

## ОКИСНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ В АЛІЛОВОМУ СПИРТІ

© Піх З.Г., Швабюк О.В., 2006

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

**Conformities of reaction oxidation of unsaturated aldehydes by hydrogen peroxide in allyl alcohol 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 одержують ненасичену кислоту, а на другій з неї отримують естер. На обох стадіях можливі втрати, особливо при виділенні кислоти і естеру з реакційної суміші. Тому важливими є пошуки одностадійних шляхів одержання естерів ненасичених кислот з відповідних альдегідів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Взаємодія ненасичених альдегідів з пероксидом водню відбувається у рідкій фазі у 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 та її естеру [2].

**Метою роботи було** вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення ненасичених альдегідів пероксидом водню в середовищі спирту і встановлення залежності співвідношення продуктів реакції (естер/кислота) від умов реакції. Для встановлення залежності закономірностей реакції від будови альдегіду вивчалось окиснення двох ненасичених альдегідів:  $\alpha$ -етилакролеїну (ЕА) і кротонового альдегіду (КА) в аліловому спирті 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 естера 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 аліловому спирті. Такі самі криві одержано для  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду за різних температур, концентрацій каталізатора та різного співвідношення спирт:альдегід.

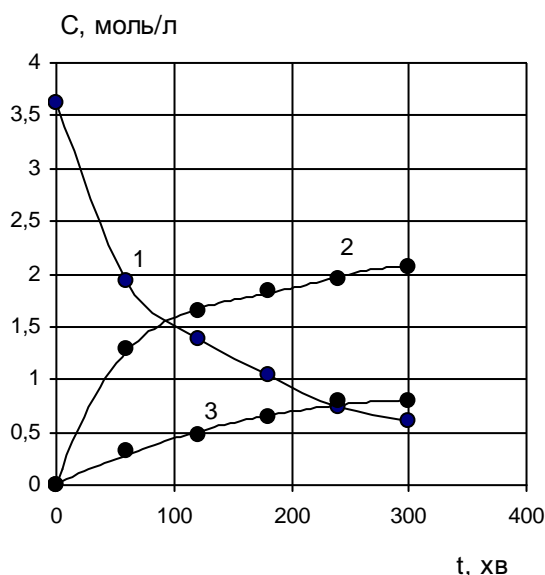
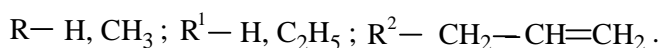
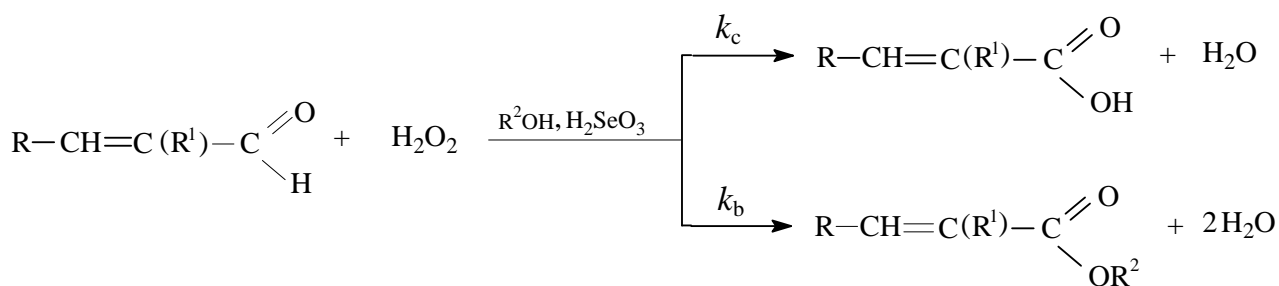


Рис.1. Кінетичні криві витрати пероксиду водню (1), нагромадження  $\alpha$ -етилакрилової кислоти (2) та алілетакрилату (3) при взаємодії  $\alpha$ -етилакролеїну з пероксидом водню у присутності  $H_2SeO_3$  у середовищі алілового спирту.  $T=313K$ .  $C_{кат} = 0.1$  моль/л. Мольне співвідношення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

З рис. 1 видно, що при взаємодії альдегіду з пероксидом водню в аліловому спирті спостерігається паралельне утворення ненасиченої кислоти та її естера і перебіг реакції можна зобразити схемою:



Встановлено, що криві витрати пероксиду водню і нагромадження продуктів описуються кінетичним рівнянням для реакції другого порядку і, використавши інтегральний метод, одержали 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 концентрації 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.

