

## ОКИСНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ У МЕТАНОЛІ

© Піх З.Г., 2006

**Вивчено закономірності реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в метанолі. Обчислено кінетичні параметри реакції. Встановлена залежність швидкості реакції і співвідношення продуктів від умов проходження реакції.**

**Conformities of reaction oxidation of unsaturated aldehydes by hydrogen peroxide in methanol are studied. Kinetic parameters of reaction are calculated. Dependence of rapid of reaction and ratio of products from condition of reaction are established.**

**Постановка проблеми.** Ненасичені кислоти та їхні естери є цінними мономерами для одержання полімерних продуктів. Одним з методів отримання ненасичених кислот є окиснення відповідних ненасичених альдегідів. Відомі методи одержання естерів ненасичених кислот здебільшого полягають у етерифікації ненасичених кислот. Тобто традиційні підходи одержання естерів ненасичених кислот з альдегідів складаються з двох стадій: на першій стадії отримують ненасичену кислоту, а на другій з неї одержують естер. На обох стадіях можливі втрати, особливо при виділенні кислоти і естеру з реакційної суміші. Тому важливими є пошуки одностадійних способів одержання естерів ненасичених кислот з відповідних альдегідів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Взаємодія ненасичених альдегідів з пероксидом водню відбувається у рідкій фазі в середовищі органічного розчинника, необхідного для гомогенізації реакційної суміші і лише у присутності каталізатора. Встановлено, що найкращим каталізатором для цієї реакції є сполуки селену зі ступенем окиснення +4 ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ). Реакція відбувається з високою селективністю за ненасиченою кислотою (92 %) [1].

Якщо каталітичну реакцію ненасичених альдегідів з пероксидом водню здійснювати у спиртах, одночасно утворюються ненасичена кислота і відповідний естер (відбувається одночасно окиснення і окиснювальне алкоксилування ненасичених альдегідів). Це дуже важливо з практичного боку, оскільки ця реакція є методом сумісного одностадійного одержання ненасиченої кислоти і її естеру [2].

**Метою роботи було** вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в середовищі метанолу і встановлення залежності співвідношення продуктів реакції (естер/кислота) від умов реакції. Для встановлення залежності закономірностей реакції від будови альдегіду вивчали окиснення двох ненасичених альдегідів:  $\alpha$ -етилакролеїну (ЕА) і кротонового альдегіду (КА) в метанолі за різних температур і співвідношення реагентів (альдегід/спирт).

Реакцію здійснювали в рідкій фазі. В термостатованому періодичному реакторі змішували альдегід, пероксид водню і розчин каталізатора в спирті. За зміною кількості пероксиду водню стежили йодометричним методом, кількості ненасиченої кислоти та її естеру визначали хроматографічно. Як каталізатор використовували  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

На рис. 1 наведено кінетичні криві витрати пероксиду водню та нагромадження ненасиченої кислоти та її естеру при окисненні  $\alpha$ -етилакролеїну в метанолі. Такі самі криві одержано для  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду за різних температур, концентрацій каталізатора та різного співвідношення спирт:альдегід.

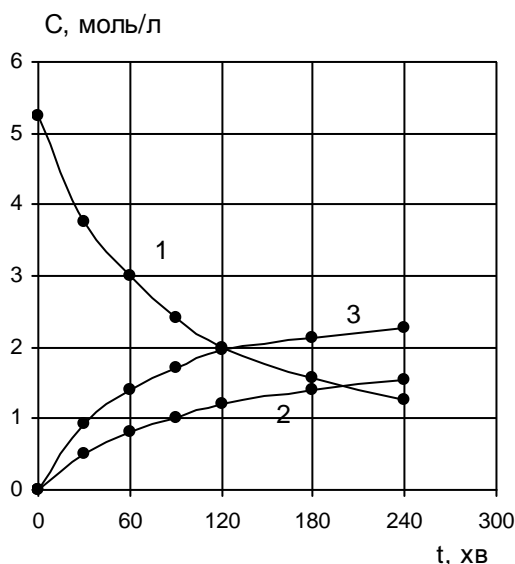
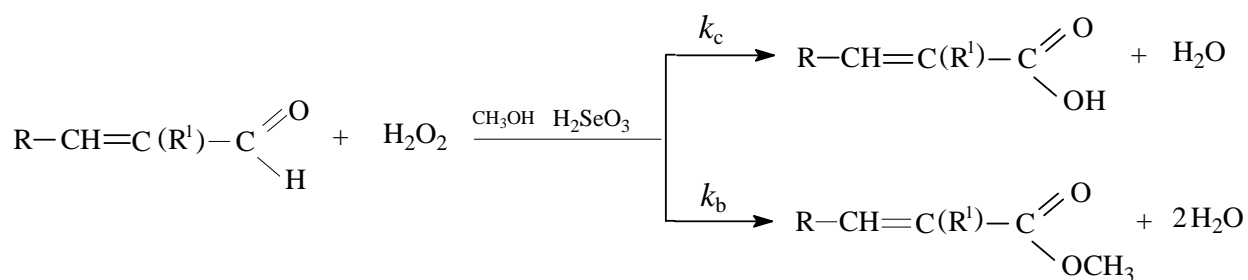


