

I. Я Почапська, Ю. Я. Хлібішин*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра цивільної безпеки,

*кафедра технологій органічних продуктів

БЕТА-АЛКІЛЗАМІЩЕНІ АКРИЛОВІ КИСЛОТИ

© Почапська I. Я, Хлібішин Ю. Я., 2017

Досліджені технологічні аспекти процесу одержання β-алкілзаміщених акрилових кислот у присутності хлористого водню. Встановлено, що вищевказані кислоти були одержані з відповідних β-лактонів у присутності хлористого водню у вигляді 15 %-ї соляної кислоти. Розглянуто особливості одержання цільових продуктів залежно від їх агрегатного стану. Досліджено вплив температури і часу на вихід кислоти, визначено оптимальні умови здійснення реакції. Визначено властивості отриманих бета-алкілзаміщених кислот.

Ключові слова: β-лактон, будова, бета-алкілзаміщені акрилові кислоти, хлорид водню.

I. Ya. Pochapska, Yu. Ya Khlibyshyn

THE β-ALKYL SUBSTITUTED ACRYLIC ACIDS

© Pochapska I. Ya., Khlibyshyn Yu. Ya, 2017

The technological aspects of the process of producing of β- alkyl substituted acrylic acids acid in the present chloral acid have been thoroughly investigated. It was established that the above acids were obtained from the corresponding β-lactones in the presence of hydrogen chloride in 15 % of the hydrochloric acid. The features obtaining of desired products according to their physical state were considered. The influence temperature & time by yield acids are studied. The optimal conditions of the process of synthesis β-alkylacrylic acid are determined. The properties of beta-alkylsubstituted acids were determined.

Key words: β-lactone, structure, β-alkyl substituted acrylic acid, hydrogen chloride.

Постановка проблеми. Серед ненасичених карбонових кислот найширше застосовують тільки нижчі представники гомологічного ряду – акрилову, метакрилову та кротонову кислоти. Вищі α-алкілакрилові кислоти досліджено достатньою мірою і мають деяке практичне застосування, зокрема акрилатні мономери застосовують у виробництві органічного скла, матеріалів для медичної апаратури, контактних лінз та лакофарбових матеріалів [1, 2]. Ця властивість, а також практична можливість застосування вказаних сполук для синтезу розширеного ряду акрилатних мономерів – похідних β-алкілкротонових кислот, спонукають до дослідження їх методів одержання.

До недавнього часу акрилові мономери у промислових масштабах одержували багатостадійним, трудомістким і порівняно вартісним методами.

Отже, для підвищення ефективності здійснення процесу одержання β-алкілакрилових кислот необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції з різних β-лактонів з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

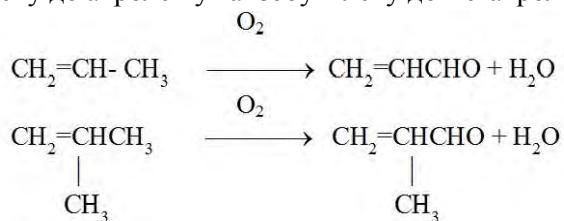
Мета роботи – дослідити умови одержання β -алкілацрилових кислот та умови реакції, які б забезпечили кращі виходи та чистоту кінцевих продуктів.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. У літературних джерелах інформація про β -алкілакрилові кислоти нечисленна. Існуючі дані обмежуються інформацією 1960–1980-х років, коли у США і Канаді проводилися фундаментальні дослідження для можливості отримання нових мономерних та полімерних матеріалів з напередвизначеними характеристиками. У публікаціях з одержання окремих β -алкілакрилових кислот доволі добре описані методики їх одержання [3, 4].

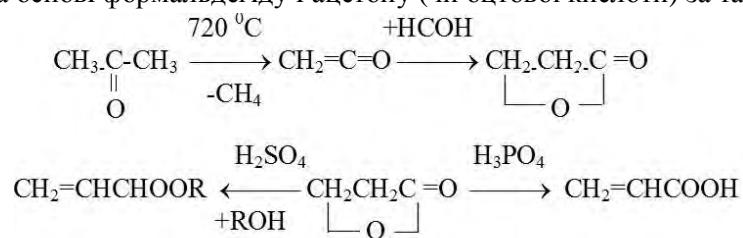
Більшість публікацій стосується акрилової та метакрилової кислот, а також їх похідних.

