

УДК 547.361

Є.В. Федевич

Львівський державний аграрний університет

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРОДУКТІВ ОКИСЛЕННЯ АЛІЛАЦЕТАТУ В СЕРЕДОВИЩІ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

© Федевич Є.В., 2001

Ідентифіковано склад продуктів окислення алілового спирту, алілацетату та алілформіату в середовищі оцтової кислоти. Обґрунтовано схему механізму окислення алілацетату до ацетинів гліцерину.

It was identified the structure of the oxidates obtained by oxidation of allyl alcohol and its acetic and formic esters in acetic acid medium. The scheme of mechanism oxidation the allylacetate in acetic acid medium it was proposed.

Одним з найекономічніших методів одержання гліцерину є окислення молекулярним киснем алілацетату в середовищі оцтової кислоти до ацетинів [1, 2], гідролізом яких одержують гліцерин. Ацетини мають і самостійне використання як пластифікатори у виробництві пластмас, в шкіряній і тютюновій промисловостях як високотемпературні розчинники. Селективність утворення складних ефірів гліцерину не перевершує 70–75 % тому доцільно було вивчити склад побічних продуктів. Відомостей про це в літературі немає і ми провели спеціальне дослідження, результати якого викладені в цій роботі.

Експериментальна частина

Оскільки при окисленні алілацетату як побічні продукти утворюється вода та мурашина кислота, то алілацетат не лише окисляється, але також підлягає гідролізу з утворенням алілового спирту та переетерифікації до алілформіату. Тому для ідентифікації всіх продуктів, що утворюються при окисленні, ми дослідили також склад продуктів окислення алілового спирту та алілформіату.

Для дослідження виготовили по 1,5 л оксидатів алілацетату, алілформіату і алілового спирту. Для цього в сталевий реактор об'ємом 250 мл поміщали 200 мл розчину субстрату в оцтовій кислоті (молярне співвідношення 0,5÷1:1). Окислення проводили молекулярним киснем повітря під тиском 2,5 МПа при належному перемішуванні. Для одержання всієї гами побічних продуктів окислення проводили в доволі широкому температурному діапазоні. Наприклад, при окисленні алілацетату проведено сім дослідів при температурах: 418, 430, 433, 436, 443, 445 К. В такому ж температурному інтервалі окисляли аліловий спирт, а алілацетат окисляли при 443–458 К. За конверсією речовини, що підлягала окисленню, слідували хроматографічно. Для полегшення ідентифікації продуктів одержані оксидати розганяли на фракції. Використовували ректифікаційну колонку заввишки 0,8 м і діаметром 32 мм, заповнену насадкою кілець Рашига 4×4. Першу (т. зв. “легку”) фракцію відбирали при відгонці під атмосферним тиском до температури 391 К. Другу (“середню”) фракцію відбирали під вакуумом до 0,2 кПа і температури 363 К, а третю (“важку”) фракцію – під вакуумом 0,2 кПа в температурному інтервалі 363–385 К. У відгонній колбі залишався густий кубовий залишок.

Одержані фракції аналізували на двох хроматографічних колонках різної полярності. Неполярну колонку (l = 2 м), заповнену полісорбом-1 (розміром зерен 0,15–0,25 мм), помі-

щали в термостат хроматографа ЛХМ-8МД. Витрата газу-носія (He) – 2,5 л/год, давач катарометр. Полярна колонка завдовжки 3м була заповнена хроматоном NA-W з нанесеною в кількості 5 % від його маси рідкою фазою – поліетиленглікольадипінат. Аналіз проводили на хроматографі ЛХМ-8МД (газ-носії (He) – 2,5 л/год, давач катарометр). Об'єм проби 1 мкл. Температурний режим аналізу кожної фракції підбирали індивідуально.

