

Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, Я.П. Ковальський, М.Д. Федевич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ЦИКЛІЗАЦІЇ α -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ З ЕТИЛОВИМ ЕСТЕРОМ α -ЕТИЛАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

© Карп'як Н.М., Маршалок Г.О., Ковальський Я.П., Федевич М.Д., 2009

Досліджено вплив температури та співвідношення між початковими концентраціями α -етилакролеїну та етилового естеру α -етилакрилової кислоти на процес одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану. Встановлено оптимальні умови одержання цільового продукту та встановлено його фізико-хімічні характеристики.

The influence of the temperature and the ratio of initial concentrations of α ethylacrolein and ethyl ester of α -ethylacrylic acid on the obtaining process of 2-carboxy-2,5-diethyl-3,4-dihydro-2H-pyran were studied. The most optimal conditions of main product were obtained and determined its physico-chemical characteristics.

Постановка проблеми. Похідні димерів α -алкілакролеїнів, як і самі димери, є вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, естерів, поверхнево-активних речовин і лікарських препаратів [1, 2]. Такі енольні етери, як 3,4-дигідро-2Н-піран-2-метил-(3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбоксилат) і 3,4-дигідро-2,5-диметил-2Н-піран-2-метил-(3,4-дигідро-2,5-диметил-2Н-піран-2-карбоксилат), які ще називають циклічними вініловими етерами, додають до натуральних або синтетичних гум для підвищення їх озоностійкості [3]. Полімери, одержані з їх використанням при кополімеризації, порівняно з гомополімерами стійкіші до стирання і більш в'язкі [4]. Оскільки виробництво алкілакрилових мономерів та їх похідних у вітчизняній промисловості відсутнє, розроблення оптимальних умов синтезу похідних піранів є важливим науковим і практичним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Реакція дієнової циклізації є однією з найпоширеніших реакцій сучасного органічного синтезу. Конденсацією за Дільсом–Альдером синтезують сполуки різних типів – від найпростіших олефінових до складних стероїдних систем [5]. В реакції можуть брати участь ациклічні або циклічні дієни, деякі з яких здатні до самоконденсації. Область використання реакції Дільса – Альдера постійно розширюється за рахунок синтезу і використання нових дієнів.

Дієновий синтез протікає за різних умов залежно від будови і фізичних властивостей вихідних компонентів, тому оптимальний режим для кожного процесу підбирається експериментально. В роботі [6] з акролеїну і метилакрилату при 468 К за 1 год з виходом 7 % при конверсії акролеїну 3 % був синтезований 2-карбометокси-3,4-дигідро-2Н-піран. При взаємодії еквімолекулярних кількостей метилметакрилату і акролеїну в присутності гідрокінону в автоклаві при 453 К протягом 1 год автори роботи [6] одержали 2-карбометокси-2-метил-3,4-дигідро-2Н-піран з кращим виходом – 56 % при конверсії акролеїну 40 %.

У роботі [6] отримано 2-карбометокси-2,5-диметил-3,4-дигідро-2Н-піран взаємодією еквімолекулярних кількостей метилакролеїну і метилметакрилату за реакцією Дільса–Альдера в автоклаві при 423 – 443 К протягом 1 год з виходом 37 %, при 16 %-й конверсії альдегіду.

Кращі результати при синтезі 2-карбоетокси-2,5-диметил-3,4-дигідро-2H-пірану отримали автори роботи [7] при використанні 20 %-ного надлишку метилметакрилату. Суміш метакролеїну та метилметакрилату в присутності гідрохінону витримували в автоклаві 1.5 год при 453 К. Вихід продукту досягав 50 %.

Що ж до наступного члена гомологічного ряду, то відомості про методи синтезу 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-пірану в літературі відсутні.

Мета роботи. Метою роботи є встановлення оптимального співвідношення вихідних речовин та температури для розроблення методики технологічно доступного процесу одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-пірану за реакцією Дільса–Альдера.