Рис. 1. Кінетичні криві витрати пероксиду водню (1), нагромадження  $\alpha$ -етилакрилової кислоти (2) та метилакрилату (3) при взаємодії  $\alpha$ -етилакролеїну з перексидом водню у присутності  $H_2SeO_3$  у середовищі метанолу.  $T = 313K$ .  $C_{кат} = 0.1$  моль/л. Мольне співвідношення спирт:альдегід 2:1

З рис. 1 видно, що при взаємодії альдегіду з перексидом водню в метанолі спостерігається паралельне утворення ненасиченої кислоти та її естеру і перебіг реакції можна зобразити схемою:



$\text{R} - \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^1 - \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ ;

Встановлено, що криві витрати пероксиду водню і нагромадження продуктів описуються кінетичним рівнянням для реакції другого порядку і з використанням інтегрального методу одержано рівняння, які описують витрату пероксиду водню:

$$\left( \frac{1}{[P]} \right) - \left( \frac{1}{[P_0]} \right) = k_p * t \quad \text{або} \quad \frac{1}{[P]} = \frac{1}{[P_0]} + k_p * t \quad (1)$$

нагромадження естеру:

$$\frac{[P_0] * k_b}{[B] * k_p} = 1 + \frac{1}{k_p * t * [P_0]} \quad \text{або} \quad \frac{1}{[B]} = \frac{k_p}{k_b * [P_0]} + \frac{1}{k_b * [P_0]^2} * \frac{1}{t} \quad (2)$$

та нагромадження ненасиченої кислоти:

$$\frac{[P_0] * k_c}{[C] * k_p} = 1 + \frac{1}{k_p * t * [P_0]} \quad \text{або} \quad \frac{1}{[C]} = \frac{k_p}{k_c * [P_0]} + \frac{1}{k_c * [P_0]^2} * \frac{1}{t} \quad (3)$$

де  $[P_0]$ ,  $[P]$  – початкова і поточна концентрація пероксиду водню відповідно, моль/л;  $[B]$  – концентрація естеру, моль/л;  $[C]$  – концентрація кислоти, моль/л;  $k_p$  – константа швидкості витрати пероксиду водню, л/(моль·с);  $k_b$  – константа швидкості нагромадження естеру, л/(моль·с);  $k_c$  – константа швидкості нагромадження кислоти, л/(моль·с);  $t$  – час.

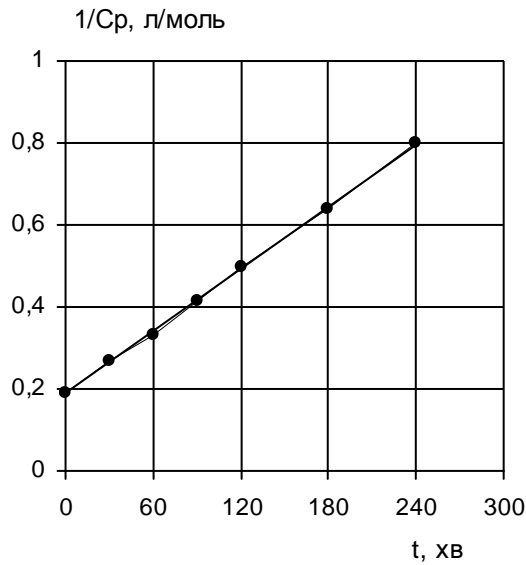


Рис. 2. Спряження кривої витрати пероксиду водню (крива 1, рис. 1)

