

- Импортозамещение

Еще одно достоинство – отсутствие необходимости закупки СО из других стран, что выгодно для государства в экономическом плане.

Для введения предлагаемых СО в лабораторную практику подготовлен проект технических условий на производство СО и идет подготовка проведению межлабораторных сличительных испытаний по определению метрологических характеристик отечественных СО.

### Литература

1. СТБ ГОСТ Р 51698 «Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».
2. Черепица С.В., Задрейко Ю.В., Кулевич Н.В., Сытова С.Н. Разработка стандарта для контроля качества алкогольной продукции // Стандарты и качество. 2014. №5. С. 40–42.
3. International Organization of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of wine and must analysis. 2009. Vol.1 and 2.
4. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks (2000).
5. International Organisation of Legal Metrology, Recommendation No. 22, Alcoholometry, “International Alcoholometric Tables”, Forth International Conference of Legal Metrology. France. 1972.
6. ГОСТ 3639–79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта.
7. Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N.V. et al. Direct determination of volatile compounds in spirit drinks by gas chromatography // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2013. Vol.61. N 12. P. 2950–2956.

## ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАСТВОРАМИ 1-МЕТИЛХИНОЛИНИЯ МЕТИЛСУЛЬФАТА В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

С. А. Лапытько, А. В. Онищук

### ВВЕДЕНИЕ

Экстракция является одним из важнейших методов выделения, разделения и концентрирования веществ, который широко используется в аналитической химии [1]. Зачастую в жидкостно-жидкостной экстракции используют не смешивающиеся с водой органические растворители, которые не всегда удовлетворяют требованиям эффективности, безопасности, стабильности, возможности повторного использования. Кроме этого, данные растворители характеризуются невысокой дифференцирующей способностью к экстракции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного строения [2].

Для преодоления вышеуказанных недостатков в последнее время предпринята попытка заменить традиционные органические растворители на ионные жидкости. Несмотря на то, что данные системы удовлетворяют требованиям «зеленой химии», их применение ограничено ввиду невысокой степени извлечения ПАУ и дороговизны.

В данной работе вместо ионных жидкостей предлагается использовать растворы аналогичных им по строению четвертичных аммониевых солей в метиловом спирте. Достоинством данных соединений является простота регенерации метилового спирта и соли, а также относительно высокая степень извлечения ароматических углеводородов при использовании этих систем.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экстракционных системах н-гептан – раствор органической соли в метиловом спирте были определены константы распределения 11 ПАУ.

В качестве полярной фазы использовали раствор 1-метилхинолиния метилсульфата с различной концентрацией органической соли (0,25 М; 0,50 М) в метаноле. Структурная формула представлена на рисунке 1.

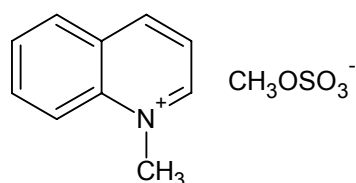


Рис. 1. Структурная формула

В качестве неполярной углеводородной фазы использовался н-гептан марки ч.

Концентрация приготовленных гептановых растворов ПАУ составляла  $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л. Данные растворы являлись насыщенными.

Экстракцию гептанового раствора ПАУ проводили в стеклянных пробирках при температуре  $293 \pm 1$  К. Температура поддерживалась водяным термостатом TW-2 EMLI. Время достижения экстракционного равновесия составляло 10-15 минут. В результате проведения экстракции концентрация вещества в неполярной фазе уменьшалась.

Спектрофотометрические измерения осуществляли на спектрофлуориметре СМ 2203 с кварцевой кюветой  $l=1$  см.

Константа распределения рассчитывалась по следующей формуле:

$$P = \frac{C_{гепт}}{C_{гепт(исх)} - C_{гепт}} \cdot \frac{V_{пол}}{V_{гепт}}, \quad (1)$$

где  $C_{гент}$  и  $C_{гент(исх)}$  – концентрация углеводорода в гептановой фазе после экстракции и до неё соответственно,  $V_{пол}$  и  $V_{гент}$  – объёмы полярной и гептановой фаз.

