'як Н.М., Полюжин І.П., Маршалок Г.О., Шаповал П.Й. 2006

Розроблено методику газохроматографічного аналізу реакційної суміші одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану, згідно з якою відносна похибка газохроматографічних визначень не перевищує 7 – 8 %.

The GC method was investigated for analysis of reaction mixture from synthesis of 2-carboethoxy-2,5-diethyl-3,4-dihydro-2H-pyran and relative errors of GC determinations are not more than 7 – 8 %.

**Постановка проблеми.** Димери  $\alpha$ -етилакролеїнів та їхні похідні належать до маловивченого класу хімічних сполук – піранів. Вони є цінними вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, фунгіцидів, інсектицидів, лікарських препаратів [1]. Тому розроблення ефективної методики аналітичного контролю одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану є важливим науковим і практичним завданням.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Синтез димеру  $\alpha$ -етилакролеїну та циклізація  $\alpha$ -етилакролеїну з етиловим ефіром  $\alpha$ -етилакрилової кислоти з утворенням 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану відбувається за реакцією Дільса-Альдера [2]. Для дослідження кінетики приєднання  $\alpha$ -етилакролеїну до етилового ефіру  $\alpha$ -етилакрилової кислоти найдоцільніше використовувати газорідинну хроматографію (ГРХ), як, наприклад, це було зроблено у разі приєднання акролеїну до вінілово-етилового ефіру у [3]. Подібну методику аналізу [4] було розроблено для контролю за димеризацією  $\alpha$ -етилакролеїну.

**Мета роботи.** Метою цієї роботи є розроблення ефективної методики газохроматографічного аналізу реакційної суміші циклізації  $\alpha$ -етилакролеїну (ЕА) з етиловим ефіром  $\alpha$ -етилакрилової кислоти (ЕФ) для встановлення оптимальних умов синтезу 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану (ДЕП).

**Експериментальна частина.** Для аналізу реакційної суміші на приладі GCHF 18.3 вибрано оптимальні умови хроматографування:

- детектор за теплопровідністю – ДТП, струм детектора – 200 мА;
- колонка з нержавіючої сталі довжиною 2 м, діаметром – 4 мм, заповнена 3 % ХЕ – 60 на Chromaton-N-Super 0.16-0.20 мм;
- температура колонки 388 К;
- температура детектора 453 К;
- температура випарника 463 К;
- витрата газу-носія (водень) при температурі 290 К 19 мл/хв;
- реєстратор – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) з комп'ютером IBM-286;
- масштаб реєстрації: 1:1;

об'єм проби, введеної в хроматограф мікрошприцом МШ-10, становив 1 мкл.

На хроматограмах (рис.1) для реакційних сумішей циклізації ЕА та ЕФ виявлено чотири основні піки – ЕА ( $t_R = 53$  с), ЕФ ( $t_R = 69$  с), ДЕА ( $t_R = 236$  с), ДЕП ( $t_R = 552$  с) та пік домішки  $\alpha$ -етилакрилової кислоти (К) ( $t_R = 163$  с). Параметри розділення піків димеризації ЕА та ЕФ у

калібрувальних сумішах наведено в табл. 1. За  $R_S(n-m)$  ступінь розділення становить не менше ніж 99 %.

