

УДК 547.391.3

Оглашений Ю.І., Маршалок О.І., Семенишин Д.І., Ятчишин Й.Й.  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра аналітичної хімії

## СИНТЕЗ МОНО- І ДИЕФІРІВ $\beta,\beta$ -ДИМЕТИЛАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

© Оглашений Ю.І., Маршалок О.І., Семенишин Д.І., Ятчишин Й.Й., 2001

Розроблено ефективну методику синтезу та очищення  $\beta,\beta$ -диметилакрилових ефірів гліколів, встановлено вплив природи розчинника і каталізатора та співвідношення реагентів на вихід продуктів. Подано фізико-хімічні характеристики синтезованих ефірів.

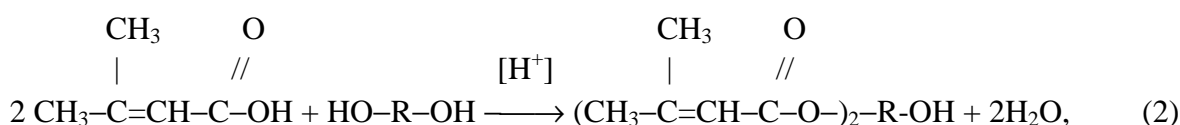
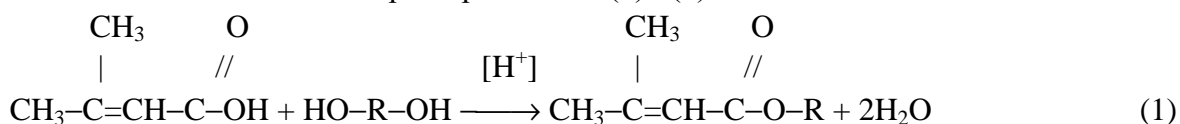
Effective methods of synthesis and purification of glycols  $\beta,\beta$ -dimethylacrylic acid esters were developed, the influence of the nature of solvent and catalyst and correlation of reagents on the yield of products was established. The physical and chemical characteristics of synthesized esters were presented too.

На відміну від ефірів, утворених  $\beta,\beta$ -диметилакриловою кислотою ( $\beta,\beta$ -ДМАК) та одноатомними спиртами, про які існує часткова інформація, відомості про дослідження взаємодії  $\beta,\beta$ -ДМАК з гліколями, а також про методи синтезу та фізико-хімічні характеристики моно- та діефірів гліколів  $\beta,\beta$ -ДМАК у літературі відсутні, хоча моноефіри  $\beta,\beta$ -ДМАК, завдяки наявності гідроксильної групи, можуть використовуватись як співполімери у реакціях поліконденсації. Тому метою дослідження є вибір оптимальних методів та умов синтезу  $\beta,\beta$ -диметилакрилових ефірів гліколів.

З трьох основних методів синтезу складних ефірів карбонових кислот: прямої етерифікації спиртів у присутності кислотних каталізаторів та азеотропоутворювальних розчинників, реакції переетерифікації метилових ефірів кислот [1] і нуклеофільного заміщення хлору в хлорангідрідах, найбільш перспективним для одержання ефірів гліколів є перший одностадійний метод [2, 3].

Значно вищий ступінь перетворення досягається тоді, коли реакцію етерифікації проводять з азеотропною відгонкою води [4]. Тому доцільним є вивчення впливу основних факторів на вихід ефірів: співвідношення реагентів, температури, концентрації та природи каталізаторів і розчинників.

Синтез моно- і діефірів проводили у середовищі інертного апротонного розчинника в присутності кислотного каталізатора за реакціями (1) і (2) відповідно:



де R =  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2-$ .

Оскільки паралельно проходить реакція гідролізу утвореного ефіру, то видалення з реакційної маси утвореної води зсуває рівновагу реакції вправо. Для дослідження кінетики

процесу відібрані проби реакційної суміші аналізували на вміст вихідних  $\beta,\beta$ -ДМАК і гліколю, а також моно- і діефіру за допомогою газорідної хроматографії. Нагромадження води контролювали за її об'ємом, виділеним у насадці Діна-Старка.