“Середню” і “важку” фракції, в яких є неідентифіковані сполуки, розділяли на препаративному хроматографі ПАХВ – 07. Для препаративного виділення компонентів використовували колонки, заповнені тими ж фазами, що і аналітичні колонки. Спочатку препаративне розділення проводили на колонці діаметром 22 мм, заповненій полісорб-1 з розміром зерен 0,25–0,5 мм завдовжки 2 м. Об'єм проби 0,75 мл. Температурний режим для кожної фракції підбирали індивідуально, проте температура термостата була на 50⁰ вища, ніж при хроматографічному аналізі. Якість препаративного поділу компонентів контролювали хроматографічно. В разі потреби проводили повторне розділення на препаративній колонці діаметром 16 мм, заповненій хроматоном NA-W з нанесеною рідкою фазою (поліетиленглікольадипінат, 15 % від маси носія). Виділені компоненти аналізували на вміст основної речовини і визначали їх час утримування в “стандартних” умовах на двох вказаних колонках різної полярності. За “стандартні” умови хроматографування було прийнято: для першої фракції початкова температура термостата колонок 323 К, для другої – 373 К, а для третьої – 423 К. Через 5 хв після вводу проби включалась програма зростання температури колонок з швидкістю 12 °/хв до 548 К для колонки, заповненої полісорб-1, і до 473 К для колонки, з нанесеною рідкою фазою – поліетиленглікольадипінат. У таблиці наведено час утримування ідентифікованих компонентів у “стандартних” умовах. Крім того, знімали спектри ПМР, а при необхідності мас-спектри виділених з оксидатів індивідуальних речовин. Для ідентифікації окремих компонентів синтезували речовини – свідки (моноацетат і діацетат етиленгліколю; моноацетат і діацетат 1,2- і 1,3-пропіленгліколів; змішані складні ефіри мурашиної та оцтової кислот: ацетати-форміати етилепліколю та пропіленгліколів; ацетат гліколевого альдегіду; оксиди алілового спирту, алілформіату та алілацетату; складні ефіри гліцерину: 1-моноацетат гліцерину; 2-моноацетат гліцерину; 1,2-діацетат гліцерину; 1-ацетат 2-форміат гліцерину; 1,2-диформіат гліцерину; триацетат гліцерину, триформіат гліцерину) [3, 4].

Склад оксидатів

Фракція	Компоненти оксидату	Час утримування, с		Вміст компонентів, мас. %		
		Полісорб-1	ПЕГАДП	Аліл-ацетат	Аліл-форміат	Аліловий спирт
1	2	3	4	5	6	7
I	вода	53	–	4,9	3,5	6,3
	формальдегід	65	–	0,15	0,07	0,20
	метанол	150	62	0,08	0,07	0,20
	оцтовий альдегід	180	43	0,30	0,11	0,47
	мурашина кислота	275	–	1,33	1,74	0,34
	акролеїн	315	67	0,71	0,48	2,00
	метилацетат	410	70	0,92	0,37	0,40
	аліловий спирт	450	230	0,51	0,18	10,0
	оцтова кислота	540	620	48,0	40,0	47,0
	алілформіат	610	155	1,12	18,5	1,61
алілацетат	680	223	8,30	0,74	1,61	

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7
II	ацетат гліколевого альдегіду	145	150	0,57	–	–
	моноацетат етиленгліколю	177	420	0,06	0,12	0,05
	2-моноацетат 1,2-пропіленгліколю	–	360	0,38	0,62	0,40
	1-моноацетат 1,3-пропіленгліколю	211	555	0,04	0,06	0,12
	диацетат етиленгліколю	228	370	0,13	0,16	0,12
	диацетат 1,2-пропіленгліколю	254	270	0,15	0,25	0,22
	ацетат-форміат 1,2-пропіленгліколю	276	496	0,11	0,37	0,15
	диацетат 1,3-пропіленгліколю	306	525	0,25	0,47	–
III	змішані складні ефіри етиленгліколю і пропіленгліколю	до 350	до 600	0,42	1,10	0,51
	1,2-диформіат гліцерину	350	–	–	2,80	–
	1-форміат 2-ацетат гліцерину	383	2460	–	7,00	0,25
	1,2-диацетат гліцерину	405	1255	8,80	8,40	2,0
	1,3-диацетат 2-форміат гліцерину	450	1045	1,05	5,60	1,0
	триацетат гліцерину	510	720	9,45	2,24	0,5
IV	змішані ацетат-форміати гліцерину	до 550	до 2500	1,70	2,00	1,3
	прості поліефіри складних ефірів гліцерину	–	–	9,7	2,70	23,0
V	неіндефіковані продукти	–	–	0,87	0,35	0,25

Складні ефіри гліцерину, що містяться у “важкій” фракції оксидату, в зв’язку з їх високою температурою кипіння не вдавалось виділити на препаративному хроматографі. Тому їх виділяли на аналітичних колонках з використанням спеціально виготовленої приставки до лабораторного хроматографа.