Таблиця 1

**Параметри розділення піків для реакційної суміші циклізації ЕА та ЕФ**

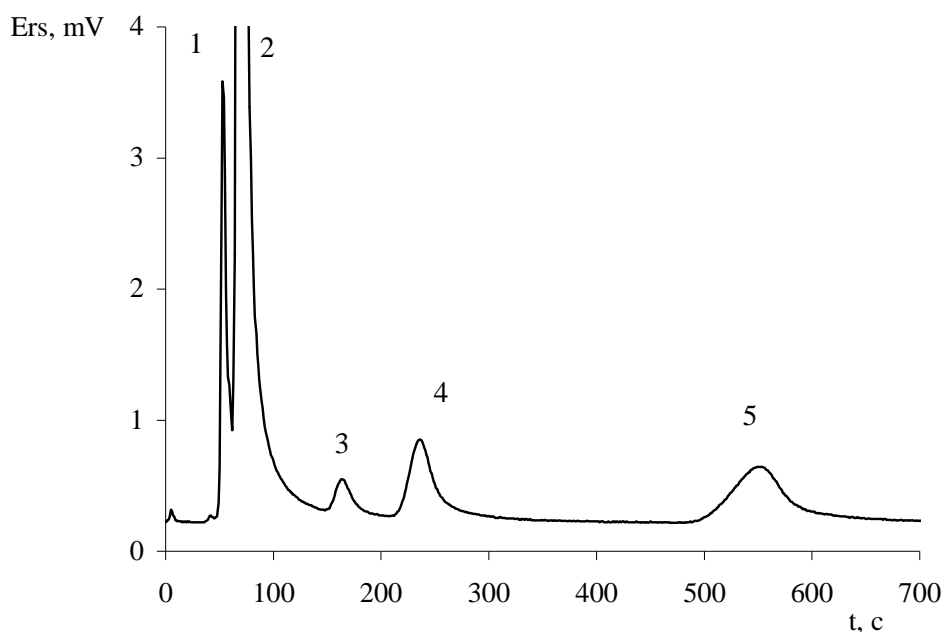
№	Речовина	$t_R$ , с	$\omega_{0,5}$ , с	$N_{TT}$ (кількість теоретичних тарілок)	Асиметрія на висоті піка 10 %	Асиметрія на висоті піка 50 %	Розрізнення двох піків (n-m), $R_S(n-m)$
1	ЕА	53	4,7622	686	-	0,5100	1,4107-(1-2)
2	ЕФ	69	6,5798	609	0,4599	0,6544	4,2222-(2-3)
3	К	163	15,6835	598	0,4599	0,6131	1,9014-(3-4)
4	ДЕА	236	22,7092	598	0,5086	0,8818	4,3461-(4-5)
5	ДЕП	552	50,0000	675	0,7222	1,3809	-

Калібрувальні суміші (табл. 2) готували на основі ЕА, ЕФ та ДЕА, зважуючи необхідні кількості компонентів на аналітичних вагах. Чистота компонентів за методом ГРХ з ДТП становила: ЕА – 99,73 % (домішка ДЕА – 0,27 %), ЕФ – 98,54 % (домішка К – 1,46 %), ДЕА – 98,48 % (домішка ЕА – 1,52 %) Концентраційні діапазони компонентів калібрувальних сумішей були узгоджені з концентраціям відповідних речовин в реакційних пробах термічної димеризації ЕА та ЕФ.

Таблиця 2

**Склад калібрувальних сумішей ЕА, ЕФ та ДЕА  
(маси компонентів, відкориговані з урахуванням вмісту домішок  
за даними про чистоту речовин)**

№ суміші	m(ЕА), г	m(ЕФ), г	m(ДЕА), г	$\omega$ (ЕА), %	$\omega$ (ЕФ), %	$\omega$ (ДЕА), %
1	0,026628	0,141898	0,000072	15,79	84,16	0,04
2	0,094264	0,508269	0,046736	14,52	78,28	7,20
3	0,043313	0,249700	0,047287	12,73	73,38	13,90
4	0,011130	0,080901	0,029770	9,14	66,42	24,44
5	0,016109	0,163971	0,100391	5,74	58,46	35,79
6	0,017465	0,100412	0,097735	8,10	46,57	45,33



Хроматограма реакційної суміші циклізації ЕА та ЕФ:

