



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 5157

(13) U

(51) 7 G01N21/78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МЕЗОВИННОЇ КИСЛОТИ У СУМІШІ ІЗОМЕРІВ

1

2

(21) 20040705690

(22) 12.07.2004

(24) 15.02.2005

(46) 15.02.2005, Бюл. №2, 2005р.

(72) Федін Олександр Володимирович

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ
ІМЕНІ АКАДЕМІКА В. ЛАЗАРЯНА

(57) Спосіб визначення мезовинної кислоти у суміші ізомерів, який полягає у тому, що пробу, яка аналізується, обробляють хімічним реагентом з наступним вимірюванням оптичної густини розчину, що отримують, який відрізняється тим, що як хімічний реагент використовують суміш п-бромфенілфлуорону та борної кислоти, а обробку ведуть у слабколужному середовищі.

Корисна модель відноситься до технічного аналізу і може знайти використання при проведенні хімічних аналізів складних сумішей, що утворюються у ході синтезів органічних сполук, близьких по складу, але різних по властивостях, без попереднього поділу при їхній одночасній присутності.

Так при окислюванні малеїнової і фумарової кислот перманганатом обидві гідроксильні групи приєднуються до атомів вуглецю, раніше зв'язаних π-зв'язком, тобто має місце цис-приєднання. Тому мезо-винна кислота (мезо-ВК) може бути отримана з малеїнової кислоти, а dl-винна - з фумарової [Фьюзон Р. Реакції органічних сполук. - М.: Мир, 1966, стор. 203]. Однак в обох випадках виходять більш-менш багаті цільовим продуктом суміші обох названих ізомерів ВК, і кількісний аналіз останніх являє собою важливу, ще не вирішену задачу.

Дійсно, навіть визначення загального змісту слабких винних кислот у суміші із сильними кислотами у ваннах для обробки конденсаторної алюмінієвої фольги вимагає тривалих і складних процедур обробки проб [Додова Л., Іванов Н., Тодорова Н. // Годишн. висш. хим.-технол. инст., София. 1986-1987(1988). - Т.28. - №4. - С.120-129].

Існуючі методи визначення ВК засновані на обробці тартрат-іонів біхроматом калію, що потім відтитровується йодометрично [Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. Рига: Зинатне, 1968. - с. 135]. Цим методом, однак, можливе визначення ВК лише в концентраціях не менш 1-2 М; необхідно повна відсутність відновлювачів, зокрема, іонів амонію, що також окисляються разом із ВК, і тоді приходится прибігати до триваючого біля двох діб елементарному

аналізу на вуглець, водень і азот. Цим способом визначаються лише сума всіх присутніх ізомерів ВК, встановлення ж кількості мезо-ВК серед останніх таким способом неможливо.

Удосконалення способу визначення мезо-ВК у суміші ізомерів обумовлено необхідністю подальшого збільшення правильності і точності результатів хімічних аналізів складних сумішей ізомерів без попереднього поділу при їхній одночасній присутності.

Відомий спосіб визначення ВК окислюванням проби сумішшю концентрованої і йодною кислот [Корепман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. - М.: Химия, 1970, стр.208].

Недоліком способу є повна відсутність селективності і неможливість внаслідок цього визначення кількості окремих ізомерів ВК.

Інший відомий спосіб визначення тартратів базується на утворенні забарвленої сполуки з хлораніловою кислотою. Використано варіант диференціального методу, у якому аналізований і стандартний розчини містять невеликий надлишок обумовленої речовини по відношенню до розчину порівняння. [Беликов В.Г. Дифференциальная фотометрия. - Ставрополь: Ставропольск. книжн. изд-во, 1970, стор. 81].

Недоліком цього методу є необхідність використовувати для кількісного визначення ВК калібрований графік, для побудови якого готують забарвлені проби, що містять аліквоти одно молярного розчину тартрата натрію, що для аналізу слідів ВК неможливо.