Зростання потреби в акрилових мономерах необхідне для розроблення методів їх одержання економічнішими способами із доступних видів сировини.

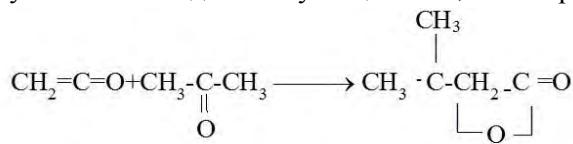
Сьогодні найпоширенішим способом одержання акрилових кислот є процес окиснення олефінів повітрям по насыченню атому вуглеводню із збереженням подвійного зв'язку, до якого належить окиснення пропілену до акролейну та ізобутилену до метакролейну:



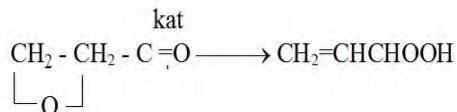
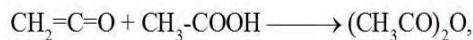
Останнім часом перспективною сировиною для одержання ненасичених кислот похідних є β -лактони. Так, фірма “Ceanese Chemical” (США) використовує процес одержання акрилової кислоти і її ефірів на основі формальдегіду і ацетону (чи оцтової кислоти) за такою схемою:



Під час синтезу β -пропіолактону реакцію взаємодії кетену з формальдегідом в ацетоновому розчині кatalізатора, крім β -пропіолактону, утворюється у невеликих кількостях 3-метил- β -бутиrolактон (3–5 %) в результаті взаємодії кетену з ацетоном, який є розчинником кatalізатора:



а також інші побічні продукти:



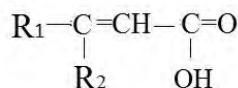
β -Алкілзаміщені ненасичені кислоти,крім кротонової, отримують неокисненням відповідних альдегідів, а через відповідні β -лактони. Такі β -алкілзаміщені акрилові кислоти використовують

для одержання естерів, хлорангідридів, амідів та нітрилів, які згодом застосовують у виробництві цілої палітри композиційних матеріалів.

Отже, враховуючи наведені літературні дані, можна зробити висновок, що фактично єдиним ефективним способом одержання β -алкілкетонових кислот є їх одержання через β -лактони.

Як вже зазначалося, існуючі методи багатостадійні, технологічно складні, а виходи цільових продуктів доволі невисокі.

Ми вивчили умови синтезу та основні властивості β -алкілзаміщених акрилових кислот, які можна подати загальною формулою:

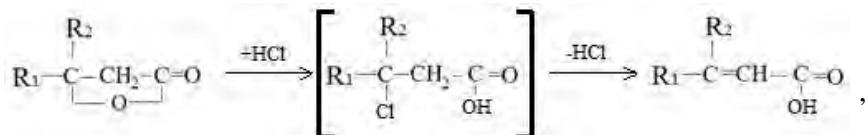


де **1** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; **2** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; **3** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$; **4** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$;

5 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$; **6** – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; **7** – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Вищевказані кислоти були одержані з відповідних β -лактонів у присутності хлористого водню у вигляді 15 %-ї соляної кислоти. Попередньо охолоджені β -алкіл- β -бутиролактони і хлористий водень (до 0 °C) змішували в пропорції β -лактон : HCl = 1 : 1,5, з такою швидкістю, щоб реакційна маса не нагрівалася вище за +10 °C. Початкова концентрація β -лактону становила 2,58 моль/л.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що за менших співвідношень β -лактон : HCl реакція відбувалась з низькими виходами цільового продукту:



де **1** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; **2** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; **3** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$; **4** – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$;

