

/ДЖ 573.6.086.83;663.1

Т.И.Сокольчик, асп.;  
Е.В.Усова, студ.;  
В.Н.Леонтьев, доцент

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП

The express spectrophotometric method of determination of 1,2-epoxyhexane in aqueous solutions was developed. This method based on nucleophilic interaction of sodium diethyldithiocarbamate with 1,2-epoxyhexane and formation of coloured complex of ions copper (II) with excess of sodium diethyldithiocarbamate.

В настоящее время в биотехнологии интенсивно развиваются методы микробиологического окисления углеводов. Одним из таких направлений является микробиологическое эпексидирование ненасыщенных углеводов.

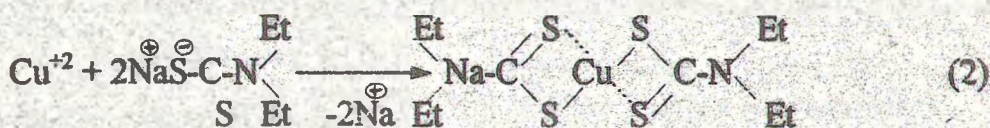
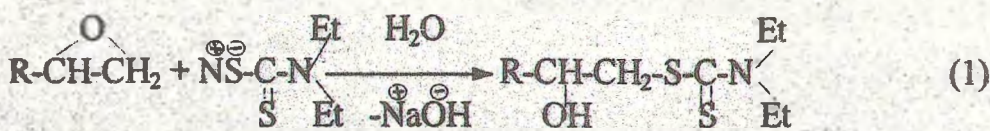
Анализ литературы [1-3] показал, что все методы аналитического определения эпексидных соединений можно разбить на следующие типы:

1. Физико-химические (ИК-спектроскопия, полярография и т.д.).
2. Химические методы, основанные на раскрытии эпексидного цикла нуклеофильными реагентами.
3. Химические методы, основанные на конверсии эпексидгруппы в альдегидную.

Почти все они относятся к макро- или полумикрометодам анализа с использованием одного и более мг-экв анализируемого вещества и чаще всего проводятся в органических растворителях [2].

При исследовании кинетики микробиологического эпексидирования ненасыщенных углеводов перед нами встала задача определения концентрации эпексидного соединения в среде ферментации микрометодом. В связи с чем мы и приступили к разработке нового спектрофотометрического экспресс-метода.

Известно, что эпексисоединения легко реагируют с нуклеофильными реагентами [3]. Одним из таких соединений является диэтилдитиокарбамат натрия (ДТК), используемый для количественного спектрофотометрического определения ионов меди (II). Взаимодействие ДТК с ионами  $\text{Cu}^{+2}$  и эпексидными соединениями можно представить следующим образом:



При изучении спектральных характеристик ( $h_{\text{max}}, \epsilon_{\text{M}}^{\text{max}}$ ) комплекса ионов меди с ДТК при постоянной концентрации ДТК  $5 \cdot 10^{-5}$  М и концентрации  $\text{CuSO}_4$  в пределах  $0,25-2,5 \cdot 10^{-5}$  М установили, что комплекс ДТК с  $\text{Cu}^{+2}$  имеет ярко выраженный максимум при 450 нм с  $\epsilon_{\text{M}}^{\text{max}} = 12800 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Причем реакция, вероятно, не идет до конца, так как из графика видно, что перегиб наступает при концентрации  $\text{CuSO}_4$ , равной  $2 \cdot 10^{-5}$  М, что соответствует стехиометрическому отношению ДТК/ $\text{Cu}^{+2} = 2,5/1$ .

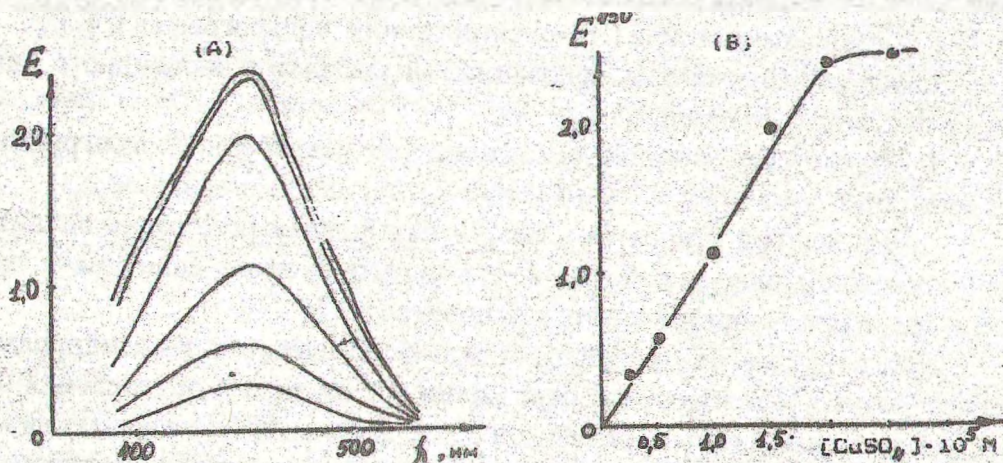


Рис.1. Электронные спектры поглощения (А) и зависимость экстинкции в максимуме поглощения (В) от концентрации сульфата меди

Реакция комплексобразования протекает достаточно быстро при комнатной температуре, о чем свидетельствуют кинетические кривые (рис.2).