Для определения экстрагирующей способности исследуемой соли по отношению к гидрофобным органическим веществам была также рассчитана величина инкремента метиленовой группы. Данный показатель учитывает прочность пространственной структуры раствора [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем исследовании было установлено, что с ростом концентрации соли уменьшается растворимость н-гептана в полярной фазе и одновременно растет его константа распределения между собственной фазой и солевым раствором. Увеличение константы распределения, соответственно, приводит к росту величины  $I_{CH_2}$  (таблица 1).

Таблица 1

**Величины инкремента метиленовой группы ( $I_{CH_2}$ ) и констант распределения гептана в экстракционной системе гептан – полярная фаза**

Концентрация соли, М	0,0	0,25	0,50
P	4,4	6,5	7,6
$I_{CH_2}$	0,08	0,10	0,11

Причиной роста инкремента метиленовой группы может служить координирование молекулы метилового спирта за счет сильных сольватационных взаимодействий с ионами соли.

Данные по распределению ПАУ в анализируемой системе в сравнении с другими экстракционными системами представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Константы распределения ПАУ в системе н-гептан – раствор 1-метилхинолиния метилсульфата в метаноле, н-гептан – ДМСО, н-гептан – ДМФА**

Вещество	Концентрация соли, М			ДМСО [4]	ДМФА [4]
	0,0 [4]	0,25	0,50		
Бензол	1,2	1,4	1,1	0,97	0,62
Нафталин	1,2	1,1	1,3	0,50	0,29
Азулен	0,74	0,56	0,61	–	–
Антрацен	2,1	0,90	0,89	0,40	0,18
Тетрацен	2,3	0,50	0,46	0,33	0,13
Дифенил	1,3	1,3	1,1	0,59	0,32
П-терфенил	1,9	1,5	1,3	0,47	0,14
$\alpha, \alpha'$ -динафтил	3,1	1,9	1,6	0,40	0,10
Перилен	1,4	0,48	0,35	0,11	0,050
9,10-бис-(2-фенилэтинил)антрацен	2,0	0,72	0,75	–	–
Рубрен	4,7	0,45	0,53	–	–

Природа ароматических углеводородов достаточно сложным образом влияет на константу распределения. В изученных системах наблюдается следующая закономерность: чем больше ароматических колец, тем ниже константа распределения. Необходимо отметить также и то, что бензол сравнительно слабо извлекается полярной фазой данной системы.

Наблюдаемые эффекты обусловлены, с одной стороны, специфическими сольватационными эффектами между солью и аренами, в первую очередь,  $\pi$ -комплексобразованием аренов с катионом соли. Наряду с этим, имеет место и противоположный сольватационным взаимодействиям эффект выталкивания гидрофобных углеводородов полярной фазой [4].

Полученные результаты показывают, что система *n*-гептан – растворы 1-метилхинолиния метилсульфата в метиловом спирте является селективной по отношению к конденсированным ПАУ. Стоит отметить, что для углеводородов, содержащих изолированные ароматические кольца, степень извлечения солевым раствором относительно невелика.

Было также найдено, что для данной системы константа распределения тетрацена и перилена имеет низкое значение.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать вывод о перспективности использования систем на основе 1-метилхинолиния метилсульфата для выделения отдельных представителей ПАУ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что растворы 1-метилхинолиния метилсульфата в метаноле обнаруживают высокое сродство к конденсированным полициклическим ароматическим углеводородам и практически не проявляют такового в отношении ПАУ, содержащих изолированные бензольные кольца. Разделяющая способность экстракционных систем растет с увеличением концентрации соли в полярной фазе. Полученные данные открывают возможность для поиска более селективных экстрагентов ПАУ на основе четвертичных аммониевых солей.

