

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том XLIV

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

9

МОСКВА · 1989

УДК 543.8 : 547.435

**ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
В ПРИСУТСТВИИ N-ОКСИДОВ****Н. Е. БЛАЖЕЕВСКИЙ и В. К. ЗИНЧУК**

Известные методы определения третичных аминов (ТА) в N-оксидах (ТАО) позволяют определять ТА косвенно — по разности между общим содержанием компонентов и содержанием ТАО в смеси. Сумму ТА и ТАО находят кислотно-основным титрованием в неводной среде [1], а ТАО — после перевода ТА в четвертичное аммониевое основание либо восстановлением соединениями $Ti(III)$ или $Sn(II)$ [1—3]. Применение дифференцирующих неводных растворителей позволяет потенциометрическим титрованием одной пробы получить два скачка, соответствующих $1/2$ эквивалента N-оксида и сумме $1/2$ эквивалента N-оксида и ТА, что дает возможность рассчитать содержание ТА в смеси [4, 5]. Описан также метод раздельного определения ТА и ТАО при их совместном присутствии в среде уксусного ангидрида после перевода ТАО в соответствующий амид [4]. Упомянутые методы имеют многие ограничения, довольно трудоемки, длительны и малочувствительны. Нами установлено, что более перспективны методы оксидиметрического определения ТА в присутствии ТАО из одной пробы.

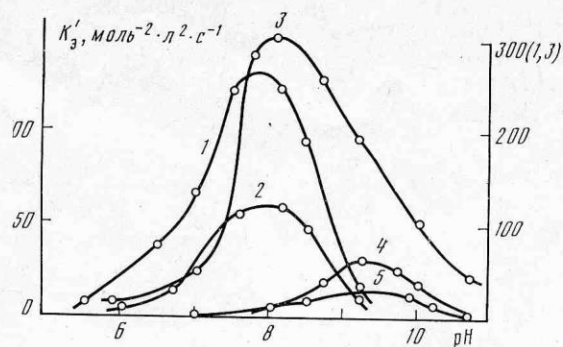
Цель настоящей работы — выбор условий и разработка методики определения ТА в смеси с ТАО, основанной на селективном окислении алифатических аминов дипероксикарбоновыми кислотами до соответствующих ТАО в водном растворе и иодометрическом определении количества диперокси кислоты, израсходованного на это окисление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы сравнения ТА готовили из гидрохлоридов по методике [6], а концентрацию последних устанавливали титрованием $0,02$ М раствором $AgNO_3$, используя хлоридселективный электрод ОР-94-17 и электрод сравнения ОР-08200 фирмы «Радел-кис» (ВНР). Дипероксиадипиновую (ДПАК) и дипероксисебациновую (ДПСК) кислоты синтезировали по методике [7]. Препараты пероксикислот, содержащие 90—95% активного вещества, хранили при $0-5^\circ C$. В таких условиях они теряют в течение месяца не более 1% активного вещества. Навеску пероксикислоты растворяли в нескольких миллилитрах этанола и разбавляли водой в мерной колбе. Использовали свежеприготовленные 10^{-2} и 10^{-3} М растворы дипероксикислот, концентрацию которых устанавливали иодометрически. Показано, что соответствующая дикарбоновая кислота, образующаяся при разложении дипероксикислоты, не влияет на окислительную способность последней. Для поддержания необходимого pH применяли буферные растворы на основе $0,2$ М KH_2PO_4 и K_2HPO_4 . Использовали реагенты квалификации х. ч., ч. д. а. и бидистиллят. Опыты проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора условий анализа исследовали скорость взаимодействия ДПАК и ДПСК с различными алифатическими ТА в зависимости от pH среды. Установлено, что в отсутствие ТА в водном растворе ТАО при pH 4—10 заметного разложения дипероксикислот в течение первых 30 мин практически не происходит, т. е. взаимодействие ТАО с дипероксикислотами не наблюдается. Зависимость скорости окисления аминов от pH имеет вид кривой с максимумом, примерно соответствующим значению pK_a сопряженной кислоты азотистого основания (рисунок). Такой характер зависимости обусловлен равновесным превращением солевой формы амина в ее реакционноспособную — основную, а молекулярной формы дипероксикислоты в ее анионные формы. Более высокая скорость окисления ТА с большими значениями pK_a объясняется, в ча-



Зависимость эффективной константы K'_3 ($K'_3 = K_3/c_{\text{ТА}}$) скорости окисления третичных аминов дипероксиадипиновой кислотой от pH
 $c_{\text{ДПАК}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М; 1 — 4-гидроксиэтилморфолин; 2 — метилморфолин; 3 — триэтаноламин; 4 — диметилэтанолламин; 5 — триметиламин

стности, их гораздо более основными свойствами: электронодонорная природа алкильных групп приводит к возрастанию электронной плотности у атома азота и, следовательно, к увеличению его сродства к акцептору электронов — алкильному кислороду группы $-\text{O}-\text{O}-$ пероксикислоты [8]. Уменьшение скорости окисления ТА в щелочной среде связано со значительным понижением окислительно-восстановительного потенциала пероксикислоты при увеличении pH [9].

Оптимальные значения pH среды и время количественного взаимодействия ТА с дипероксикислотами приведены в табл. 1. Время взаимодействия среди исследованных аминов минимально для 2-гидроксиэтилзамещенных ТА ($pK_a = 7,0-8,5$) и составляет не более 15 мин. Сильноосновные ТА, такие, как триметил- и триэтиламин, окисляются значительно медленнее, что позволяет избирательно определять низкоосновные ТА в присутствии триметил- и триэтиламина.