Найбільш близьким аналогом (прототипом) є спосіб визначення оксикислот шляхом обробки

(19) UA (11) 5157 (13) U

проби розчином солі заліза [Бабко А. К. Фізико-хімічний аналіз комплексних сполучень в розчинах. - К.: Изд-во АН УРСР, 1955.-ср.196].

Недоліком цього способу є значна залежність забарвлення сполуки, що утвориться, від рН розчину і її мала інтенсивність (молярний коефіцієнт екстинкції перевищує $(1\div3)\cdot 10^3$ [Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометричний аналіз. Общие сведения и аппаратура.- М.:Химия, 1968, стр.272].

Технічною задачею, розв'язуваною корисною моделлю, що заявляється, є збільшення правильності і точності результатів хімічних аналізів складних сумішей органічних сполук без попереднього поділу при їхній одночасній присутності.

Суть корисної моделі полягає в способі визначення мезо-ВК у сумішах ізомерів, у якому аналізовану пробу обробляють хімічними реагентами з наступним виміром оптичної густини отриманого розчину, що відрізняється тим, що у якості хімічного реагенту використовують суміш розчинів п-бромфенілфлуорона (п-БФФ) і борної кислоти, а обробку ведуть у слабо лужному середовищі. При цьому відбувається зв'язування мезо-ВК у трикомпонентну аналітичну форму, що має достатню міцність і інтенсивне забарвлення. Названа форма утвориться лише з мезо-ВК, що має дві гідроксильні групи в цис-положенні, що необхідно для утворення хелатного комплексу структури III (фіг.1). Інші ізомери ВК названого комплексу не утворюють.

Суть корисної моделі пояснюється графічною частиною заявки, де на фіг.1 приведені молекулярні діаграми реакційної форми п-БФФ (I), його комплексу з борною кислотою (II), та трьохкомпонентного комплексу п-БФФ-винна кислота-борна кислота (III). На фіг.2 показані структури ізомерів винної кислоти, що звичайно присутні у природних сумішах. На фіг.3 приведені спектри поглинання реакційної форми п-БФФ (кр.3), його комплексу з борною кислотою (кр.2) та трьохкомпонентного комплексу (кр.1).

Причина селективності способу, що заявляється, полягає в наступному. ВК безпосередньо з п-БФФ не взаємодіє. Для реалізації такого необхідна наявність проміжного агента, що реагував би як з п-БФФ, так і з ВК. Таким реагентом є борна кислота, що утворює комплекси як із ВК [Шварц Е., Мейсиге А., Ієвіньш А. // Журн. неорган. хімії.-1965. - Т.10, стр.2479], так і з п-БФФ структури III (фіг. 1). Відповідно до теорії взаємодії, що розвивається нами, органічних гідроксилемішуючих реагентів зі слабкими неорганічними кислотами [Федин А. В. Триоксифлуоронаты элементов III группы Периодической системы - реагенты и аналитические формы в спектрофотометрических методах анализа. Дис.-докт. хим. наук: 02.00.02.-Днепропетровск, 1995.- 407 с.], останні зв'язують у клешнеподібні комплексні сполуки лише ті поліоксисполуки, що мають принаймні дві гідроксильні групи в а- або орто-положенні. Такою речовиною і є мезо-ВК. Однак для ВК відомо три ізомери (фіг. 2). Два з них являють собою енантіомерні пари IV і V, тоді як третя, власне мезо-ВК, симетрична (формули VI і VII усього лише два різних зображення однієї і тієї ж конфігурації і сумісні один з одним

при повороті однієї з формул у площині папера на 180°). Мезо-ізомер ВК діастереомерний як з (+)-, так і з (-)-ВК, і лише він один серед інших ізомерів ВК здатний зв'язати борну кислоту у хелатний комплекс. Цей комплекс слабо забарвлений навіть в ультрафіолеті, але при взаємодії з п-БФФ, що має потужну я-електронну систему, утвориться трикомпонентний комплекс III (фіг. 1), інтенсивно забарвлений у видимій області й який має значний дипольний момент переходу π -електронів (фіг.3, кр.1).