## Литература

1. Плетнев И. В., Смирнова С. В., Хачатрян К. С., Зернов В. В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Рос. хим. журн. 2004. № 6. С. 51–58.
2. Лещев С. М., Новик Н. П., Онищук В. И., Синькевич А. В. Сольвофобные эффекты в жидкостях различной природы и их влияние на экстракцию и растворимость полициклических ароматических углеводородов // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1802–1807.
3. Лещев С. М., Рахманько Е. М. О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителей // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 6. С. 136–138.

4. Синькевич А. В. Сольватация гидрофобных ароматических соединений и их экстракционное разделение и концентрирование: Дис. ... к-та хим. наук. М. 2003. 129 с.

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К СИНТЕЗУ 2,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛАЦЕТАЛЯ 3-БРОММЕТИЛ-3-БУТЕНАЛЯ

В. С. Масюк

2,6-Дизамещенные тетрагидропираны - важные структурные фрагменты, содержащиеся во многих биологически активных природных соединениях (рисунок 1) [1, 2]. Поэтому поиск эффективных методов синтеза данного типа соединений является актуальной задачей.

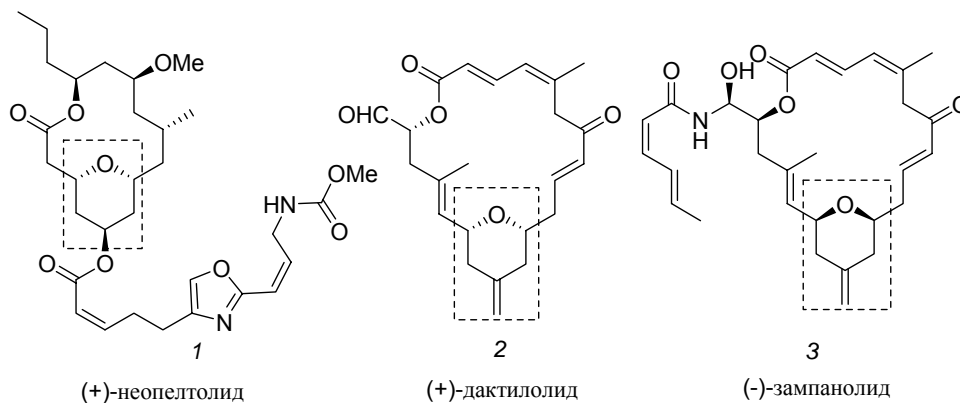


Рис. 1. Примеры природных макролидов, обладающих противоопухолевой активностью

Предложенный подход включает промежуточное образование лактола 4, который может быть получен через последовательность реакций из ключевого аллилбромида 5 и альдегида 6. Реакция олефинирования лактола 4 и последующая внутримолекулярная циклизация ненасыщенного спирта 7 по реакции Михаэля обеспечивает получение целевого 2,6-дизамещенного тетрагидропирана (8) (схема 1).

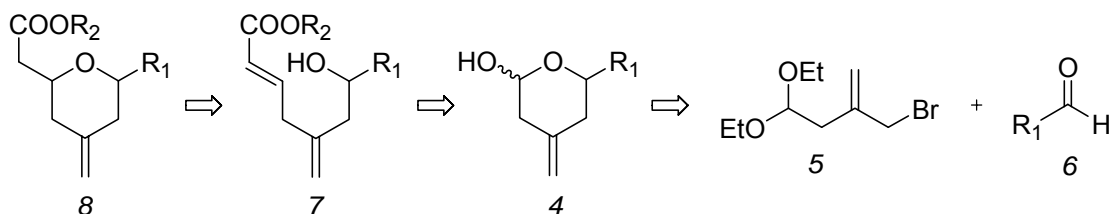


Схема 1

Для получения аллилбромида 5 нами был использован этил-3,3-диэтоксипропионат (9), который при взаимодействии с тремя эквивалентами этилмагнийбромида в присутствии каталитических количеств тетраизопророксида титана (20 мольн. %) в среде тетрагидрофурана был