

Дійсно, якщо при 393 К селективність перетворення ТБГП в епоксид при кількості каталізатора 8 г/л становить 67 моль. %, то при 383 К, з такою ж кількістю каталізатора близька до 99 моль. %.

1. Jorgensen K.A. *Transition metal-catalyzed epoxidations* // *Chemical reviews*. – 1989. – Vol. 89. – № 63. – P. 43. 2. Багріновський Р.С., Никипанчук М.В., Трач Ю.Б. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 395. – С. 36–38. 3. Пат. Англії 1339170. Bell C.S., Wulf H.P. *A process for epoxidizing olefins with hydroperoxides for producing oxirane compounds*. – Оубл. 1974. 4. Пат. Франції 2099876. *Maatschapij N.V. Procède pour epoxider der olefins avec des hydroperoxyde adin de former der derives d’oxirane*. – Оубл. 1972. 5. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205. 6. *Органикум. Практикум по органической химии II / Пер. с нем.* – М., 1979. – 448 с. 7. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. – М., 1978. – 308 с.

УДК 547.381.5:547.26'13:542.953.1

Г.В. Романюк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕТИЛАЛІЛАТУ АЛЮМІНІЮ В РЕАКЦІЙНИХ СУМІШАХ ПРИ СИНТЕЗІ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ

© Романюк Г.В., 2001

Описано метод визначення концентрації етилалілату алюмінію.

The method of the determination of the concentration of aluminium ethylallyloxiide is described.

Одним з перспективних методів синтезу алкенілакрилатів є реакція Тищенко α -алкіл-акролеїнів. Перевагою цього методу є доступність і дешевизна реагентів та одностадійність синтезу. Каталізаторами такого перетворення є алкоголяти металів. Кращими каталізаторами для одержання етилалілового ефіру етилакрилової кислоти з етилакролеїну виявились алкоголяти алюмінію.

Нами вивчено взаємодію етилакролеїну з ізопропілатом, бутилатами та етилалілатом алюмінію. Аналіз реакційних сумішей та реагентів проводили хімічним, хроматографічним та ІЧ-спектральним методами, хроматографічний аналіз на хроматографі “ЛХМ – 72” з детектором катарометром; нерухома фаза – 7 % апіезону L на Хроматоні N-AW, газ – носій – водень, витрата газу-носія – 2 л/год, довжина колонок – 3 м, діаметр 4 мм, температура колонок 413 К. Основними компонентами реакційної суміші, ідентифікованими хроматографічно, є етилакролеїн, етилалілетилакрилат, етилаліловий спирт. Природа інших продуктів диспропорціонування етилакролеїну залежить від будови алкоксигрупи алкоголяту, наприклад, при каталізі ізопропілатом алюмінію додатково ідентифіковано ацетон, н-бутил-

атом алюмінію – бутилбутират та етилалілбутират, ізобутилатом алюмінію – ізобутилізо-бутират і етилалілізобутират, втор-бутилатом алюмінію – метилетилкетон і сліди втор-бутилетилакрилату, трет-бутилатом алюмінію – трет-бутилетакрилат. Під час реакції відбувається зміна природи каталізатора, а саме перетворення взятого алкоголяту алюмінію в етилалілат алюмінію, який, власне, і є каталізатором утворення цільового продукту. Однак методів визначення концентрації утвореного етилалілату алюмінію немає.

При використанні бутилатів та ізопропілату алюмінію концентрація етилалілового спирту змінюється впродовж реакції: на початкових стадіях взаємодії вона зростає, досягає певного значення і далі залишається сталою. Якщо каталізатором є етилалілат алюмінію, концентрація етилалілового спирту є постійною в часі і досягає досить високих значень: при концентрації етилалілату алюмінію 0,33 моль/л вона становить 0,7 моль/л. При цьому селективність утворення етилалілетилакрилату досягає 95 % в розрахунку на прореагований етилакролеїн.

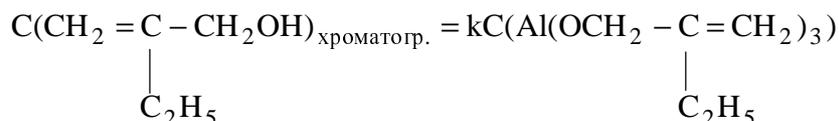
З цього можна зробити припущення, що етилаліловий спирт не є побічним продуктом перетворення етилакролеїну, а, ймовірно, є продуктом термічного розкладу етилалілату алюмінію у випарнику хроматографа. В літературі відзначено, що хроматографічний аналіз бензолного розчину бензоату алюмінію [1] та реакційної суміші, одержаної при диспропорціонуванні ізомасляного альдегіду в присутності ізобутилату алюмінію [2], показує наявність відповідно бензилового спирту та ізобутилового спирту. При чому автори роботи [2] вважають, що ізобутиловий спирт утворюється під час хроматографічного аналізу.

Можна було б також припустити, що причиною появи спирту є гідроліз каталізатора, але у цьому випадку слід вважати, що гідролізу піддалось 2/3 взятого етилалілату алюмінію, що вимагає наявності води у реакційній масі у кількості 0,7 моль/л. Однак відомо, що реакція Тищенко дуже чутлива до наявності слідів вологи в реагентах. Згідно з даними роботи [3], наявність всього 0,02 % води в альдегіді повністю зупиняє реакцію диспропорціонування. В присутності 0,7 моль/л води відбувся би гідроліз 50–66 % наявного каталізатора, що призвело б до повної зупинки диспропорціонування.