Структури вільного п-БФФ, його комплексу з борною кислотою і трикомпонентним комплексом з борною і мезо-винною кислотами встановлені нами квантово-хімічними розрахунками методом молекулярних орбіталей Хюккеля. Результати розрахунків представлені на фіг.1 у вигляді молекулярних діаграм I-III, на яких цифрами на зв'язках показані величини порядків останніх в одиницях резонансного інтеграла β_0 а цифри на атомах характеризують їх π -електронний заряд.

Спосіб здійснюють таким чином.

Приклад 1. Для кількісного визначення 1-2мл 0,005-0,01%-ного розчину, що аналізується, поміщають у мірну колбу ємністю 25мл, у яку попередньо додають 10-15 мл амміачно-ацетатного буферного розчину з рН 6-9, 1,0мл $1,0\cdot 10^{-3}$ М розчину п-бромфенілфлуорону, 1,0мл 4%-ного розчину борної кислоти і доводять тим же буферним розчином до мітки. Вимірювання оптичної густини отриманої суміші проводять через 10-15 хвилин на фотоелектроколориметрі з використанням світлофільтру з $\lambda_{\text{эфф.}}$ 490 нм у кюветі з товщиною шару рідини 3-5см відносно розчину порівняння. Останній готується аналогічно, але без додавання розчину, що аналізується. Статистична значущість різниці в забарвленнях розчину, що аналізується, і розчину порівняння вказує на наявність у зразку мезо-ВК. Кількість останньої може бути визначена за допомогою каліброваного графіка або функції. Пропонований спосіб випробуваний на модельних штучних сумішах ізомерів ВК і суміші біологічно активних речовин.

Штучна суміш містить, ваг. %:

Цитрату натрію	10
Глюконату кальцію	12
Глютамінової кислоти	16
Тимолу	1
Бензоату натрію	5
Гліцерину	5
Глюкози	12
Молочного цукру	13
Танину	6
Аскорбінової кислоти	4
Вітамін В ₆	інше
Результати визначень:	
Узято суміші, мг	130 200
Узято мезо-винної кислоти, мг	50 30
Узято (-)-винної кислоти, мг	15 20
Узято (+)-винної кислоти, мг	10 30
Отримане (середнє з 10 визначень, мг	49.5 30.1