Площа піка була взята як кількісний параметр хроматографічних піків, що не залежить від незначних змін умов хроматографування внаслідок роботи регуляторів температури та витрати газу носія. Площу піка знаходили за індивідуальною базовою лінією для кожного піка, проводячи її через точки мінімумів між піками. Для піків ЕА та ЕФ проводили спільну базову лінію, а площі піків розділяли від мінімуму (западини) по перпендикуляру до осі часу. Площу піка, зареєстрованого в числовій формі, розраховували методом числового інтегрування за сумою трапецій. Кількісний аналіз виконували методом внутрішньої нормалізації, оскільки попередньо методом внутрішнього стандарту було встановлено, що при термічній димеризації ЕА та ЕФ в дослідженому інтервалі температур 140 – 190 °С практично не утворюються високомолекулярні продукти, які незворотно затримуються на колонці і тому не реєструються на хроматограмі.

Як внутрішній стандарт при нормалізації калібрувальних коефіцієнтів було вибрано ЕФ, оскільки його пік є найбільшим, що забезпечує мінімальну відносну похибку при вимірюванні площі. Встановлено, що існує лінійна залежність (1) між масовою часткою ЕА, ЕФ і ДЕА та відносною часткою площі ( $S$ ) хроматографічних піків відповідних речовин ( $i = \text{ЕА, ЕФ і ДЕА, } n=3$ ).

$$\omega_i(\%) = a_i \cdot \frac{S_i}{\sum_{j=1}^n S_j} + b_i \quad (1)$$

Ці залежності (1) можна безпосередньо використати для розрахунку концентрації у досліджуваних реакційних сумішах циклізації. Параметри калібрувальних залежностей (1) між масовою часткою ЕА, ЕФ і ДЕА та відносною часткою площі ( $S$ ) хроматографічних піків наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Параметри калібрувальних залежностей (1) між масовою часткою ЕА, ЕФ і ДЕА та відносною часткою площі ( $S$ ) хроматографічних піків**

Речовина	$a$	$b$	$R_{\text{сорт}}$	Діапазон концентрацій, % мас.
ЕА	80,6333	0,0321	0,9977	5 – 15
ЕФ	182,3968	-61,1267	0,9894	45 – 85
ДЕА	141,3752	-1,9203	0,9989	0 – 45

Таблиця 4

**Результати аналізу реакційної суміші**

Речовина	$S$ , мВ·с	$\omega$ , % за площами піків (всі $f_i=1$ )	$\omega$ , % за залежностями (1) табл.3	$\omega$ , % за залежністю (2) з нормалізованими коефіцієнтами
ЕА	21,5149	8,03	6,51	6,32
ЕФ	201,3706	75,18	75,99	73,64
ДЕА	17,0150	6,35	7,06	7,58
ДАП	27,9661	10,44	12,84	12,46
Сума	267,8686	100,00	102,40	100,00

Нормалізовані калібрувальні коефіцієнти для ЕА та ДЕА становили відповідно  $f(\text{ЕА})=0,8034$  та  $f(\text{ДЕА})=1,2182$ . Для ДЕП нормалізований калібрувальний коефіцієнт було прийнято таким самим, як для ДЕА, тобто 1,2182, оскільки за подібністю структури цих сполук можна допустити, що вони будуть мати близькі значення теплопровідностей, а отже, практично однакові чутливості детектора за теплопровідністю (ДТП) до них. Отже, розрахункова формула для масової частки за методом внутрішньої нормалізації з урахуванням коефіцієнтів чутливості ДТП до досліджених речовин буде такою (2):

$$\omega_i(\%) = f_i \cdot \frac{s_i}{0,8034 \cdot s(EA) + 1 \cdot s(E\Phi) + 1,2182 \cdot s(ДЕА) + 1,2182 \cdot s(ДЕП)} \quad (2)$$

При переході до молярних концентрацій вважали, що густина реакційної суміші дорівнює сумі густин компонентів з врахуванням їхньої масової частки в пробі.

У табл. 4 подано результати аналізу реакційної суміші, хроматограма якої зображена на рисунку із застосуванням трьох різних методів розрахунку.