З (1), (2), (3) видно, що кінетична крива витрати пероксиду водню повинна мати вигляд прямої у координатах  $1/[P]$  від  $t$ , крива нагромадження естеру повинна мати вигляд прямої у координатах  $1/[B]$  від  $1/t$ , а крива нагромадження кислоти повинна мати вигляд прямої у координатах  $1/[C]$  від  $1/t$ . Відповідні графіки наведено на рис. 2,3.

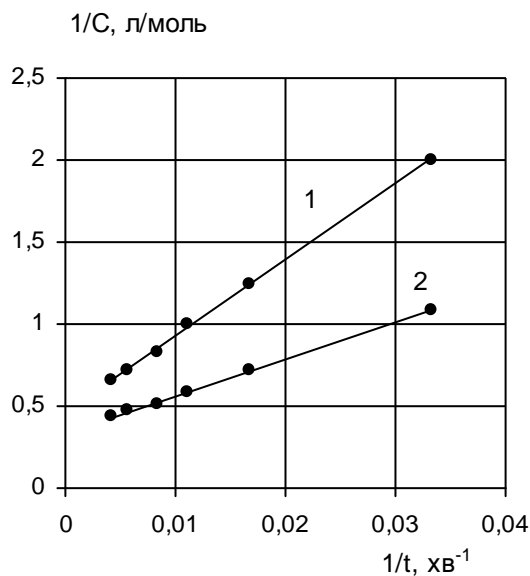


Рис. 3. Спряження кінетичних кривих (2) і (3) з рис. 1 нагромадження продуктів.  
1 – для  $\alpha$ -етилакрилової кислоти; 2 – для метилакрилату

Спряження кінетичних кривих для пероксиду водню, естеру і кислоти у вказаних координатах підтверджує перебіг досліджуваної реакції за законами паралельної реакції другого порядку, тому для обчислення констант швидкості витрати пероксиду водню ( $k_p$ ), нагромадження естеру ( $k_b$ ) і ненасиченої кислоти ( $k_c$ ) використали вирази:

$$k_p = \frac{\left( \frac{1}{[P]} - \frac{1}{[P_0]} \right)}{t} \quad (4)$$

$$k_b = \frac{[B]^* (k_p [P_0]^* t + 1)}{[P_0]^2 * t}, \quad (5)$$

$$k_c = \frac{[C]^* (k_p [P_0]^* t + 1)}{[P_0]^2 * t}, \quad (6)$$

які одержані відповідно з рівнянь (1–3).

Константи швидкості витрати пероксиду водню, нагромадження естеру і ненасиченої кислоти, обчислені за рівняннями (4 – 6) для окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну і кротонового альдегіду в метанолі наведено у табл. 1.

З таблиці видно, що швидкість витрати пероксиду водню та нагромадження естеру та ненасиченої кислоти залежать від температури і пропорційні до концентрації каталізатора.

Важливою характеристикою для паралельних реакцій є відношення констант  $k_b / k_c$ , які наведені в табл. 1. Це відношення числово відповідає відношенню швидкостей паралельних реакцій нагромадження продуктів і у зв'язку з тим, що паралельні реакції однакового порядку, вказує на відношення мольних кількостей продуктів. Вибираючи оптимальні умови здійснення реакції, важливо зробити аналіз залежності відношення кількостей продуктів (естер:ненасичена кислота) від умов здійснення реакції (температури, концентрації каталізатора, співвідношення реагентів, конверсії реагентів), адже ціннішим продуктом цієї реакції є естер.