Експериментальна частина. Дослідження реакції циклізації α -етилакролеїну та етилового естеру α -етилакрилової кислоти проводили в термостатованих скляних ампулах. Реакційні суміші готували зі свіжоперегнаних вихідних речовин при молярному співвідношенні α -етилакролеїн:етиловий естер α -етилакрилової кислоти від 1:1 до 1:20 (табл. 1, 2), додавали гідрохінон, ампули продували азотом, запаювали, встановлювали в термостат із силіконовим маслом. Реакційні суміші процесу циклізації α -етилакролеїну з етиловим естером α -етилакрилової кислоти аналізували на хроматографі GCHF 18.3 в таких умовах: детектор за теплопровідністю – ДТП, хроматографічна колонка з нержавіючої сталі завдовжки 2 м, діаметром 4 мм, заповнена 3 % ХЕ-60 на Chromaton-N-Super зернінням 0.16-0.20 мм, струм детектора – 200 мА, температури колонки – 388 К, детектора – 453 К, випарника – 463 К, газ-носіє – водень з витратою 19 мл/хв, об'єм проби 1 мкл. У цих температурних умовах одержано практично повне розділення речовин в ізотермічному режимі протягом 15 хвилин (рис. 1). Хроматограми реєстрували за допомогою комп'ютера, обладнаного аналогово-цифровим перетворювачем, а площу піків визначали у середовищі MathCAD-2.53 [8], кількісний аналіз проводили методом внутрішньої нормалізації.

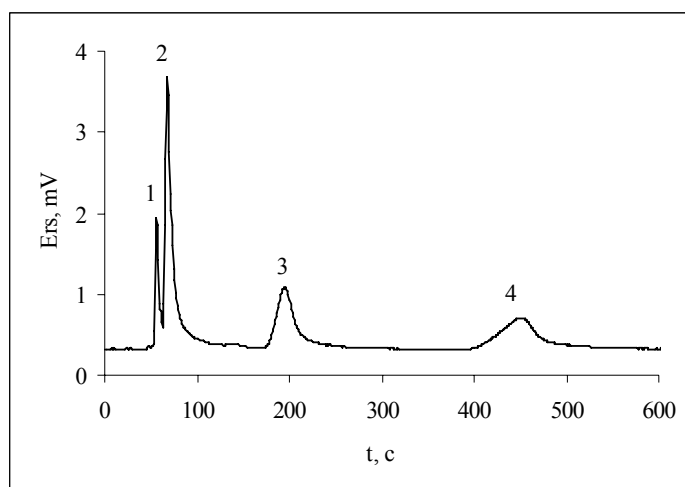
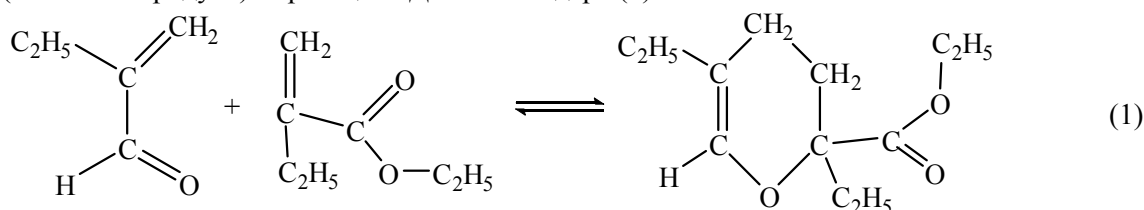


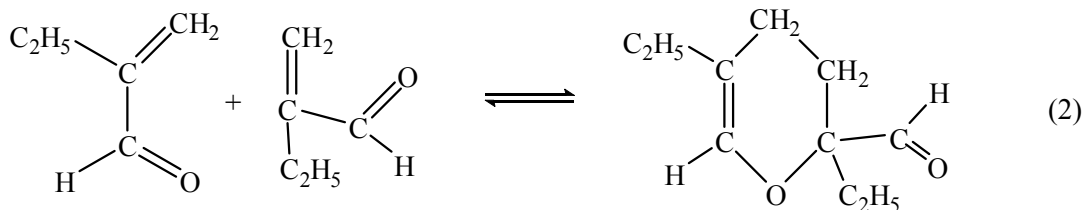
Рис. 1. Хроматограма реакційної суміші процесу циклізації α -етилакролеїну та етилового естеру α -етилакрилової кислоти:

1 – α -етилакролеїн; 2 – етиловий естер α -етилакрилової кислоти; 3 – 2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран-2-карбальдегід; 4 – 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-піран

Результати та обговорення. Процес одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-пірану (основний продукт) за реакцією Дільса–Альдера (1):



супроводжується паралельним перебігом побічної реакції димеризації α -етилакролеїну з утворенням 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегіду (побічний продукт) (2), що узгоджується з літературними даними [6] для інших реакцій циклізації:



З метою встановлення та вибору оптимальних умов одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану шляхом проведення балансових синтезів вивчено вплив молярного співвідношення α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти і температури на вихід основного і побічного продуктів. Результати досліджень наведені на рис. 2–4 та в табл. 1 і 2.