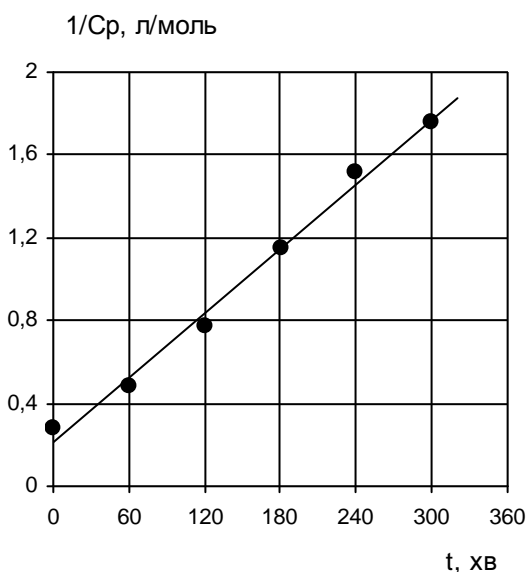


Рис.2. Спрявлення кривої витрати пероксиду водню (крива 1 рис.1)

З рівнянь (1–3) 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.

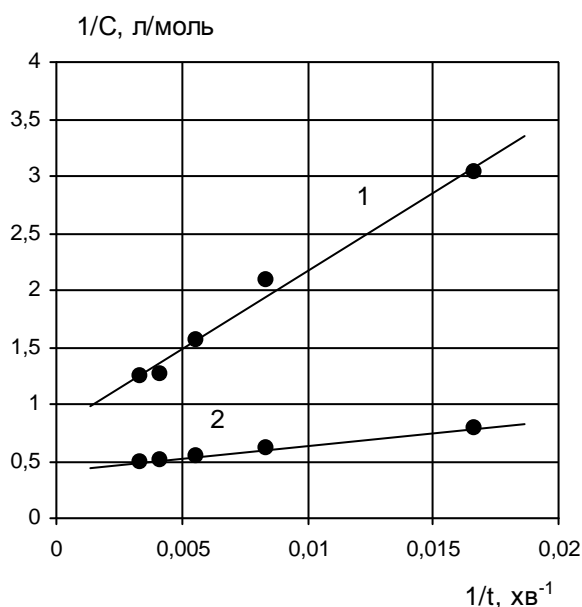


Рис.3. Спрявлення кінетичних кривих (2) і (3) рис.1 нагромадження продуктів:  
1 – для алілетакрилату; 2 – для  $\alpha$ -етилакрилової кислоти

Спрявлення 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:

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

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

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

які одержані відповідно з (1–3).

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

Таблиця 1

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

Т, К	Спирт/ альдегід	$C_{\text{кат}}$ 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	2/1	0.1	2.51	1.51	0.69	0.445
303	2/1	0.1	7.84	4.99	2.03	0.407
313	2/1	0.1	13.58	8.81	3.38	0.384
323	2/1	0.1	42.52	27.92	10.29	0.369
313	2/1	0.05	4.79	2.99	1.28	0.428
313	2/1	0.1	7.84	4.99	2.03	0.407
313	2/1	0.15	11.11	7.03	2.78	0.395
313	1/1	0.1	5.99	3.39	2.60	0.45
313	2/1	0.1	7.84	4.99	2.03	0.407
313	3/1	0.1	8.51	5.72	1.83	0.321
313	5/1	0.1	17.15	12.51	2.61	0.209
313	10/1	0.1	24.14	17.8	3.51	0.197
<b>Кротоновий альдегід</b>						
293	2/1	0.1	2.29	1.22	0.85	0.697
303	2/1	0.1	4.38	2.29	1.60	0.669
313	2/1	0.1	8.26	4.60	2.91	0.633
323	2/1	0.1	22.65	12.94	7.44	0.575
313	2/1	0.05	2.26	1.20	0.83	0.692
313	2/1	0.1	4.38	2.39	1.6	0.669
313	2/1	0.15	12.89	7.26	4.22	0.581
313	1/1	0.1	4.15	2.38	1.73	0.73
313	2/1	0.1	4.38	2.39	1.60	0.669
313	3/1	0.1	6.81	3.87	2.25	0.581
313	5/1	0.1	9.40	5.96	2.47	0.414
313	10/1	0.1	14.52	9.55	3.53	0.370

З табл. 1 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 реакції (температури, концентрації каталізатора, співвідношення реагентів, конверсії реагентів), адже ціннішим продуктом цієї реакції є естер.

Таблиця 2

**Активційні параметри реакції окиснення етилакролеїну (ЕА) та кротонового альдегіду (КА) в аліловому спирті**

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
ЕА	72.1	71.8	66.8	$1.65 \cdot 10^8$	$9.6 \cdot 10^7$	$5.5 \cdot 10^6$
КА	57.1	59.8	54.9	$4.1 \cdot 10^5$	$5.9 \cdot 10^5$	$5.6 \cdot 10^5$

На рис. 4 зображено залежність співвідношення естер: кислота від концентрації каталізатора. З рис. 4 видно, що зі збільшенням концентрації каталізатора співвідношення естер: кислота зменшується.

