

УДК 547.381'292.54-39

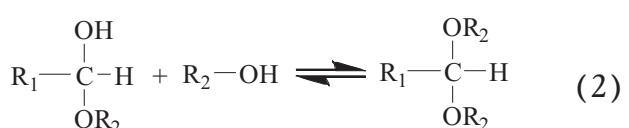
М. Д. ФЕДЕВИЧ

ПРО МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ α -НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ З ПЕРОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Національний університет “Львівська політехніка”

Досліджено взаємодію α -ненасичених альдегідів з пероцтовою кислотою в розчині оцтової кислоти у присутності спиртів. З'ясовано, що в процесі окиснення утворюється α -ненасичена кислота та ії естер, а не естер оцтової кислоти. Запропоновано механізм утворення продуктів.

Відомо, що α -ненасичені альдегіди при кімнатній температурі в спиртових розчинах утворюють напівацеталі (схема 1) [1,2], які достатньо стабільні в розчинах, але надто нестійкі, щоб їх можна було виділити в чистому виді. У присутності кислоти вони реагують з молекулою спирту, утворюючи ацеталь (схема 2).



Ацеталі α -ненасичених альдегідів — це численний і достатньо відомий клас сполук, який завдяки доступності сировини і розробці нових шляхів їх отримання знайшов широке застосування в органічному синтезі [1]. Зокрема, ацеталі α -алкілакролейнів використовують як нетрадиційну сировину для окисновальних процесів одержання α -алкілакрилатів [2,3], які широко використовують в промисловому органічному синтезі як мономери для одержання прозорих, міцних, світло- та атмосферостійких полімерних матеріалів [4–8]. Сьогодні алкіл акрилати одержують, в основному, багатостадійними методами, основні недоліки яких полягають в необхідності синтезу та виділення проміжних продуктів — альдегідів, кислот і хлорангідридів [9–12].

Нами виявлено [3], що при окисненні α -ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою у присутності спиртів утворюється естер α -ненасиченої кислоти, а не оцтової. Отже, за певних умов є можливість отримати алкілакрилати безпосередньо з α -ненасичених альдегідів.

Тому, метою даної роботи є дослідження впливу природи і кількості спиртів на процес окиснення α -ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою.

Як видно з рис. 1, збільшення алкільного ланцюга в молекулі спирту суттєво не впливає на швидкість окиснення альдегіду. Зокрема, при 20°C у присутності метилового і пропіловоого спирту спостерігаємо деяке прискорення процесу.

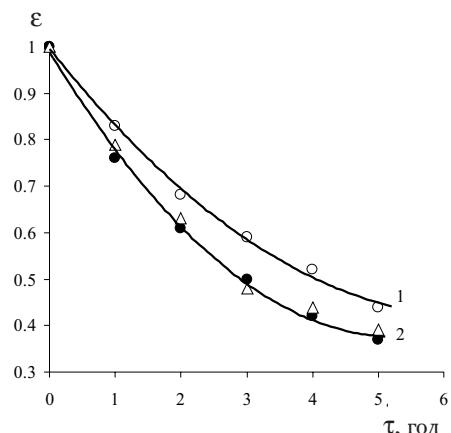


Рис. 1. Кінетичні криві витрати пероцтової кислоти (ε) в реакції окиснення α -етилакролеїну в присутності спиртів.

Температура реакції 20°C: 1 — без спирту; 2 — Δ — пропіловий спирт; ● — метиловий спирт

Дослідження впливу різних кількостей спирту при молярному співвідношенні альдегід:спирт = 1:0,5; 1:1; 1:3; 1:5 при 30°C показало, що при збільшенні кількості спирту (співвідношення 1:5) реакція окиснення сповільнюється (рис. 2). Збільшення утворення ненасиченої кислоти не спостерігаємо. При співвідношенні альдегід:спирт = 1:0,5; 1:1; 1:3 максимум накопичення ненасиченої кислоти спостерігаємо при ступені перетворення реагентів $\varepsilon=0,59$.

$$\varepsilon = \frac{C_e}{C_{\text{ПКо}}},$$

де C_e — концентрація утвореної ненасиченої кислоти, моль/л; $C_{\text{ПКо}}$ — початкова концентрація пероцтової кислоти, моль/л; ε — доля утвореної ненасиченої кислоти.