Для ілюстрації хроматограми “легкої”, “середньої” та “важкої” фракції оксидату алілацетату зображені на рис. 1, де 1 – вода; 2 – формальдегід; 3 – метанол; 4 – альдегід оцтовий; 5 – не індефіковано; 6 – кислота мурашина; 7 – акролеїн; 8 – метилацетат; 9 – спирт аліловий; 10 – кислота оцтова; 11 – алілформіат; 12 – алілацетат; (початкова температура колонки 423 К, програма 12 °/хв) (а); 1 – не ідентифіковано; 2 – ацетат гліколевого альдегіду; 3 – етиленглікольмоноацетат; 4 – моноацетат 1,2-пропіленгліколю; 5 – моноацетат 1,3-пропіленгліколю; 6 – етиленглікольдиацетат; 7 – 1,2-пропіленглікольдиацетат; 8 – 1,2-пропіленглікольацетат-форміат; 9 – 1,3-пропіленглікольдиацетат; 10 – змішані складні ефіри пропіленгліколю, (початкова температура колонки 453 К, програма 12 °/хв) (б); 1 – диацетат 1,2-пропіленгліколю; 2 – диацетат 1,3-пропіленгліколю; 3 – 1,2-диформіат гліцерину; 4 – 1-форміат 2-ацетат гліцерину; 5 – 1,2-диацетат гліцерину; 6 – 1,3-диацетатформіат гліцерину; 7 – триацетат гліцерину, (початкова температура колонки 473 К, програма 12 °/хв) (в). Вода та мурашина кислота, що утворюються під час окислення, приводять до ряду рівноважних перетворень і тому в складі оксидату знайдено різноманітні складні ефіри етиленгліколю, пропіленгліполів та гліцерину.

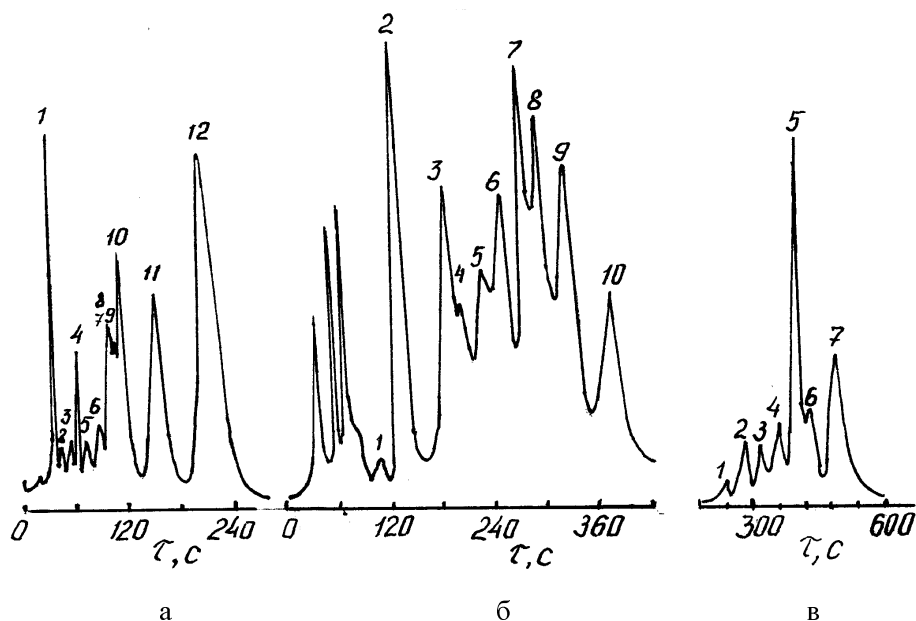


Рис. 1. Хромограми “легкої” (а), “середньої” (б) та “важкої” (в) фракцій оксидату алілацетату ($l_{\text{кол}} = 2 \text{ м}$, полісорб-1)

Склад оксидатів алілового спирту, алілацетату та алілформиату наведено в таблиці. Бачимо, що їх якісний склад майже однаковий. Виняток становить основний компонент “середньої” фракції оксидату алілацетату з масовим числом 102, ідентифікований як ацетат гліколевого альдегіду. Всі компоненти “середньої” фракції на колонці, заповненій полісорбом -1 за часом утримування, укладаються між алілацетатом і гліцерином.

Продукти окислення алілацетату, що входять до складу “важкої” фракції, зображені на рис 1, в. Це складні ефіри гліцерину – продукти взаємодії оксиду алілацетату з оцтовою кислотою з подальшою етирфікацією вільних -ОН груп. При наявності в реакційній суміші мурашиної кислоти утворюється також і змішані складні ефіри – ацетати-формиати.