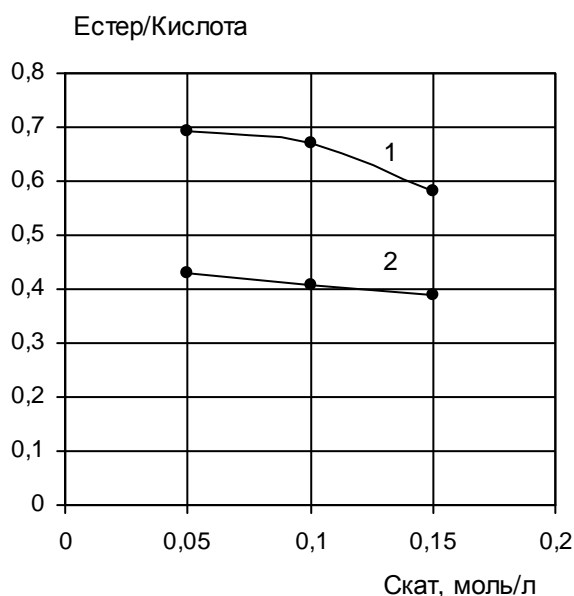


Рис. 4. Залежність відношення естер/кислота від концентрації каталізатора під час реакції в аліловому спирті: 1 – КА 2 – ЕА.  $T=313K$

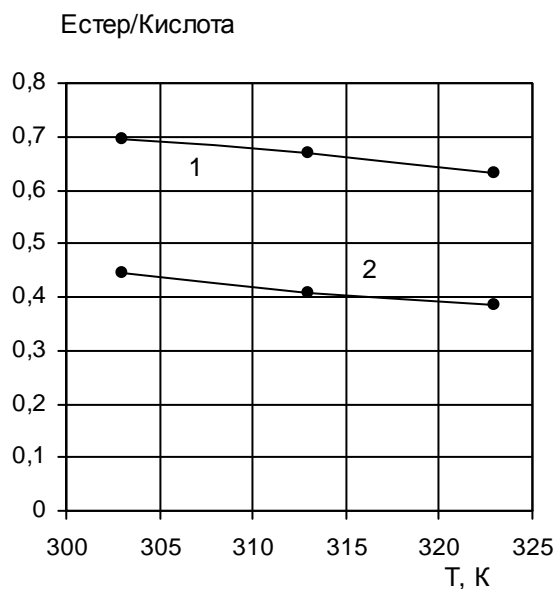


Рис. 5. Залежність співвідношення продуктів від температури під час реакції в аліловому спирті: 1 – КА; 2 – ЕА. Скат = 0.1 моль/л

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.

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.

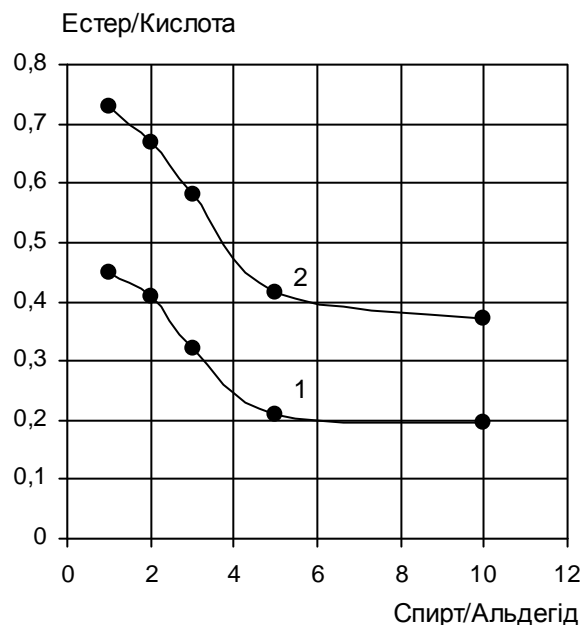


Рис. 6. Залежність співвідношення продуктів реакції від відношення спирт в аліловому спирті (1 – EA; 2 – KA).  $T = 313\text{K}$ .  $\text{Скат} = 0,1$  моль/л

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

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

**Висновки.** Вивчено закономірності реакції окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну та кротонового альдегіду в аліловому спирті. Показано, що ця реакція описується кінетичними законами для паралельних реакцій другого порядку. Обчислені константи швидкостей витрати пероксиду водню і нагромадження ненасиченої кислоти і її естеру при різних концентраціях каталізатора і температурах та обчислені активаційні параметри реакції. Встановлено залежності відношення естер: кислота від температури, концентрації каталізатора і співвідношення спирт : альдегід.

1. Піх З.Г., Ємець Г.П., Бойко В.Б., Жизневський В.М. // Окиснення ненасичених альдегідів різними окисдантами // 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.