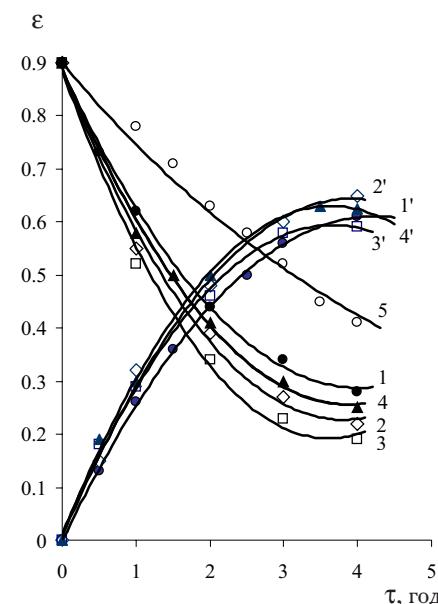


Рис. 2. Кінетичні криві витрати пероцтової кислоти (2, 3, 5) та накопичення. α -етилакрилової кислоти (2', 3', 4') в реакції окиснення α -етилакролеїну в присутності різних кількостей етилового спирту. Температура реакції 30°C: 1, 1' — без добавки спирту; 2, 2' — молярне співвідношення альдегід:спирт = 1:0,5; 3, 3' — 1:1; 4, 4' — 1:3; 5 — 1:5

Крім ненасиченої кислоти в даних умовах утворюються естер цієї кислоти та відповідного спирту і вода (рис. 3), причому естер оцтової кислоти в цих умовах не утворюється.

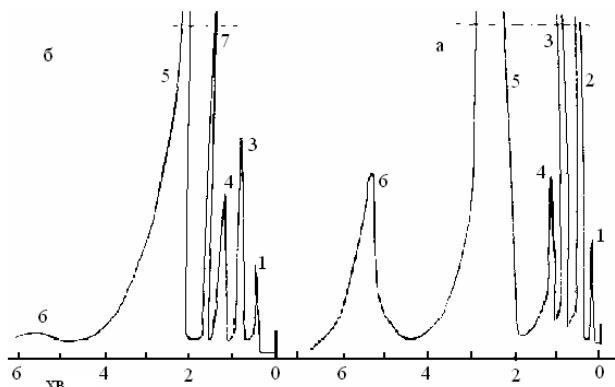
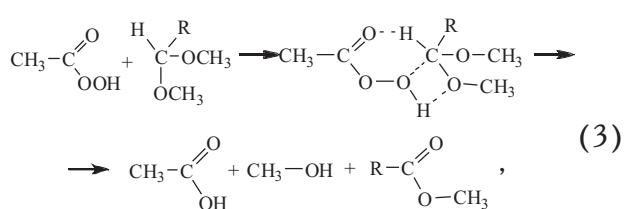


Рис. 3. Хроматограма продуктів окиснення:
а — α -етилакролеїну пероцтовою кислотою в присутності метилового спирту; б — диметилацеталю α -етилакролеїну пероцтовою кислотою. 1 — кисень; 2 — α -етилакролеїн; 3 — метанол; 4 — метилетакрилат; 5 — оцтова кислота; 6 — α -етилацрилова кислота; 7 — диметилацеталь α -етилакролеїну

При окисненні ненасичених альдегідів пероцтвою кислотою утворення α -ненасиченої кислоти протікає через утворення впорядкованої структури в перехідному стані, з якої в подальшому утворюються дві молекули кислоти без утворення проміжного α -оксипероксиду [3]. Відповідно до цієї схеми можна пояснити утворення естерів ненасичених кислот при окисненні ненасичених альдегідів пероцтвою кислотою в присутності спиртів. В умовах реакції альдегіди утворюють напівацеталі, які в присутності кислоти дають ацеталі, взаємодія яких з пероксідою приводить до утворення α -ненасиченої кислоти та її естера за схемою (3):



де $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}-$
 C_2H_5 .