Необхідною умовою використання розчинника при проведенні процесу з відводом води є його здатність утворювати з водою гетерогенну азеотропну суміш. З підвищенням температури кипіння суміші розчинника з водою, а отже, і температури синтезу, рівновага реакції більшою мірою зміщується в бік утворення ефіру за рахунок більш ефективної відгонки реакційної води. Однак надто висока температура синтезу (393–413 К) зумовлює перебіг побічних реакцій.

При використанні низькокиплячих розчинників (петролейний ефір, гексан, тетраклорметан) перебіг побічних реакцій зводиться до мінімуму, що підвищує вихід і чистоту ефіру, але швидкість процесу дуже мала, тому тривалість синтезу зростає до 10–12 год. Висококиплячі розчинники (толуол, *n*-ксілол, октан, нонан) дають змогу провести реакцію за 1,5–2 год, але одержаний ефір забруднений, що вимагає ретельнішого очищення і зменшує вихід.

Найкраще відповідає всім перерахованим вимогам бензол, який добре розчиняє вихідні речовини і продукти реакції, утворює з водою азеотропну суміш, а також має відповідну температуру кипіння. Тривалість синтезу в бензолі 5,5–6 год, а одержані ефіри легко очищуються.

Хоча швидкість процесу зростає при зменшенні кількості розчинника, у нашому випадку надто мала його концентрація суттєво погіршує ефективність видалення води з реакційної суміші. Оптимальне мольне співвідношення бензол :  $\beta,\beta$ -ДМАК = 3,5–4:1.

Утворення моно- чи діефірів залежить від співвідношення вихідних речовин. У зв'язку з цим, досліджено вплив надлишку  $\beta,\beta$ -ДМАК на вихід кінцевих продуктів – моно- і ди- $\beta,\beta$ -диметилакрилового ефірів тетраметиленгліколю (ТМГ). Встановлено, що для одержання моноефіру оптимальним є мольне співвідношення  $\beta,\beta$ -ДМАК : ТМГ=1,1:1, а для діефіру  $\beta,\beta$ -ДМАК : ТМГ=2,2:1.

Значний вплив на швидкість етерифікації має природа і концентрація кислотного каталізатора, тому для визначення найефективнішого каталізатора процесу досліджено ряд кислот: сірчана, фосфорна, *p*-толуолсульфокислота (*p*-ТСК) та сульфокатіоніт марки КУ-2/8. Найбільша швидкість спостерігається в присутності сірчаної кислоти та *p*-ТСК (табл. 1). Однак використання сірчаної кислоти обмежується необхідністю ретельного очищення ефіру на сорбентах від продуктів сульфурвання, що вимагає додаткового використання значної кількості промивних вод.