Для уточнення походження етилалілового спирту були поставлені балансові дослідження з визначенням кількості етилалілового спирту в реакційній масі та продуктах її розділення. В реакційній суміші, одержаній при взаємодії етилакролеїну та етилалілату алюмінію, хроматографічно визначений вміст етилалілового спирту становив 8,2 г. В половині реакційної суміші алкоголят алюмінію розклали водою, органічну фазу відокремили, висушили над $MgSO_4$ і фракційно перегнали. При цьому одержали 4,10 г етилалілового спирту. Другу половину реакційної маси фракційно перегнали в умовах, які виключають термічний розклад або гідроліз каталізатора (температура нагрівної бані 353 К, тиск 2–3 мм рт. ст.) і одержали в дистилаті 0,20 г етилалілового спирту. Це свідчить про те, що основна частина етилалілового спирту, ідентифікована хроматографічно в реакційній суміші, що містить етилалілат алюмінію, утворюється при проведенні аналізу у випарнику хроматографа внаслідок розкладу етилалілату алюмінію.

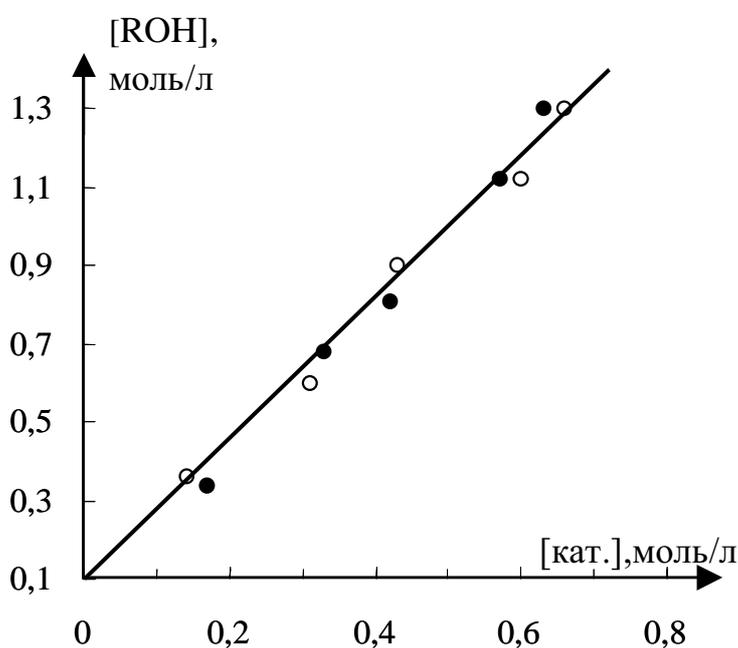
Для встановлення взаємозв'язку концентрації етилалілового спирту, визначеної хроматографічно, і концентрації етилалілату алюмінію в розчині було приготовлено ряд розчинів відомої концентрації етилалілату алюмінію в п-ксилолі (попередньо очищеному і осушеному перегонкою над натрієм). Залежність між концентрацією каталізатора у суміші і визначеним хроматографічно вмістом етилалілового спирту наведена на рисунку. Там ж

наведено аналогічну залежність для реальних реакційних мас. Як видно з рисунка, дані точки накладаються на одну і ту ж пряму. Одержана лінійна залежність



яка дає змогу оцінити вміст етилалілату алюмінію в розчинах і реакційних масах із точністю $\pm 10\%$.

Можливість визначати вміст етилалілату алюмінію в реакційних масах дозволяє кількісно описувати процеси перетворення бутілатів та ізопропілату алюмінію при їх взаємодії з етилакролеїном.



Залежність хроматографічно визначеної концентрації етилалілового спирту від концентрації етилалілату алюмінію в реакційній масі (o) і в ксирольному розчині (•)

Враховуючи характер нагромадження етилалілату алюмінію в реакційних масах, процес взаємодії етилакролеїну з бутілатами та ізопропілатом алюмінію можна розділити на дві стадії:

1) переважне утворення етилалілату алюмінію і побічних продуктів реакції. Тривалість стадії та ступінь заміщення алкоксигруп алкоголяту алюмінію на етилалілоксигрупи залежать від природи взятого алкоголяту та, меншою мірою, від температури. Селективність диспропорціонування по етилалілетилакрилату на цій стадії 25 %;

2) переважне утворення етилалілетилакрилату при взаємодії етилакролеїну з утвореним етилалілатом алюмінію. Селективність диспропорціонування тут досягає 82 %.

1. Ogata Y., Kawasaki A. The promoting effect of carboxylic acids and anhydrides on the Tishchenko reaction of benzaldehyde // *Tetrahedron*. – 1969. – Vol. 25. – № 14. – P. 2845–2859.
2. Гаврилова В.М., Рудковський Д.М., Трифель А.Г. Исследование реакции конденсации альдегидов с образованием сложных эфиров // *Журн. прикл. хим.* – 1972. – Т. 45. – № 6. – С. 1320–1324.
3. Cichon L. Reakcja Ticzzenki // *Katalizatory*. – 1966. – Т. 20. – № 11. – S. 711–721.