Як вже вказувалось, після вакуумної відгонки “важкої” фракції в кубі залишається залишок. Відповідно до схеми прийнятого механізму досліджуваного процесу [1, 2] це повинні бути прості поліефіри складних ефірів гліцерину. Щоб переконатися в цьому, проведено ідентифікацію кубових залишків методом ІЧ-спектроскопії. Полімерний продукт передбачуваної структури синтезували з гліцидолу, мурашиної і оцтової кислот: 0,13 моля оцтової кислоти і 0,03 моля гліцидолу прикапували в розчин 0,17 моля оцтової кислоти і 0,02 моля мурашиної кислоти при 363 К, годину кипятили і переганяли при пониженому тиску. Одержаний полімерний залишок – це прості поліефіри складних ефірів гліцерину, що утворюються при полімеризації гліцидолу з подальшою етерифікацією вільних гідроксильних груп. На рис. 2 видно майже повну аналогію ІЧ-спектрів кубових залишків оксидатів та синтезованих олігоефірів. Це дає підставу вважати, що кубові залишки складаються з простих поліефірів складних ефірів гліцерину.

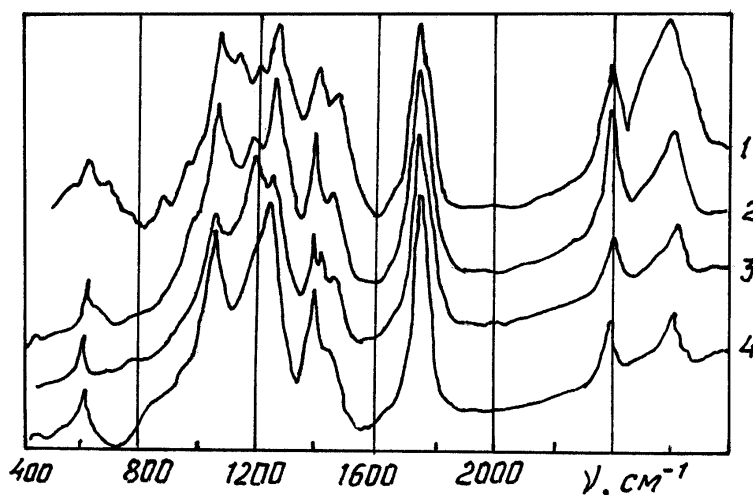
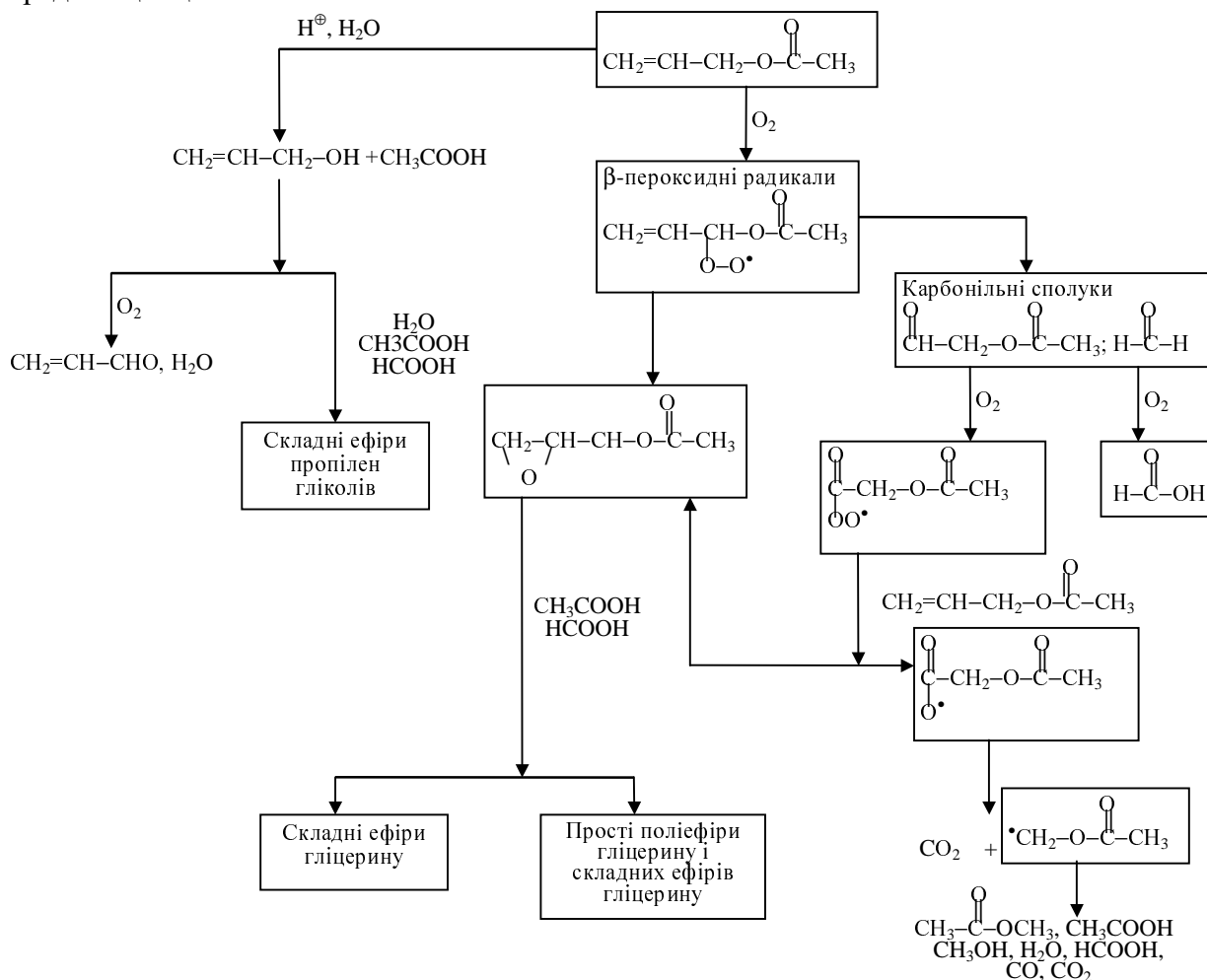