Ця схема однозначно пояснює, чому утворюється естер ненасиченої кислоти, а не оцтової. На утворення подібного активованого комплексу вказується в роботах з окиснення пероцтвою кислотою азот- і сірковмісних сполук. Це пояснюється катіонною атакою води на пероксидну групу, яка входить в активований комплекс [13,14]. Аналогічно, як показано на схемі (3), і в нашому випадку, атакувати групу $-\text{O}-\text{O}-$ може гідроксильний водень будь-якої сполуки. Можна було б припустити, що естер утворюється внаслідок реакції етерифікації. Однак витримування штучної суміші, яка складалася з оцтової, α -етилакрилової кислот і метанолу в аналогічних умовах не приводить до утворення естера, що виключає їх утворення внаслідок реакції етерифікації.

Для підтвердження цієї схеми було синтезовано ацеталі ненасичених альдегідів і проведено їх окиснення. Встановлено оптимальні умови синтезу диметилацеталю α -етилакролеїну: температура $-10\text{--}25^\circ\text{C}$; молярне співвідношення α -етилакролеїн: метанол=1:2; каталізатор КУ-2 в кількості 6–10 г на 1 л реакційної суміші. При синтезі диметилацеталю α -етилакролеїну в терmostатованій при температурі -10°C скляній реактор, обладнаний термометром, зворотним холодильником та лопатевою мішалкою, при перемішуванні завантажували висушений метиловий спирт, каталізатор КУ-2 і α -етилакролеїн. Реакційну масу витримували при постійному перемішуванні протягом години до встановлення рівноваги, після чого відфільтровували від каталізатора, промивали насиченим розчином Na_2CO_3 , сушили безводним Na_2CO_3 та переганяли у вакуумі, відганяючи фракцію з $t_{\text{кпп.}}=126^\circ\text{C}$.

Відділений таким чином диметилацеталь α -етилакролеїну ректифікували у вакуумі і отримували продукт із вмістом основної речовини 99,8%. Вихід диметилацеталю α -етилакролеїну становив 69%.

Фізико-хімічні характеристики продукту: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. $T_{\text{кпп.}}=126^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0,8755$, $n_D^{20}=1,4155$, $\text{MR}_{\text{зш.}}=37,22$, $\text{MR}_{\text{обч.}}=37,34$. Знайдено, % С 64,91, Н 10,62. Обчислено, % С 64,62, Н 10,76.

Будова одержаного ацеталю була підтверджена наявністю таких смуг поглинання в ІЧ-спектрі: інтенсивних 2850 ; 2880 ; 2930 ; 2960 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням груп CH , CH_2 , CH_3 ; середніх 720 ; 1350 ; 1380 cm^{-1} , що відповідають деформаційним коливанням цих же груп; слабкої 3080 cm^{-1} , середньої 1660 cm^{-1} , слабкої 880 cm^{-1} , зумовлених валентними коливаннями зв'язків $=\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{C}$ і деформаційними коливаннями зв'язків $=\text{CH}_2$, та дуже інтенсивної 1140 cm^{-1} , що характеризує ацетальний зв'язок $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

У випадку окиснення диметилацеталю а-етилакролеїну молекулярним киснем при $40\text{--}90^\circ\text{C}$ у відсутності каталізатора і розчинника хроматографічно не було виявлено утворення жодних продуктів. При окисненні диметилацеталю α -етилакролеїну пероцтвою кислотою у діапазоні $10\text{--}40^\circ\text{C}$ було ідентифіковано такі продукти: оцтова кислота, метилетакрилат і метанол (рис. 3), що повністю відповідає прийнятій схемі. Причому вихід метилетакрилату, при некatalітичному окисненні вищезгаданого ацеталю складає менше 10%. Застосування селенистої кислоти або перфторованої сульфосмоли (ПФС), як каталізаторів, дозволяє збільшити вихід метилетакрилату до 93%.