Таблиця 1

**Параметри моделі реакції окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду в метанолі**

Т, К	$C_{кат}$ , моль/л	$k_p \cdot 10^5$ , л/(моль·с)	$k_c \cdot 10^5$ , л/(моль·с)	$k_b \cdot 10^5$ , л/(моль·с)	$k_b / k_c$
<b><math>\alpha</math>-Етилакролеїн</b>					
293	0.1	1.65	0.49	1.04	2.12
303	0.1	4.41	1.73	2.52	1.457
313	0.1	8.70	5.20	3.35	0.644
323	0.1	24.1	17.4	4.40	0.253
303	0.05	2.65	1.48	1.05	0.709
303	0.1	4.42	1.72	2.51	1.459
303	0.15	6.01	3.41	2.25	0.660
<b>Кротоновий альдегід</b>					
293	0.05	2.30	0.89	1.40	1.573
303	0.05	6.36	3.10	2.93	0.945
313	0.05	17.5	10.8	6.00	0.556
303	0.025	3.33	1.70	1.52	0.894
303	0.05	6.36	3.10	2.93	0.945
303	0.1	11.0	7.51	3.35	0.446

Таблиця 2

**Активационні параметри реакції окиснення етилакролеїну (ЕА) та кротонового альдегіду (КА) в метанолі**

Альдегід	$E_A^P$ , кДж/моль	$E_A^C$ , кДж/моль	$E_A^B$ , кДж/моль	$k_0^P$ , л/моль·с	$k_0^C$ , л/моль·с	$k_0^B$ , л/моль·с
<b>ЕА</b>	68.6	93.6	50.0	$2.78 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^{11}$	$9.3 \cdot 10^3$
<b>КА</b>	77.3	93.7	55.5	$1.4 \cdot 10^9$	$4.5 \cdot 10^{11}$	$1.08 \cdot 10^5$

На рис. 4 зображено залежність співвідношення естер: кислота від концентрації каталізатора. З рисунка видно, що залежність співвідношення естер: кислота від концентрації каталізатора має екстремальний характер. Максимальне відношення естер: кислота для  $\alpha$ -етилакролеїну

спостерігається при концентрації каталізатора 0.1 моль/л, а для кротонового альдегіду – при концентрації каталізатора 0.05 моль/л.

На рис. 5 показано залежність співвідношення естер: кислота від температури. З цих даних видно, що для обох альдегідів спостерігається зменшення співвідношення естер: кислота. Отже, для одержання максимальних кількостей естеру сприятливі низькі температури.

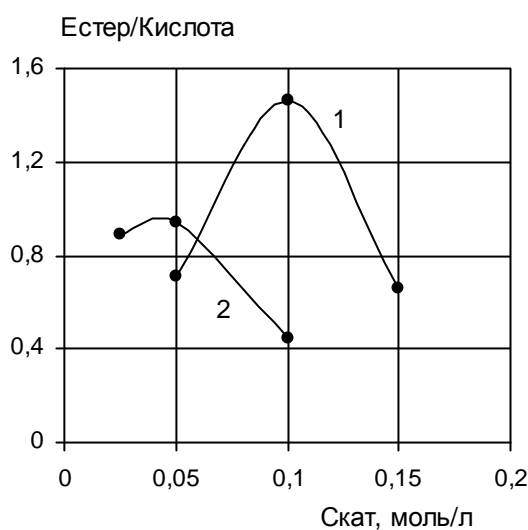


Рис. 4. Залежність співвідношення естер: кислота від концентрації каталізатора:  
 1 – при окисненні  $\alpha$ -етилакролеїну в метанолі.  $C_{кат} = 0.1$  моль/л.  
 2 – при окисненні кротонового альдегіду в метанолі  $C_{кат} = 0.05$  моль/л.  $T = 303$  К