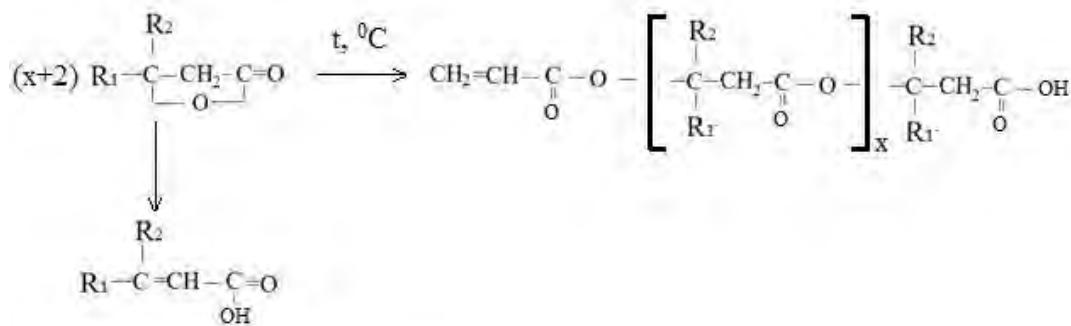
5 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$; **6** – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; **7** – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Відмінність в одержанні β -етилакрилової, β -ізопропілакрилової, β -метил- β' -етилакрилової кислот від β -метилакрилової, β -пропілакрилової, β,β' -диметилакрилової кислот полягає у тому, що три останні є кристалічними.

Після змішування реакційну масу нагрівали до температур +30÷+80 °C впродовж 0,5÷30 год. Відтак реакційну масу охолоджували, виділяли чисті кислоти дистиляцією або кристалізацією.

За температури, вищої ніж +80 °C (як показав хроматографічний аналіз), утворюється велика кількість побічних продуктів, зокрема відбувається часткова полімеризація та димеризація лактону. Особливо це стосується одержання рідких β -алкілзаміщених акрилових кислот.

За температури, нижчої за +80 °C, як було встановлено попередніми дослідженнями, виходи кислот значно нижчі, як і конверсія β -лактонів, це, передусім, отримання β,β' -диметилакрилової кислоти, β -пропілакрилової кислоти, β -метилакрилова кислоти:



Тверді кислоти після охолодження викристалізовувалися, їх відфільтровували і промивали холодною дистильованою водою до відсутності іонів хлору. Послідовність операцій “нагрівання-охолодження-кристалізація” проводили доти, поки викристалізовувалася кислота (рис. 1). Одержані кислоти потім сушили у вакуум-сушильній шафі.

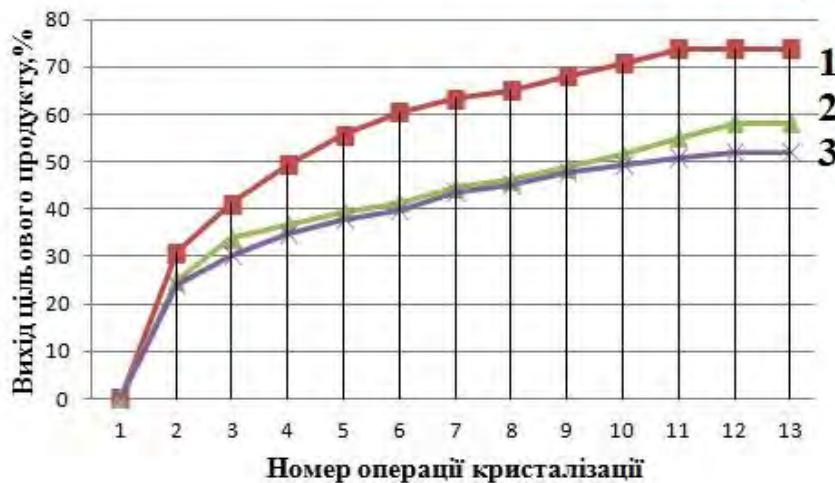


Рис. 1. Залежність виходу β -алкілзаміщених акрилових кислот у часі (за температури реакції 80°C):

1 – β,β' -Диметилакрилова кислота; 2 – β -Пропілакрилова кислота;
3 – β -Метилакрилова кислота

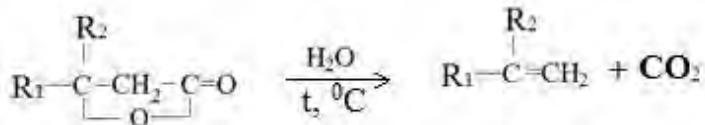
Рідкі β -алкілзаміщені акрилові кислоти після охолодження екстрагували хлороформом, після чого відганяли непрореаговані β -лактони.