Однако устойчивость комплекса в растворе без детергента сохраняется в течение 3-х минут, а затем экстинкция падает из-за коагуляции коллоидных частиц. Для предотвращения процесса коагуляции использовали неионный детергент Тритон X-100, который повышает агрегативную и седиментационную устойчивость коллоида.

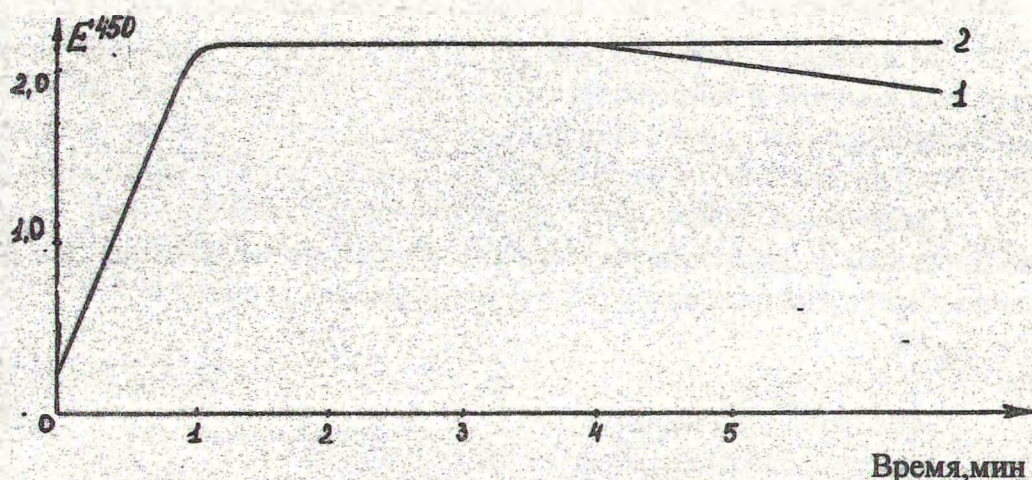


Рис.2. Кинетические кривые комплексообразования ДТК с ионами меди: 1 - без детергента; 2 - в присутствии 0,1%-ного тритона X-100

Обнаружена линейная зависимость экстинкции реакционной среды от концентрации ДТК при постоянной концентрации  $\text{CuSO}_4$ , равной  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М (рис.3).

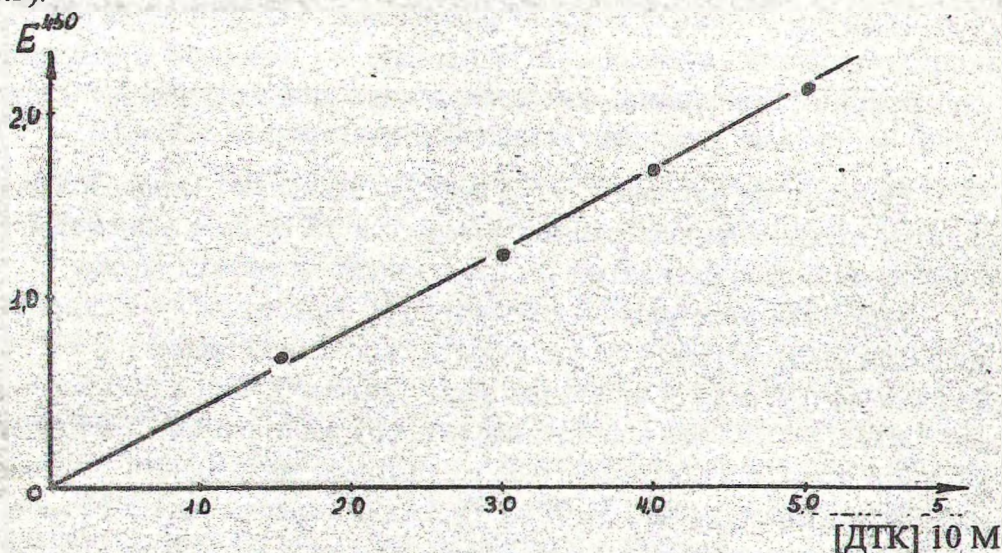


Рис.3. Зависимость экстинкции в максимуме поглощения от концентрации ДТК

Реакция ДТК с эпоксидным соединением - окисью гексена, которую получали окислением гексена-1 надуксусной кислотой по методу [4], при комнатной температуре практически не протекала. При проведении же реакции при  $100^\circ\text{C}$  наблюдались плоховоспроизводимые результаты. Использование катализатора тетраметилэтилендиамина (TMED) в концентрации 1-

$2 \cdot 10^{-5}$  М привело к тому, что реакция ДТК с эпоксидом протекала полностью при комнатной температуре за 5-10 минут. Наилучшая воспроизводимость наблюдалась при условии приготовления исходной смеси растворов ТМЭД и Тритона X-100 и раствора  $\text{CuSO}_4$  за 1-2-е суток до применения.