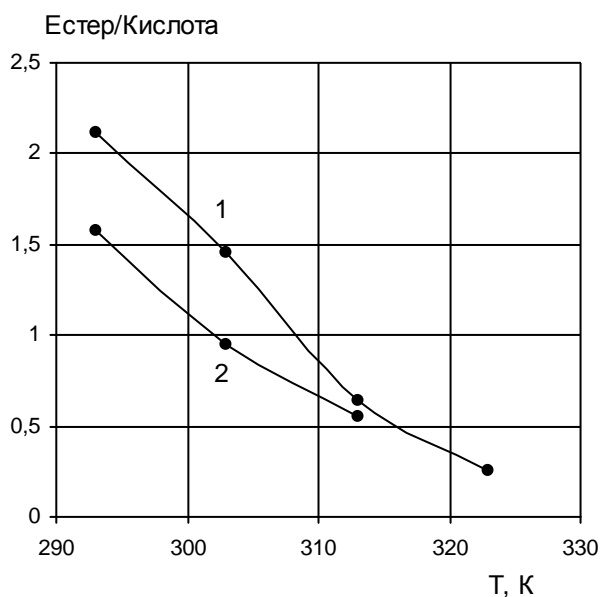


Рис. 5. Залежність співвідношення естер: кислота від температури: 1 – при окисненні  $\alpha$ -етилакролеїну в метанолі.  $C_{кат} = 0.1$  моль/л. 2 – при окисненні кротонового альдегіду в метанолі.  $C_{кат} = 0.05$  моль/л

Дані про залежність відношення естер: кислота від температури узгоджуються з значеннями енергій активації паралельних реакцій утворення ненасиченої кислоти та її естеру (табл. 2). З даних табл. 2 видно, що числові значення енергії активації утворення кислоти для обох альдегідів більші від значень енергій активації утворення естеру. Тобто збільшення температури більше пришвидшує реакцію утворення ненасиченої кислоти, ніж реакцію утворення естеру.

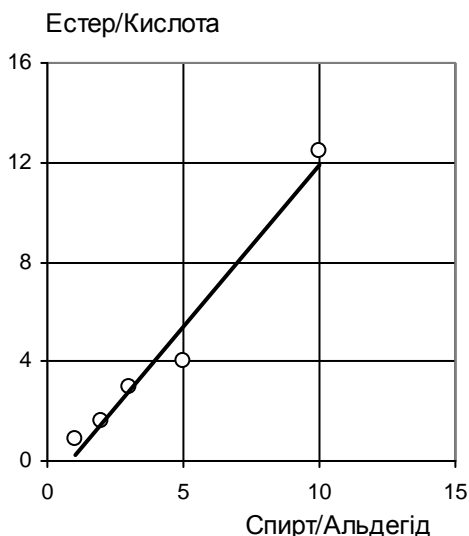


Рис. 6. Залежність відношення естер: кислота від співвідношення спирт : альдегід при окисненні  $\alpha$ -етилакролеїну в метанолі. Скат = 0.1 моль/л.  $T = 303$  К.

На рис. 6 наведено результати з вивчення залежності відношення естер: кислота від співвідношення спирт : альдегід при окисненні  $\alpha$ -етилакролеїну в метанолі. З цих даних бачимо, що збільшення надлишку спирту сприяє збільшенню відношення естер: кислота. Тобто при надлишку спирту реакція утворення естеру превалує над реакцією утворення кислоти.

Порівняння даних про окиснення різних альдегідів показує, що за однакових умов кротоновий альдегід окиснюється в спиртах швидше ніж  $\alpha$ -етилакролеїн, однак для  $\alpha$ -етилакролеїну значно більшим є відношення естер : кислота.

**Висновки.** Вивчено кінетичні закономірності реакції окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду в метанолі. Показано, що реакція описується кінетичними законами для паралельних реакцій другого порядку. Обчислені константи швидкостей витрати пероксиду водню і нагромадження ненасиченої кислоти та її естеру за різних концентрацій каталізатора і температурах та обчислені активаційні параметри реакції. Встановлено залежності відношення естер: кислота від температури, концентрації каталізатора і співвідношення спирт : альдегід. Показано, що дані про залежність складу продуктів реакції від її умов узгоджується з кінетичними параметрами реакції.

1. Піх З.Г., Ємець Г.П., Бойко В.Б., Жизневський В.М. // Окиснення ненасичених альдегідів різними оксидантами. Праці Наукового товариства ім. Шевченка . – 2003. – Т. 10. Хімія і біохімія. С.90–102. 2. Піх З.Г., Купцевич О.Я., Ємець Г.П. // Кінетика реакції окислювального алкоксилування ненасичених альдегідів. Доповіді НАН України. – 2000. – № 2. С. 143–148.