Одержані кислоти очищали відповідно вакуумректифікацією або кристалізацією. Відтак аналізували хроматографічно та ІЧ-спектроскопією. Виходи кислот 52–60 % мас., за винятком β,β' -диметилакрилової кислоти, вихід якої становить ≈ 73 % мас.

Чистоту одержаних кислот перевіряли, аналізуючи їх на кислотність, ненасиченість і хроматографічно. Крім того, робили спектрограми синтезованих кислот з метою ідентифікації одержаних продуктів.

Аналіз результатів дослідів показав розбіжність між масою одержаних кислот та зменшенням маси реакційної суміші. Це пояснюється тим, що під час нагрівання відбувається розклад β -лактонів з утворенням газоподібних продуктів. Фактично це виділення газів можна спостерігати (особливо спочатку) візуально. Аналіз та ідентифікація цих продуктів показали, що це CO_2 і відповідний вуглеводень.

Невисокий вихід β -алкілзаміщених акрилових кислот також можна пояснити розкладом β -лактонів під впливом температури та води до вуглеводнів та діоксиду вуглецю [4–6], оскільки загальновідомо, що β -лактони легко декарбоксилюються, особливо під впливом водного середовища:



де 1 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; 2 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; 3 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$; 4 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$;

5 – $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{i-C}_3\text{H}_7$; 6 – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; 7 – $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$.

Ми визначили фізико-хімічні характеристики синтезованих β -алкілзаміщених ненасичених кислот (див. таблицю)

Фізико-хімічні властивості β -алкілзаміщених акрилових кислот

Кислота (агрегатний стан)	Температура, кипіння, $^{\circ}\text{C}/\text{Па}$, г/ cm^3	
Акрилова кислота (p)	37÷41/533,3	1,062	38.84
β -Метилакрилова кислота (t)	60÷62/400,0	–	–
β -Етилакрилова кислота (p)	78÷80/400,0	0,987	1,421
β -Пропілакрилова кислота (t)	92÷65/400,0	–	–
β -Ізопропілакрилова кислота (p)	93÷96/400,0	0,984	1,429
β,β' -Диметилакрилова кислота (t)	81÷84/400,0	–	–
β -Метил- β -етилакрилова кислота (p)	89÷92/400,0	0,973	1,423

Висновки. На основі досліджень визначено оптимальні умови здійснення синтезу β -алкілзаміщених акрилових кислот. Встановлено, що для цього процесу найоптимальнішими умовами процесу є співвідношення β -лактон : HCl = 1: 1,5, температура процесу +80 °C впродовж 2÷4 год. Одержані кислоти містять від 96.1 до 98.8 % основної речовини.

Чистоту одержаних продуктів визначали хроматографічно та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

1. Цимбалистов А. В., Чуев В. В., Чуев В. П., Миняйло Ю. А., Оганесян А. А. Сравнительная характеристика акриловых базисных пластмасс // Институт стоматологии. – 2016. – № 4. – С. 98–99.
2. Патент ПНР № 085486 МКИС 07C69/45. Sposob wytwarzania esterow Kwasu akrylowego – НКИ 260/344. – 4 с. 3.
3. Патент США № 2.623.67. The β -acrylic acid / Warren L Beears , Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344.-14 с. 4.
4. Gresham T. L, Jansen J. E. and Beears W. L. β -Propiolactone. XIV. β -Isovalerolactone // J. of American Chemical Soc. – 1954. – Vol. 76. – P. 486–488.
5. Почапська І. Я., Котович Х. З., Мокрій Є. М. Деякі кінетичні закономірності розкладу β -лактонів // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1997. – № 333. – С. 107–108.
6. Почапська І. Я., Котович Х. З., Мокрій Є. М. Синтез 3-метил- β -бутиrolактону, 3-метил-кетонової кислоти та її похідних // Доповіді НАН України. – 1998. – № 10. – С. 157–161.