Для изучения избирательности определения в раствор ТА вводили некоторые добавки, обычно являющиеся постоянной примесью в технических образцах N-оксидов и усложняющие определение амина в описанных ранее методах. Найдено, что избыток ТАО, хлорида тетрабутиламмония, себаценовой и адипиновой кислот, хлорида и ацетата натрия не оказывают заметного влияния на результаты определения ТА. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты определения триэтанол-амина и метилморфолина, взятых в виде гидрохлоридов, в искусственных смесях с избытком соответствующего N-оксида.

Таблица 1

Оптимальные условия определения третичных аминов и их гидрохлоридов по реакции с дипероксиадипиновой и дипероксисебаценовой кислотами

Соединение	pH		Время количественного взаимодействия, мин
	ДПАК	ДПСК	
Кодеин	8,5	8,0	5
Триэтаноламин	8,5	8,0	10
Метилдетиэтаноламин	8,6	8,6	15
N,N''-бис(γ-хлорпропил)-N',N''-дипиротрипиперазин	6,0—7,0	6,0—7,0	15
4-Гидроксиэтилморфолин	7,5—8,0	7,5	15
Димедрол	8,5	8,5	15
Метилморфолин	8,0	8,0	20
Этилморфолин	8,4	8,0	20
Триэтиламин	9,5—10,0	9,5	>60
Триметиламин	9,0—9,5	9,0	>60

Таблица 2

Результаты определения гидрохлоридов триэтаноламина (I) и метилморфолина (II) в искусственных смесях, содержащих 2,0 г N-оксида триэтаноламина (смесь 1) и 1,0 г N-оксида метилморфолина (смесь 2)
($n = 7$; $P = 0,95$)

Введено, мг		Найдено, мг	
I	II	I смесь (1)	II (смесь 2)
0,20	0,40	$0,19 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,04$
0,50	1,00	$0,52 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,04$
1,00	4,00	$1,00 \pm 0,03$	$4,02 \pm 0,05$
5,00	8,00	$4,98 \pm 0,04$	$8,02 \pm 0,04$
10,00	16,00	$10,02 \pm 0,04$	$16,00 \pm 0,05$

Методика определения. В коническую колбу с притертой пробкой емк. 150 мл вносят аликвотную часть анализируемого раствора 5,0—20,0 мл, содержащую 0,1—20,0 мг гидрохлорида ТА, и приливают 20 мл буферной смеси. Пипеткой при перемешивании добавляют 0,002 М раствор дипероксикислоты из расчета 50%-ного избытка по отношению к количеству определяемого ТА и оставляют на время, необходимое для завершения реакции (см. табл. 1). Затем раствор подкисляют 30%-ной уксусной кислотой до pH 3—4 и добавляют 1,0 мл 10%-ного раствора KI. Колбу закрывают, содержимое колбы перемешивают в течение 30 с и титруют выделившийся иод 0,01 М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Затем проводят контрольный опыт с тем же количеством пероксикислоты в аналогичных условиях.

Содержание амина соответствует количеству пероксикислоты, пошедшей на его окисление.

Предлагаемый метод выгодно отличается от известных тем, что позволяет определять десятые доли миллиграмма ТА в присутствии граммовых количеств ТАО с удовлетворительной точностью. Он не сопровождается заметной систематической погрешностью, характерной для иодометрических определений, поскольку реакция проводится в слабокислой среде. Кроме того, метод прост и экспрессен. Нижняя граница определяемых содержаний кодеина, триэтаноламина, метилдиэтанол-амина, 4-гидроксиэтилморфолина, этилморфолина равна 0,05—0,10 мг, что на порядок ниже, чем в методах [1—5].

ВЫВОДЫ

Разработан иодометрический титриметрический метод определения алифатических третичных аминов, основанный на окислении амина дипероксикислотой до соответствующего N-оксида в водном слабощелочном растворе и иодометрическом определении избытка дипероксикислоты. Метод избирателен по отношению к N-оксидам, сильноосновным аминам, солям четвертичных аммониевых оснований, а также примесям кислот и солей щелочных металлов.

Список литературы

1. Brooks R. T., Sternglanz R. M. // Anal. Chem. 1959. V. 31. № 4. P. 561.
2. Metcalfe L. D. // Anal. Chem. 1962. V. 34. № 13. P. 1848.
3. Glynn E. // Analyst. 1947. V. 72. № 855. P. 248.
4. Безингер Н. Н., Гальперн Г. Д., Иванова Н. Г., Семешкина Г. А. // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 10. С. 1538.
5. Wang C. N., Metcalfe L. D. // J. Amer. Oil. Chem. Soc. 1985. V. 62. № 3. P. 558.
6. Справочное руководство по применению ионселективных электродов / Под ред. Петрухина О. М. М.: Мир, 1986. 231 с.
7. Parker W. E., Witnauer L. P., Swern D. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1929.
8. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. 205 с.
9. Блажеевский Н. Е., Зинчук В. К. // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. 1987. Вып. 28. С. 59.

Львовский государственный университет им. И. Франко

Поступила в редакцию 7.IX.1988

IODOMETRIC DETERMINATION OF TERTIARY AMINES IN PRESENCE OF N-OXIDES

N. E. BLAZHEEVSKII and V. K. ZINCHUK

I. Franko L'vov State University

An iodometric titrimetric method for determination of aliphatic tertiary amines has been developed which is based on amine oxidation with diperoxy acid to a corresponding N-oxide in a weakly alkaline aqueous solution followed by iodometric determination of excess diperoxy acid. The method is selective with respect to N-oxides, strongly basic amines, quaternary ammonium salts, impurities of acids and alkali metal salts.