Таблиця 1

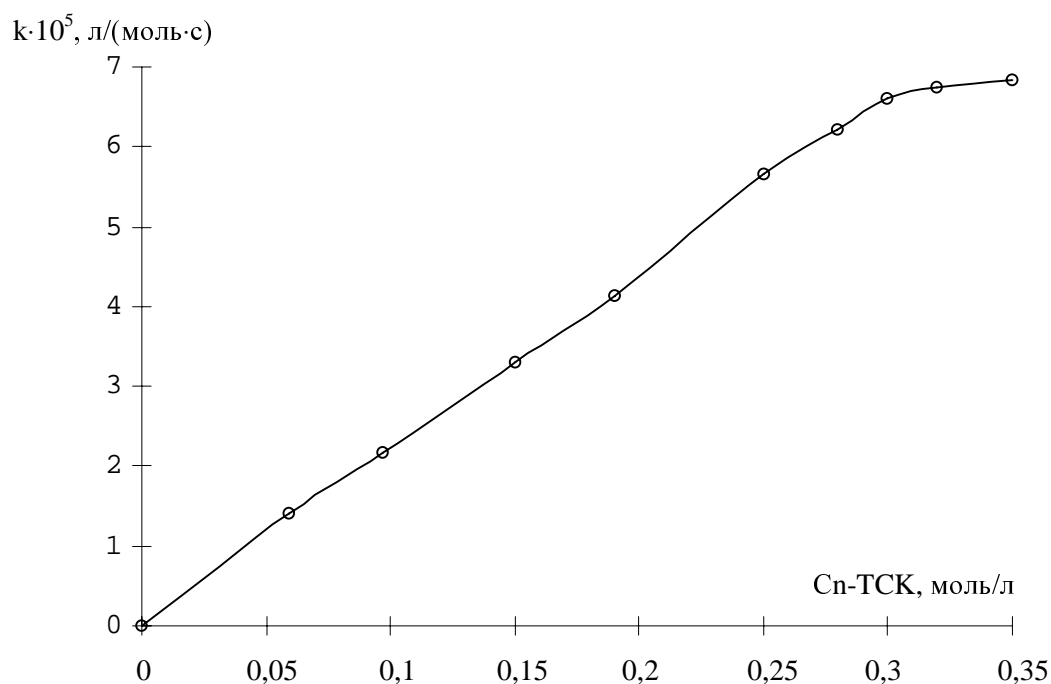
**Виходи ди- $\beta,\beta$ -диметилакрилату ТМГ і значення констант швидкості реакції етерифікації ТМГ  $\beta,\beta$ -ДМАК в бензолі в присутності різних каталізаторів (концентрація каталізатора 0.3 моль/л, мольне співвідношення  $\beta,\beta$ -ДМАК:ТМГ:бензол = 2,2:1:8)**

Каталізатор	КУ-2/8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<i>p</i> -ТСК	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Вихід діефіру, %	82,7	77,3	93,9	85,2
$k_{\text{експ}} \cdot 10^5$ , л/(моль·с)	4,67	7,9	22,03	8,34

Застосування *p*-ТСК дозволяє одержувати чистіший продукт. Крім цього, *p*-ТСК легко виділити з реакційної суміші після синтезу, використовуючи її здатність викристалізувати

ватись при охолодженні. Це дає змогу значно скоротити нейтралізацію і промивання реакційної суміші.

Досліджувався також вплив концентрації каталізатора п-ТСК на константу швидкості процесу (див. рисунок). Очевидним є те, що оптимальна концентрація каталізатора п-ТСК становить 0,3 моль/л. При нижчих концентраціях значення констант швидкості невисокі, що вимагає збільшення тривалості нагрівання реакційної суміші і приводить до зменшення виходу ефірів. Максимальний вихід ефіру (93,9 %, табл. 1) досягається при концентрації п-ТСК 0,3 моль/л. Наступне збільшення концентрації каталізатора не приводить до суттєвого підвищення константи швидкості і виходу цільового продукту (див. рисунок).



*Залежність експериментальної константи швидкості першого порядку реакції етерифікації від концентрації каталізатора п-ТСК в бензолі, співвідношення бензол:ТМГ:  $\beta,\beta$ -ДМАК = 4:1:2,2*

### Експериментальна частина

З результатів досліджень різних факторів на вихід діефіру у реакції етерифікації  $\beta,\beta$ -ДМАК гліколями встановлено оптимальні умови синтезу ефірів.

Процес проводили у тригорлому реакторі, обладнаному термометром, мішалкою і зворотним холодильником з насадкою Діна-Старка. У реактор завантажували 45 г (0,5 моль) ТМГ і 22,8 г (0,12 моля) каталізатора – одноводної п-ТСК (концентрація її у реакційній суміші – 0,3 моль/л) та 390 мл (4,4 моля) бензолу. Під час синтезу моноефірів для дотримання необхідного співвідношення  $\beta,\beta$ -ДМАК : гліколь = 1,1:1 завантажували 90 г (1 моль) ТМГ.

