

І.Я. Почапська, Ю.Я. Хлібишин*
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра охорони праці,
*кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ВИХІД ЕСТЕРІВ 3-МЕТИЛ-КРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

© Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я., 2009

Досліджені технологічні аспекти процесу естерифікації 3-метилкротонової кислоти різними спиртами за умов азеотропної відгонки води. Досліджено вплив співвідношення спирт:кислота, спирт:кислота:розчинник на вихід естерів 3-метилкротонової кислоти, визначено оптимальні умови проходження реакції.

The technological aspects of the esterification process of 3-methylcrotonic acid with different alcohols under conditions of azeotropic water distillation have been thoroughly investigated. The influence correlation alcohol : acid and correlation alcohol : acid : solvent by yield esters 3-methylcrotonic acid is studied. The optimal conditions of the process of synthesis esters of 3-methylcrotonic acid are determined.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Естери карбонових кислот використовуються у багатьох хімічних реакціях, так само часто зустрічаються як природні продукти. Вони широко застосовуються в хімічній, фармацевтичній, харчовій та лакофарбовій промисловості, а також в парфумерії як розчинники і інгредієнти.

У літературних джерелах інформація про β -алкілкротонові кислоти фактично обмежена. Існуючі дані обмежуються інформацією 50–70-х років нашого століття, коли в США проводилися фундаментальні дослідження у цій галузі. В опублікованих роботах по одержанню β -алкілкротонових кислот досить добре описана процедура їх одержання. Однак поряд з результатами зазначаються тільки можливі труднощі в проведенні реакції та недоліки, пов'язані із застосуванням сірчаної кислоти.

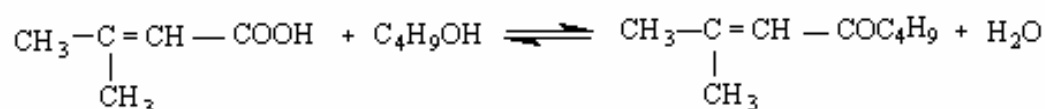
Відомий також метод одержання 3-метилкротонової кислоти з β -метилалілхлориду і CO_2 у присутності магнієвої стружки, процес здійснюють при температурі 213 К. Вихід 3-метилкротонової кислоти 73%. Однак цей метод не одержав поширення через низькі температури, необхідні для здійснення процесу, а, отже, через особливе та дороге обладнання.

Отже, для підвищення ефективності процесу одержання естерів β -кислот необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

Аналіз досліджень і публікацій показав, що для того, щоб збільшити вихід естеру, застосовують різні способи зміщення рівноваги: реакцію проводять при надлишку одного з реагентів або видаляють один з продуктів реакції у міру його утворення. Етиловий естер 3-метилкротонової кислоти одержують або ізопропілацетату і метилену натрію в присутності етилідиду або ж безпосередньо з 3-метилкротонової кислоти і етанолу [1].

Для естерів вищих спиртів (1-пропілового, 2-пропілового, 2-метилпропілового, 1-бутилового, 2-бутилового, 1-пентилового) необхідно для зміщення рівноваги застосовувати азеотропну відгонку води [3].

Метою даного дослідження було встановлення оптимального розчинника та його концентрації при одержанні естерів 3-метилкртонової кислоти (3-МКК) етерифікацією з азеотропною відгонкою води. Дослідження проводили на прикладі 1-бутилового естеру 3-метилкртонової кислоти (БЕМКК).



З літературних даних відомо, що значно впливає на швидкість перебігу процесу одержання складних ефірів природа каталізатора. Попередніми дослідженнями було встановлено, що найкраще як каталізатор процесу взаємодії 1-бутанолу з 3-метилкртоновою кислотою використовувати п-толуолсульфокислоту (п-ТСК) [4], оскільки в результаті утворюються естери високої якості [5].

Дослідження здійснювались на стандартній реакційній установці, що складалася з реактора, зворотного холодильника, магнітної мішалки (з регулюванням обертів) і пастки Діна–Старка, за умов досягнення кипіння реакційної суміші. Завершенням реакції вважали закінчення зміни об'єму водно-спиртового шару в пастці Діна–Старка. У продуктах реакції визначали кислотне число (за стандартною методикою в присутності фенолфталеїну), за яким розраховували конверсію карбоксильних груп.

При здійсненні реакції етерифікації з азеотропною відгонкою води мольне співвідношення вихідних речовин може змінюватися за рахунок втрат 3-МКК з парами розчинника і води, а також в результаті часткової полімеризації, тобто сприяє перебігу побічних реакцій, в результаті чого знижуються вихід і чистота цільового продукту. Як видно з табл.1, максимального виходу БЕМКК досягнуто при мольному співвідношенні 3-МКК : бутанол : бензол = 1:4:10, тому синтез доцільно здійснювати саме при такому співвідношенні 3-МКК: 1-бутанол.

Таблиця 1

**Вплив мольного співвідношення 3-МКК:1-бутанол на вихід БЕМКК
(концентрація п-ТСК 0.2 моль/дм³)**

Мольне співвідношення 3-МКК: 1-бутанол	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 7
Вихід БЕМКК, %	75,29	90,86	97,09	97,61	93,10	93,00

Реакція естерифікації чутлива до реагентів з акцепторними властивостями. Останні, своєю чергою, проявляють інгібуючі властивості. Тому до вибору розчинника для процесу естерифікації з азеотропною відгонкою підходили саме з цих позицій.