Як видно з рис. 2, з підвищенням температури і збільшенням молярного надлишку етилового естеру α -етилакрилової кислоти конверсія α -етилакролеїну зростає і досягає свого оптимального значення 74 % при 5-кратному надлишку естеру та температурі 473 К.

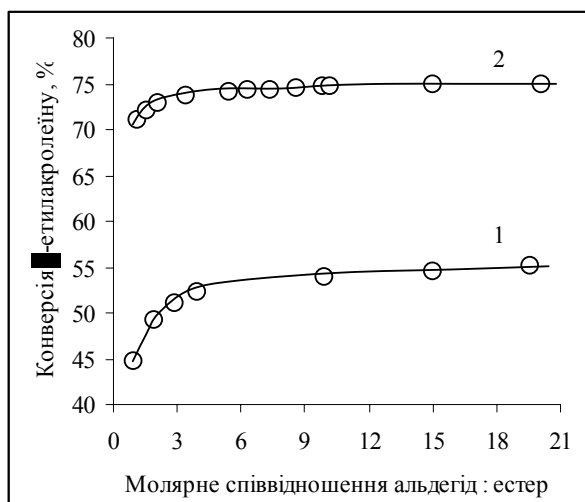


Рис.2. Залежність конверсії α -етилакролеїну від молярного співвідношення: α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти при 443 К (1) та 473 К (2)

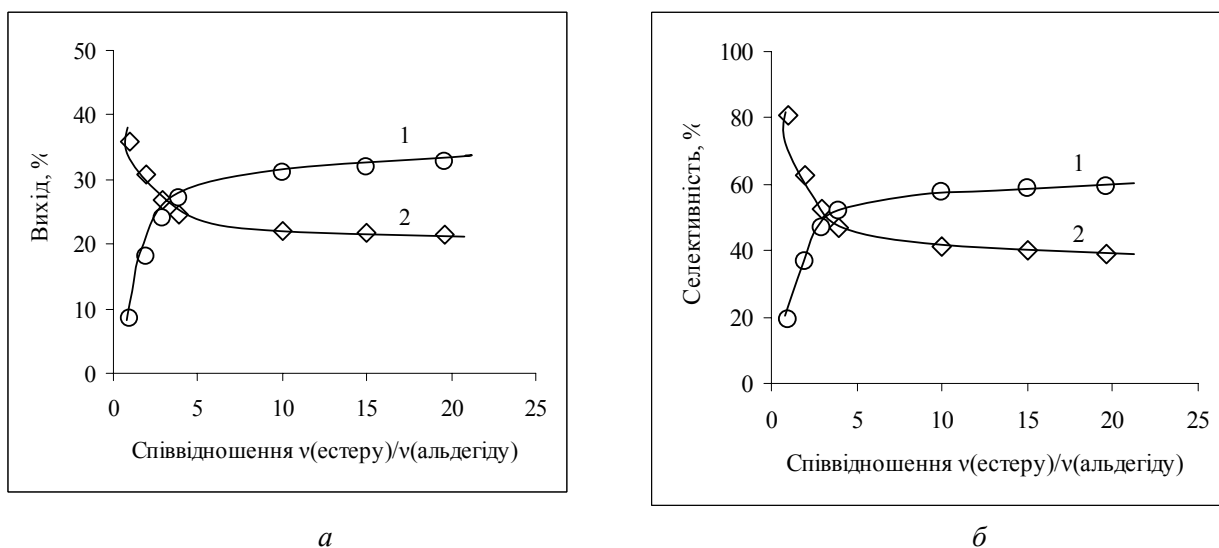


Рис.3. Залежність виходу (а) та селективності (б) за основним (1) та побічним (2) продуктом від молярного співвідношення: α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти при 443 К

Залежність виходу та селективності процесу від температури і молярного співвідношення вихідних речовин за основним і побічним продуктом має однаковий характер. Так, із збільшенням температури та молярного надлишку етилового естеру α -етилакрилової кислоти вихід та селективність за побічним продуктом зменшується (рис. 3, 4, крива 2) і разом з цим вихід та селективність за основним продуктом зростає (рис. 3, 4, крива 1).

На основі одержаних результатів в оптимальних умовах синтезовано та ідентифіковано цільовий продукт.