Реакційну суміш нагрівали на масляній бані при перемішуванні до початку кипіння розчинника, після чого додавали 110 г (1,1 моль)  $\beta,\beta$ -ДМАК і продовжували нагрівання протягом 7 год до припинення виділення води у насадці Діна-Старка, після чого реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і залишали ще на 6 год, в результаті чого основна маса п-ТСК викристалізовується з бензольного розчину і відфільтровується. Далі

реакційну суміш переносили у ділильну лійку об'ємом 1 л, у якій промивали від залишків п-ТСК, непрореагованої  $\beta,\beta$ -ДМАК за допомогою 20 %-го розчину хлориду натрію (2×100 мл), а пізніше 10 %-м розчином гідроксиду натрію (порціями по 50 мл) до слабкокислої реакції водного шару (рН = 6–6,5), після чого ще раз 20 %-м розчином хлориду натрію до нейтральної реакції. Використання 20 %-го розчину хлориду натрію замість води для відмивання реакційної маси дозволяє скоротити час розшарування водно-бензольної суміші з 4–6 год до 5–10 хв і зменшує втрати через пониження розчинності продукту у водному шарі. Скорочення часу контакту ефіру з водою зменшує його гідроліз. Це дозволяє підвищити вихід ефіру на 10–15 % залежно від його розчинності. Бензол відганяли під вакуумом, який створюється водоструменевим насосом, при температурі 323–363 К, а остаточно залишки розчинника відділяли при 150 Па і температурі 333 К протягом 0,5–1,0 год. В результаті реакції одержується 119,3 г (вихід 93,9 %) ди- $\beta,\beta$ -диметилакрилату ТМГ.

За наведеною методикою синтезовано також  $\beta,\beta$ -диметилакрилові ефіри інших гліколів – диетиленгліколю (ДЕГ) та триетиленгліколю (ТРЕГ). Фізико-хімічні характеристики ефірів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Фізико-хімічні характеристики та виходи одержаних моно- та диефірів,  
утворених  $\beta,\beta$ -ДМАК та гліколями**

№ з/п	Гліколь	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Молекулярна рефракція, MR		*Вміст основної речовини, %	Вихід, %
				знайдено	обчислено		
Моноєфіри							
1	ТМГ	1,4620	1,0171	46,49	46,67	97,9	90,8
2	ДЕГ	1,4629	1,0789	47,99	48,45	97,5	89,3
3	ТРЕГ	1,4656	1,0865	59,10	59,53	97,4	88,0
Диефіри							
4	ТМГ	1,4684	1,0295	69,34	69,68	98,7	93,9
5	ДЕГ	1,4798	1,0793	71,04	71,46	98,4	92,5
6	ТРЕГ	1,4804	1,0869	82,13	82,54	98,3	90,9

Будова ефірів підтверджується наявністю у його ІЧ-спектрі смуг поглинання, характерних для сполук, до складу яких входять складноєфірні, вінільні та метиленові групи:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1732–1712 см<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  при 1296–1276 см<sup>-1</sup> і при 1220–1184 см<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  при 1636–1620 см<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}-\text{H})$  при 2596 см<sup>-1</sup> і при 1412–1404 см<sup>-1</sup>, 1056–988 см<sup>-1</sup>, 810 см<sup>-1</sup>.

Отже, встановлені умови синтезу дають змогу одержати моно- та диефіри  $\beta,\beta$ -ДМАК з високим виходом продукту і зменшити затрати, пов'язані з їх очищенням.

1. Чубарев В.А. Кинетические закономерности этерификации метакриловой кислоты *n*-октиловым спиртом // Журн. прикл. хим. – 1973. – № 3. – 245–249. 2. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я. Акриловые мономеры и материалы на их основе. – М., 1983. – 224 с. 3. Гумельчук Л.Н., Кром Е.Н., Карташов В.Р. // Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21. – № 6. – С. 844. 4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии: Пер. с англ. – М., 1973. – 1054 с.