Таким чином, результати вивчення впливу спиртів на процес окиснення α -ненасичених альдегідів пероцтвою кислотою однозначно підтверджують, що в процесі взаємодії, крім α -ненасиченої кислоти, утворюється естер ненасиченої кислоти, а не оцтової. А це є одним з доказів механізму реакції окиснення α -ненасичених альдегідів пероцтвою кислотою. Крім того, в такий спосіб, за певних умов можна отримати метилетакрилат з α -етилакролеїну. Диметилацеталь α -етилакролеїну досить легко і кількісно утворюється з α -етилакролеїну в надлишку метанолу в присутності каталізатора КУ-2 або H_2SeO_3 , а далі кількісно перетворюється в метилетакрилат під дією пероцтвої кислоти або пероксиду водню в присутності H_2SeO_3 або ПФС. Причому метилетакрилат одержується, в основному, з напівацеталю, який в свою чергу утворюється при гідролізі диметилацеталю α -етилакролеїну.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. — М.: Наука, 1975. — 275 с.

Про механізм взаємодії α -ненасичених альдегідів з пероцтвою кислотою

2. Рутавичюс А.Й., Мозолис В. В. Синтез ненасыщенных ацеталей // Институт химии и химической технологии Литовской ССР. — 1983. — 58 с. — Деп. в Лит-НИИНТИ 27.07.1983, № 1095Либ-Д83.
3. Федевич М.Д. Исследования процесса окисления α -ненасыщенных альдегидов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. — Львов, 1978. — 135 с.
4. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of Methyl α -Alkylacrylates in Polymerization // Die Makromolekulare Chemie. — 1964. — Bd.73. — S.231—234.
5. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji. Reactivity of α -Alkylacrylic Esters. II. Copolymerization Behaviours of Methyl α -Alkylacrylates // Die Makromolekulare Chemie. — 1965. — Bd.81. — S.211—222.
6. Stereospecific polymerization of methyl- α -ethyl and α -n-propyl acrylates / Yuki Heimei, Hatada Koichi, Niinomi Toshikazu, Miyaji Koh. // Polymer Journal. — 1970. — Vol.1. — № 1. — P.130—132.
7. Пат. 4814385 США, MKI C08L 23/00. Films of blends of linear ethylene polymers and acrylonitrile polymers and copolymers. / David V. Dobreski, Jack J. Donaldson; Mobil Oil Corp. (США). — № 107324; Заявл. 9.10.1987; Опубл. 21.03.1989. — 4 р.
8. Получение и свойства сополимеров аллиловых эфиров фталевых и α -алкилацриловых кислот с метилметакрилатом / Куликова А.Е., Мальков В.Д., Молькова Л.В., Померанцева Э.Г., Ятчишин И.И., Самарин Е.Ф., Вишневская И.Н., Монич И.М. // Высокомол. соед. Сер. Б. — 1980. — Т.22. — № 2. — С.131—134.
9. Тупицина А.А., Сивенков Е.А. Получение алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот методами этерификации и переэтерификации. — Обзорная информация. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. — Москва: НИИ-ТЭХИМ, 1978. — 33 с.
10. Пат. 2388844 США, НКІ 260—486. Esters of alpha-ethacrylic acid / Rudolph Leonard Hasche, William P. Utermohlen; Eastman Kodak Co. (США). — № 471608; Заявл. 7.01.1943, Опубл. 13.11.1945.
11. Туркевич О.Е. Получение и характеристика эфиров α -ненасыщенных кислот: Дис...канд. хим. наук. — Львов, 1973. — 148 с.
12. Изучение взаимодействия хлорангидридов кротоновой и метакриловой кислот с гликолями / Туркевич О.Е., Никипашук М.В., Середницкий Я.А., Толопко Д.К., Кочуренкова О.А. // Журн. орган. химии. — 1972. — Т.8. — № 3. — С.660.
13. Ibne-Rasa K.M., Edwards J.O. The role of Solvents in Sonic Oxygen-Transfer Reactions of Peroxy Compounds // International journal of Chemical Kinetics. — 1975. — Vol.7. — P.575-587.
14. Ibne-Rasa K.M., Edwards J.O. The Mechanism of the Oxidation of Some Aromatic Amines by Peroxyacetic Acid // J. Am. Chem. Soc. — 1962. — Vol.84. — P.763-768.

Надійшла до редакції 22.02.2012