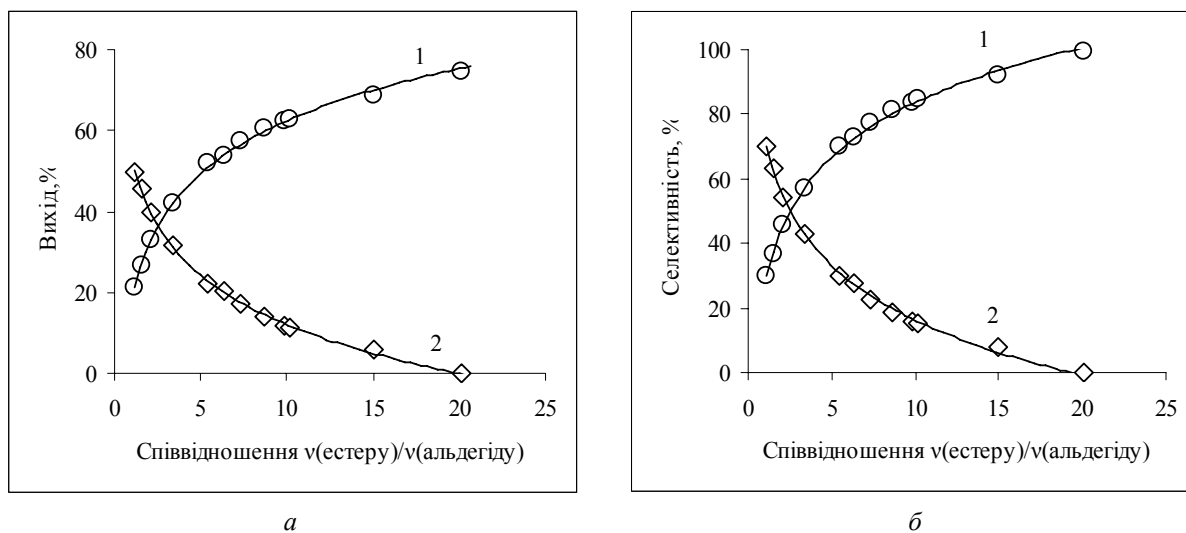


Рис. 4. Залежність виходу (а) та селективності (б) за основним (1) та побічним (2) продуктом від молярного співвідношення: α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти при 473 К

Оптимальними умовами процесу можна вважати температуру 473 К та молярне співвідношення α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти = 1 : 5, які забезпечують 52 %-й вихід та 70 %-ну селективність за основним продуктом та 22 %-й вихід та 30 %-ну селективність за побічним продуктом (табл. 2).

Таблиця 1

Вплив молярного співвідношення вихідних речовин на вихід і селективність процесу при 443 К

Молярне співвідношення вихідних речовин	Вихід 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану, %	Вихід 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегіду, %	Селективність за 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піраном, %	Селективність за 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегідом, %
1 : 1	8.5	36.0	19.0	80.6
1 : 2	18.0	30.8	36.6	62.7
1 : 3	23.9	26.9	46.9	52.7
1 : 4	27.1	24.5	51.9	47.0
1 : 9.8	31.0	22.1	57.7	41.2
1 : 15	32.0	21.7	58.6	40.0
1 : 20	32.9	21.4	59.4	38.7

До автоклава завантажували 39.5 г (0.47 моль) α -етилакролеїну і 327.7 г (2.56 моль) етилового естеру α -етилакрилової кислоти при співвідношенні α -етилакролеїн : етиловий естер α -етилакрилової кислоти = 1 : 5, додавали гідрохінон і витримували при 473 К протягом 2 год. Реакційну суміш ректифікували. Після відгонки одержували 50.2 г продукту з виходом 50.4 % за α -етилакролеїном.

Вплив молярного співвідношення вихідних речовин на вихід і селективність процесу при 473 К

Молярне співвідношення вихідних речовин	Вихід 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану, %	Вихід 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегіду, %	Селективність за 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піраном, %	Селективність за 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегідом, %
1 : 1.1	21.3	49.7	30.0	70.0
1 : 1.6	26.6	45.5	36.9	63.1
1 : 2.1	33.2	39.6	45.5	54.5
1 : 3.4	41.9	31.6	56.8	42.9
1 : 5.4	51.8	22.3	70.0	30.1
1 : 6.3	53.8	20.3	72.6	27.4
1 : 7.4	57.3	17.0	77.2	22.8
1 : 8.6	60.5	13.9	81.3	18.6
1 : 9.8	62.6	11.9	83.9	16.0
1 : 10.2	63.0	11.5	84.5	15.4
1 : 15	68.8	5.7	92.0	7.7
1 : 20.1	74.6	0	99.5	0