Використання низькокиплячих розчинників (петролейний ефір, гексан, чотирихлористий вуглець) призводить до зменшення частки побічних реакцій, що покращує якість і підвищує вихід мономерів, але при цьому швидкість процесу низька (12 і більше годин). Висококиплячі розчинники (толуол, п-ксилол, октан, нонан) дають можливість завершити реакцію за 1–1.5 год, проте одержувані мономери дещо гіршої якості.

Бензол добре розчиняє і вихідні реагенти, і продукти реакції має помірну температуру кипіння ~ 80 °С. Тривалість синтезу в бензолі становить 3–4 години і одержані мономери кращої якості порівняно з одержаними в середовищі інших розчинників.

Саме тому бензол був вибраний як розчинник для синтезу складних ефірів 3-метилкртонової кислоти.[5].

Загальновідомо, що зменшення кількості розчинника сприяє збільшенню швидкості проходження реакції, але при цьому слід враховувати те, що це може спричинити зниження ефективності відведення реакційної води.

При здійсненні реакції естерифікації з азеотропною відгонкою води мольне співвідношення вихідних речовин може змінюватися за рахунок втрат 3-МКК з парами розчинника і води, а також в результаті часткової полімеризації, тобто це сприяє перебігу побічних реакцій, в результаті чого знижуються вихід і чистота цільового продукту.

Нами було досліджено вплив мольного співвідношення 3-МКК : бензол на вихід цільового продукту. Дані досліджень про вплив мольного співвідношення 3-МКК:бензол і виходи продукту приведені у табл.2.

Таблиця 2

**Вплив мольного співвідношення 3-МКК:бензол на вихід БЕМКК
(концентрація п-ТСК 0.2 моль/дм³)**

Мольне співвідношення 3-МКК: бензол	1 : 12	1 : 10	1 : 7	1 : 5	1 : 3
Вихід БЕМКК, %	96,98	97,09	97,11	98,30	98,78

З наведених в табл.2. даних видно, що найкраще реакцію здійснювати при мольному співвідношенні 3-МКК: бензол = 1 : 3, оскільки при більшій кількості розчинника вихід БЕМКК практично змінюється не суттєво.

За вказаних вищих оптимальних умов здійснювали реакцію естерифікації з різними спиртами. Після закінчення реакції з метою виділення естерів з реакційної маси спочатку відганяли бензол при вакуумі (P=0,6÷0,7 кПа), а потім непрореагований спирт (P=2,6 кПа). Відтак каталізатор і непрореаговану кислоту нейтралізували 5 %-м водним розчином гідрокарбонату натрію, після чого промивали дистильованою водою до нейтральної реакції і сушили сульфатом магнію.

Нами було визначено основні фізико-хімічні характеристики одержаних естерів 3-метилкртонової кислоти: температуру кипіння, питому вагу d_4^{20} , показник заломлення n_d^{20} , молекулярну рефракцію MR_D , які наведені в табл. 3.

Таблиця 3

**Фізико-хімічні властивості синтезованих естерів
3-метилкртонової кислоти**

ЕСТЕР	Молекулярна маса	Температура кипіння, °С/кПа	d_4^{20} , г/см ³	n_d^{20}	Молекулярна рефракція	
					Теоретично	Практично
1-Пропіловий	142	76 / 2,66	0,906	1,4341	40,514	40,838
2- Пропіловий	142	67 / 0,27	0,886	1,4350	55,750	55,479
1-Бутиловий	156	62 / 0,65	0,911	1,4422	45,102	45,336
2-Метилпропіловий	156	63 / 0,27	0,882	1,4414	46,013	45,810
2- Бутиловий	156	47 / 0,65	0,888	1,4404	46,261	46,270
1-Пентиловий	170	75 / 0,52	0,896	1,4440	49,810	50,415

Висновки. На основі досліджень визначено оптимальні умови здійснення реакції естерифікації 3-МКК зі спиртами. Встановлено оптимальні умови здійснення процесу, каталізатор та співвідношення реагентів та визначено фізико-хімічні характеристики одержаних естерів, а саме співвідношення реагентів 3-МКК : спирт : бензол = 1 : 4 : 3 та концентрація каталізатора п-толуолсульфокислоти 0,2 моль/дм³. Вихід естерів 3-метилкротонової кислоти становив 90÷97 % мас., селективність 90÷93 %. Чистоту одержаних естерів 3-метилкротонової кислоти визначали бромід-броматним методом, хроматографічно та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

1. I. Fayet M.T., Petermann H., Fontaine J., Terre S., Kounmantzeff M. *Ann. de l'Institut Pasteur.* – v. 112. – 1967. – p.65. 2. Заугг Г.Э. Сб. «Органические реакции», Т. 8. – М.: Иностранная литература, 1956. – с. 394. 3. Почапська І.Я., Котович Х.З., Мокрий Є.М. Синтез 3-метил-β-бутиролактону, 3-метил-кротонової кислоти та її похідних // Доповіді НАН України, 1998. – № 10. – С.157–161. 4. Почапська І.Я., Котович Х.З., Мокрий Є.М. Каталізатори реакції етерифікації 3-метилкротонової кислоти // Тези Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 1998. – №339. – С.112–113. 5. Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я. Вплив природи і концентрації розчинника на вихід естерів 3-метилкротонової кислоти // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2007. – №590. – С.177 – 179