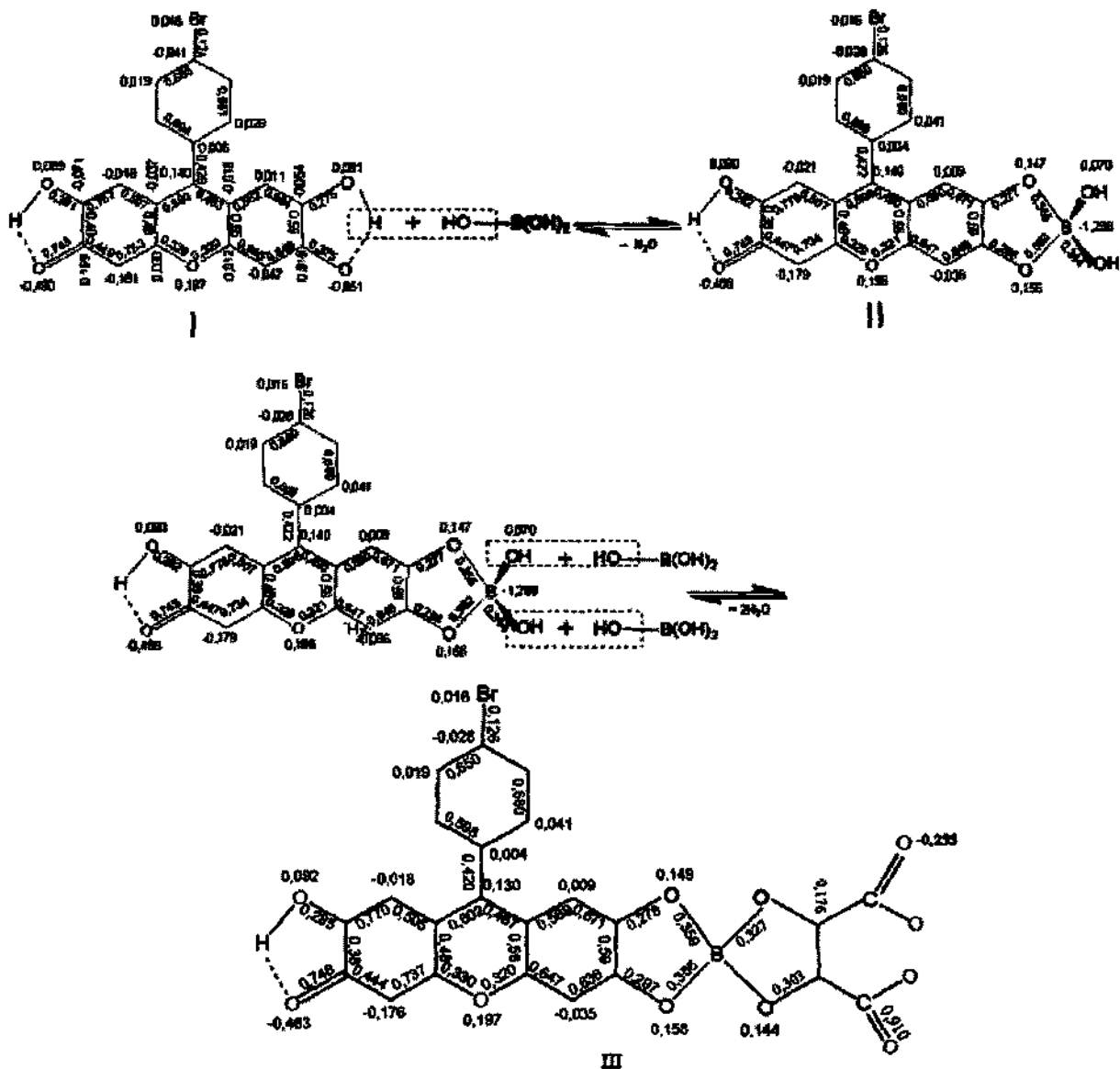
Статистичні характеристики результати визначень мезо-ВК приведені нижче у вигляді таблиці.

Таблиця

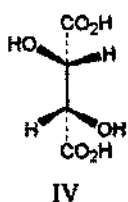
Статистична характеристика	Отримано способом, що пропонується
Вибіркова дисперсія	0,0083
Вибіркове стандартне відхилення	0,136
Коефіцієнт варіації, %	5,6
Вибіркова дисперсія середнього значення	0,00062
Стандартне відхилення середнього результату	0,038

Точність прямого вимірювання	0,129
Ймовірна відносна погрешність, %	8

З приведеної таблиці видно, що виконане удосконалення способу визначення мезо-ВК у суміші ізомерів характеризується достатньою правильністю і точністю результатів хімічних аналізів складних сумішей ізомерів без попереднього поділу при їхній одночасній присутності.

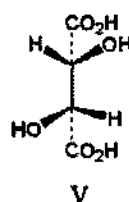


Фіг. 1



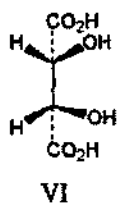
IV

(-)-Винна кислота

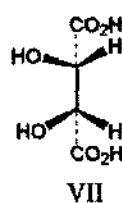


V

(+) -Винна кислота



VI



VII

Два різних засоби написання мезо-винної кислоти

Фиг. 2