При ректифікації спочатку відганяли залишок етилового естеру α -етилакрилової кислоти з непрореагованим α -етилакролеїном при температурі 322 – 323 К і вакуумі 24 мм рт. ст., які без додаткового розділення повертали в рецикл після проведення кількісного аналізу на вміст кожного компонента. Потім з реакційної суміші при температурі 366 К і вакуумі 12 мм рт. ст. відганяли 2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегід, після чого кубовий залишок піддавали вакуум-ректифікації при температурі 386 К і вакуумі 7 мм рт. ст. і одержували 50.2 г 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану з виходом 50.4 % за α -етилакролеїном.

Матеріальний баланс процесу одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану в оптимальних умовах наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Матеріальний баланс одержання 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-пірану при температурі 473 К та співвідношенні α -етилакролеїн : α -етилетакрилат 1 : 5

Взято			Одержано			
Речовина	Маса, г	Масова частка, %	Речовина	Маса, г	Масова частка, %	Вихід за α -етил-акролеїном, %
α -етилакролеїн етиловий естер α -етилакрилової кислоти	39.5	10.8	2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран	50.2	13.7	50.4
	327.7	89.2	2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран-2-карбальдегід	8.6	2.3	21.7
			α -етилакролеїн етиловий естер	9.7	2.6	
			α -етилакрилової кислоти	278.6	75.9	
			Втрати	20.1	5.5	
Разом	367.2	100	Разом	367.2	100	

2-Карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2Н-піран $T_{\text{кип}}=113^{\circ}\text{C}/7$ мм рт.ст., d_4^{20} 0.9902, n_D^{20} 1.4529. Знайдено, %: С 67.81; Н 9.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Обчислено, %: С 67.89; Н 9.50.

Спектри ЯМР ^1H реєстрували на спектрометрі Varian XL-400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутрішній стандарт ТМС. ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.916 (3Н, т, J = 7.2, CH_3); 0.944 (3Н, т, J = 7.2, CH_3); 1.261 (3Н, т, J = 7.1, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.67-2.23 (8Н, мм, 2CH_2 (цикл), $2\text{CH}_3-\text{CH}_2-$); 6.37 (1Н, с, $=\text{CH}-\text{O}-$); 4.11-4.29 (2Н, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

Висновки. Оптимальним співвідношенням між початковими концентраціями α -етилакролеїну та етилового естеру α -етилакрилової кислоти є п'ятикратний мольний надлишок естеру, що забезпечує 50 %-й вихід 2-карбоетокси-2,5-діетил-3,4-дигідро-2H-пірану при конверсії α -етилакролеїну 74 %, температурі 473 К та тривалості процесу 2 год.

1. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. – К.: Техніка, 1970. – С.246–254. 2. Abdelaal M.Y., Abbas Y.A. Synthesis and Characterization of Polyesters Based on 3,4-Dihydro-2H-Pyran-2-yl-methanol // Monatshefte fur Chemie. – 1996. – Bd. 127. – S.1131–1134. 3. Bruck D.W., Jeblick W., Ruetz L. Process for increasing the ozone-resistance of a rubber. Pat.USA. 4469830. C08K 5/00 (20060101) patented September 4, 1984. 4. Papa A.J., Proops W.R., Hogerton P.B. Copolymers of cyclic vinyl ethers and cyclic acetals. Pat.USA. 4009129. C08G 18/81 (20060101) patented February 22, 1977. 5. А.С.Онищенко. Диеновий синтез.М. 1963. 6. Smith C.W., Norton D.G., Ballard S.A. II. Addition of Unsaturated Esters and of Methacrylonitrile // J.Am.Chem.Soc. – 1951. – v.73. – p.5270–5272. 7. Кошель Г.Н., Фарберов М.И. Некоторые синтезы на основе метакролеина // Изв. высш. учеб. зав. СССР «Химия и хим. технология». – 1964. – №4. – С.639–644. 8. Полюжин І.П., Смірнова О.Я., Рожков С.В., Ятчишин Й.Й. Визначення параметрів хроматографічного піка в середовищі пакета MathCAD" // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2003. – № 488. – С.50–56.