Графическая зависимость изменения разности экстинкций между контрольным и опытными растворами в максимуме поглощения при различных концентрациях окиси гексена представлена на рис.4.

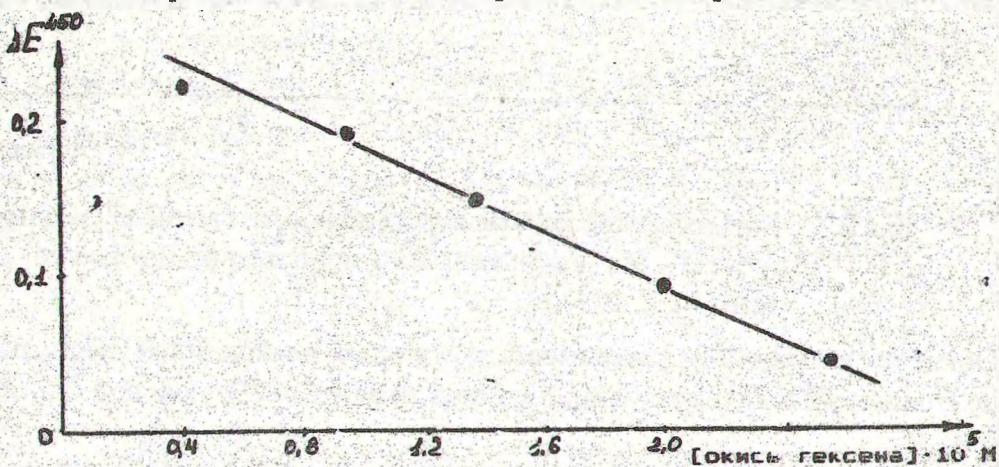


Рис.4. Зависимость изменения экстинкции в максимуме поглощения от концентрации окиси гексена

Разность экстинкций ( $\Delta E^{450}$ ) линейно зависит от концентрации эпоксидного соединения, содержание которого в растворе с неизвестной концентрацией можно определять по этому калибровочному графику.

Методика определения концентрации эпоксидного соединения: в 2 пробирки наливают по 2 мл раствора ДТК с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  М, добавляют по 0,95 мл 0,4%-ного раствора Тритона X-100, в котором растворен ТМЭД ( $1-2 \cdot 10^{-6}$  М), в контрольную пробу добавляют 0,05 мл дистиллированной воды, а в опытную - 0,05 мл раствора эпоксидного соединения с концентрацией от  $0,4$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М. Растворы выдерживают 5-10 минут при комнатной температуре и затем добавляют по 1 мл  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Содержимое пробирок интенсивно перемешивают и измеряют экстинкцию при 450 нм. Вычисляют разность экстинкций между контролем и опытом и по калибровочной кривой определяют концентрацию эпоксидного соединения.

Разработанная методика пригодна для определения содержания 1,2-эпоксидных соединений в водных растворах. После проведения дополнительных исследований область применения метода может быть расширена функциональнозамещенными эпоксидными соединениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dobinson B., Hofmann W., Stark B.P. The determination of epoxide groups.//Pergamon Press.London.-1969.-Vol.12,N 6.-P.456.
2. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа.-М.:Химия,1973.
3. Мазер Л. Методы органического анализа.-М.:Мир,1986.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии.- М.:Химия,1968.

УДК 647.817-41

Т.П.Шкирандо, науч.сотрудник;  
С.Ц.Пашук, мл.науч.сотрудник;  
И.А.Хмызов, ассистент

### ТОКСИЧНОСТЬ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ И СПОСОБЫ ЕЕ СНИЖЕНИЯ

It is proved that the use of carbamide reduces effectively the formaldehyde in the fibreboard by the dry method.

Древесноволокнистые плиты (ДВП) сухого способа производства находят все более широкое применение в самых разных отраслях промышленности и, особенно, в производстве мебели и жилищном строительстве. В связи с этим вопросам снижения токсичности ДВП уделяется большое внимание. Количество формальдегида, выделяемого из плит, складывается из свободного формальдегида, содержащегося в материале, и формальдегида, образующегося в результате термического и гидролитического разложения полимерного связующего. Разработка методов снижения содержания свободного формальдегида в ДВП ведется, в основном, в двух направлениях: во-первых, модификация карбамидоформальдегидных олигомеров, используемых в качестве связующего, различными соединениями, являющимися акцепторами свободного формальдегида, во-вторых, выбор оптимальных параметров ведения технологического процесса, обеспечивающих достаточно высокие физико-механические показатели при минимальной токсичности.

Свободный формальдегид, содержащийся в карбамидоформальдегидной смоле, используемой в качестве связующего для получения древесноволокнистых плит сухого способа производства, обладает достаточно высокой реакционной способностью, что может быть использовано для опробования ряда веществ, связывающих его. Акцепторами, снижающими содержание свободного формальдегида, являются следующие веществ-