Дані з табл. 4 показують, що метод за площами піків, коли всі  $f_i=1$ , дає порівняно з двома іншими дещо завищені результати для ЕА і, відповідно, менші значення для ДЕА та ДЕП. За методом, що використовує залежності (1) з параметрами, поданими в табл. 3, сума концентрій виходить дещо більшою, ніж 100 %. Очевидно це зумовлено більшою похибкою у визначенні концентрації ЕФ, якого найбільше в реакційній суміші. Це підтверджується і результатами для ЕА, ДЕА та ДЕП, які згідно з обома методами практично не відрізняються. Встановлено на основі калібрувальних сумішей, що відносна похибка визначення продуктів циклізації ЕА та ЕФ методом газорідинної хроматографії не перевищує 7 – 8 %.

1. Бельський М.Ф. *Гетероцикли в органічному синтезі*. – К. – 1970. 2. *Общая органическая химия / Под ред. С.В. Яроцкого*. – М. – 1982. т.2 – с.543 – 545. 3. Rajca A. *Kinetyka reakcji cykloaddycji eteru winilowo-etylowego do akroleiny i problemy doboru ukladu reakcyjnego dla tej reakcji*.- *Przemysl Chemiczny*. 62/3.-1983.- s.162-164. (*РЖ Химия*, 1Н170, 1984). 4. Карп'як Н.М., Полюжсин І.П., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й. *Аналітичний контроль процесу одержання димеру  $\alpha$ -етилакролеїну* // *Вісник НУ "Львівська політехніка"*. – 2004. – №497. – С. 3 – 6.

УДК 543.54+547.381.5+547.812

Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, М.Д. Федевич, Й.Й. Ятчишин

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра аналітичної хімії

## СИНТЕЗ 2-КАРБОЕТОКСИ-2,5-ДИЕТИЛ-3,4-ДИГІДРО-2Н-ПИРАНУ

© Карп'як Н.М., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Полюжсин І.П., Ятчишин Й.Й., 2006

**Розглянуто методики синтезу похідних димерів  $\alpha$ -алкілакролеїнів. На основі таких критеріїв, як конверсія  $\alpha$ -етилакролеїну, виходи та селективності основних продуктів запропоновано оптимальні умови циклізації  $\alpha$ -етилакролеїну та етилового ефіру  $\alpha$ -етилакрилової кислоти до 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану.**

**The synthetic methods for derivatives of  $\alpha$ -alkylacrolein dimers were observed. For cyclization of  $\alpha$ -ethylacrolein and ethyl ester  $\alpha$ -ethylacrylic acid with formation of 2-carboxy-2,5-diethyl-3,4-dihydro-2H-pyran the optimal conditions were proposed on the basis of such criteria as the conversion of  $\alpha$ -ethylacrolein, yields and selectivities of main products.**

**Постановка проблеми.** Похідні димерів  $\alpha$ -алкілакролеїнів належать до маловивченого класу хімічних сполук – піранів, літературні відомості про методи синтезу, властивості та галузі застосування яких практично відсутні. Відомо, що деякі похідні піранів проявляють бактерицидні та фунгіцидні властивості, використовуються як регулятори росту та як засоби боротьби з фітофторозом рослин для потреб агропромислового комплексу [1–5], інші застосовуються в промисловості – хімічній (як проміжні продукти для синтезу похідних з поліфункціональними властивостями) [6,7], фармацевтичній (для виробництва антибіотиків, протипухлинних препаратів) [8], парфумерній (ароматизатори у виробництві мийних, у парфумерних композиціях) [9]. Створення вітчизняної сировинної бази для промислового випуску широкого асортименту реакційноздатних речовин на основі димерів  $\alpha$ -алкілакролеїнів вимагає розвитку теоретичної та експериментальної бази даних для прогнозування взаємного впливу функціональних груп та замісників в молекулі похідних димерів  $\alpha$ -