Рис. 2. ІЧ-спектри кубових залишків розгонки оксидатів (2–4)
та синтезованого простого полієфіру складних ефірів гліцерину (1)
2 – кубовий залишок з оксидату алілового спирту, 3 – алілформіату, 4 – алілацетату

Проведені дослідження дали змогу практично повністю ідентифікувати склад оксидатів алілового спирту, алілацетату та алілформаліну, поданий в таблиці. Ці дані дають підставу представити схему маршрутів реакцій, що проходять при окисленні алілацетату в середовищі оцтової кислоти:



1. Федевич Е.В., Дацько О.Р., Левуш С.С. и др. Некоторые закономерности жидкофазного окисления аллилацетата в среде уксусной кислоты // Журн. прикладной химии. – 1981. – Т. 89. – № 5. – С. 1194–1198. 2. Федевич Е., Дацько О., Грицик Я. та ін. Кінетика взаємодії оксидів алілового спирту, алілацетату та алілформату з оцтовою та мурашиною кислотами // Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в західному регіоні України: Тез. наук. конф. до 150-річчя “Львівської політехніки”. – 1994. – С. 44. 3. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т2. Методы анализа. – 4-е изд. перераб. – М., 1963. – С. 1032. 4. Дацько О.Р., Белоусов В.М., Федевич Е.В. Исследование состава продуктов окисления оллилового спирта в среде уксусной кислоты // Докл. АН УССР. – 1981. – Сер. Б.1. – № 11. – С. 36–39.

УДК 547.71.07

Ю.Б. Трач, З.М. Комаренська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ СПИРТУ І ЕПОКСИДУ НА ГІДРОПЕРОКСИДНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ Mo₂V

© Трач Ю.Б., Комаренська З.М., 2001

Досліджено вплив продуктів реакції (2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату і третбутанолу) на епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом третбутилу у присутності Mo₂V. Показано, що епоксид інгібує цей процес, а спирт, залежно від його концентрації, є активатором або інгібітором цієї реакції.

The influence of reaction products (2,3-epoxy-2-ethylpropylethylacrylate and tert-butanol) on epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide in the presence of Mo₂V is investigated. It was shown that epoxide inhibit this process, but alcohol in depend of it's concentration is activator or inhibitor of this reaction.

Основними продуктами реакції гідропероксидного епоксидування є спирт і епоксид, які, накопичуючись в реакційній суміші під час реакції, впливають на перебіг процесу. Спирти, залежно від природи олефіну, гідропероксиду та каталізатора, можуть як активувати [1], так і сповільнювати епоксидування [2].

Додавання епоксиду в реакційну суміш як правило приводить тільки до інгібування процесу епоксидування [3].

В цій роботі досліджено вплив 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату (епоксиду) і третбутилового спирту (ТБС) як продуктів реакції на швидкість процесу епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності Mo₂V.

Методика проведення експерименту і підготовка реагентів наведені в [4].

Одержані дані наведено в таблиці та на рис. 1 і 2.