

І. Я Почапська, Ю. Я. Хлібишин*
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра цивільної безпеки,
 *кафедра технології органічних продуктів

БЕТА-АЛКІЛЗАМІЩЕНІ АКРИЛОВІ КИСЛОТИ

© Почапська І. Я., Хлібишин 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.

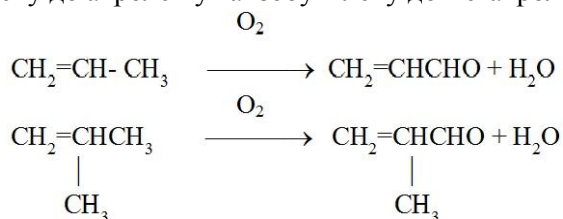
Мета роботи – дослідити умови одержання β-алкілакрилових кислот та умови реакції, які б забезпечили кращі виходи та чистоту кінцевих продуктів.

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].

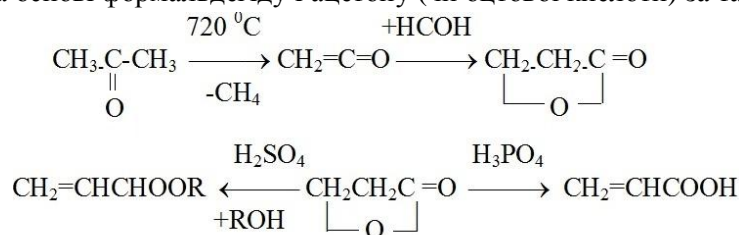
Більшість публікацій стосується акрилової та метакрилової кислот, а також їх похідних.

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

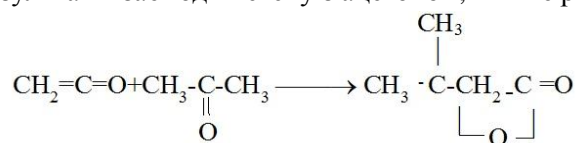
Сьогодні найпоширенішим способом одержання акрилових кислот є процес окиснення олефінів повітрям по насиченому атому вуглеводню із збереженням подвійного зв'язку, до якого належить окиснення пропілену до акролеїну та ізобутилену до метакролеїну:



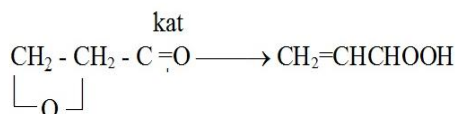
Останнім часом перспективною сировиною для одержання ненасичених кислот похідних є β-лактони. Так, фірма “Ceaneese Chemical” (США) використовує процес одержання акрилової кислоти і її ефірів на основі формальдегіду і ацетону (чи оцтової кислоти) за такою схемою:



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



а також інші побічні продукти:



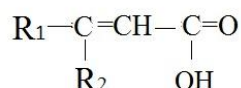
β-Алкілзаміщені ненасичені кислоти, крім кротонової, отримують неокисненням відповідних альдегідів, а через відповідні β-лактони. Такі β-алкілзаміщені акрилові кислоти використовують

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

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

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

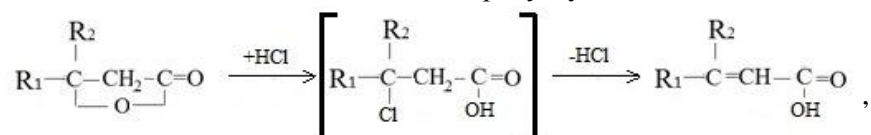
Ми вивчили умови синтезу та основні властивості β -алкілзаміщених акрилових кислот, які можна подати загальною формулою:



де **1** – $R_1 = H, R_2 = H$; **2** – $R_1 = H, R_2 = CH_3$; **3** – $R_1 = H, R_2 = C_2H_5$; **4** – $R_1 = H, R_2 = C_3H_7$;
5 – $R_1 = H, R_2 = i-C_3H_7$; **6** – $R_1 = CH_3, R_2 = CH_3$; **7** – $R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5$.

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 відбувалася з низькими виходами цільового продукту:



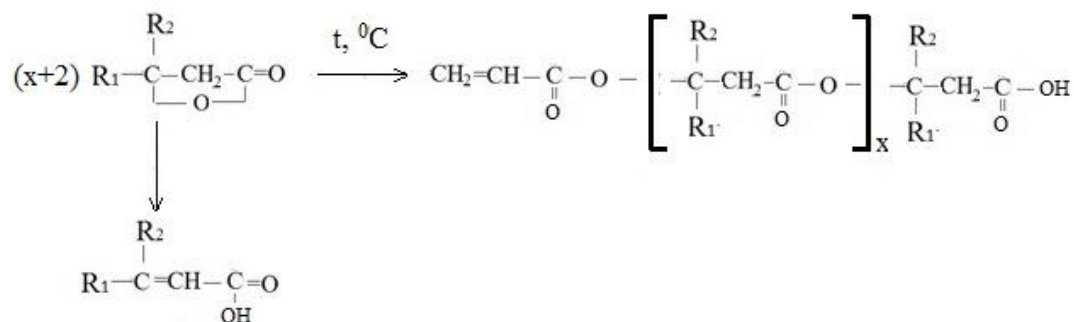
де **1** – $R_1 = H, R_2 = H$; **2** – $R_1 = H, R_2 = CH_3$; **3** – $R_1 = H, R_2 = C_2H_5$; **4** – $R_1 = H, R_2 = C_3H_7$;
5 – $R_1 = H, R_2 = i-C_3H_7$; **6** – $R_1 = CH_3, R_2 = CH_3$; **7** – $R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5$.

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 -метилакрилової кислоти:



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

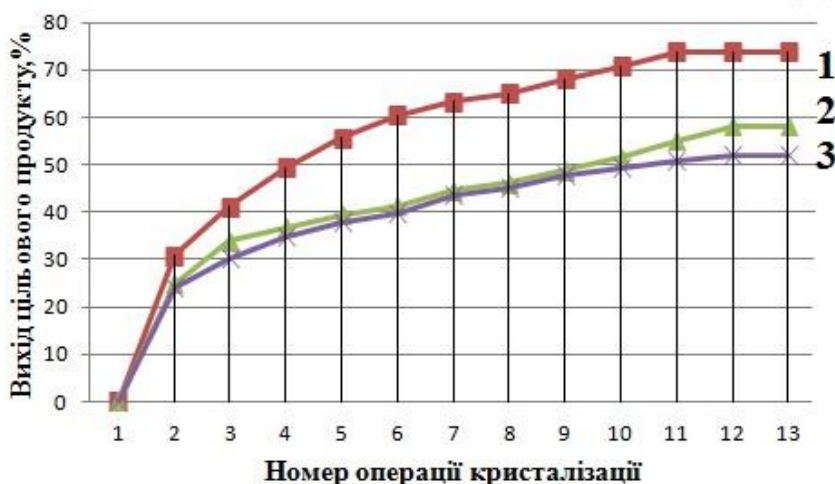


Рис. 1. Залежність виходу б-алкілзаміщених акрилових кислот у часі (за температури реакції 80 °C):
 1 – б,б'-Диметилакрилова кислота; 2 – б-Пропілакрилова кислота;
 3 – б-Метилакрилова кислота

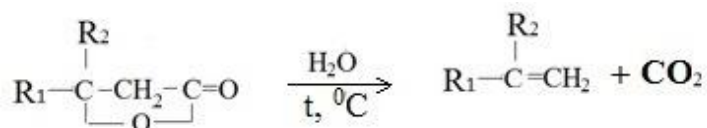
Рідкі β-алкілзаміщені акрилові кислоти після охолодження екстрагували хлороформом, після чого відганяли непрореаговані β-лактони.

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 CO₂ 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 декарбоксілюються, особливо під впливом водного середовища:



де **1** – R₁ = H, R₂ = H; **2** – R₁ = H, R₂ = CH₃; **3** – R₁ = H, R₂ = C₂H₅; **4** – R₁ = H, R₂ = C₃H₇;
5 – R₁ = H, R₂ = i-C₃H₇; **6** – R₁ = CH₃, R₂ = CH₃; **7** – R₁ = CH₃, R₂ = C₂H₅.

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

Фізико-хімічні властивості b-алкілзаміщених акрилових кислот

Кислота (агрегатний стан)	Температура, кипіння, °С/Па	, г/см ³	
Акрилова кислота (р)	37÷41/533,3	1,062	38.84
β-Метилакрилова кислота (т)	60÷62/400,0	–	–
β-Етилакрилова кислота (р)	78÷80/400,0	0,987	1,421
β-Пропілакрилова кислота (т)	92÷65/400,0	–	–
β-Ізопропілакрилова кислота (р)	93÷96/400,0	0,984	1,429
β,β'-Диметилакрилова кислота (т)	81÷84/400,0	–	–
β-Метил-β'-етилакрилова кислота (р)	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 : НСІ= 1: 1,5, температура процесу +80 °С 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. Цимбалістов 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 07С69/45. Sposob wytwarzania esterow kwasu akrylowego – НКИ 260/344. – 4 с. 3. Патент США № 2.623.67. The b-acrylic acid / Warren L Beears , Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКИ 260/344.-14 с. 4. Gresham T. L, Jansen J. E. and Beears W. L. b-Propiolactone. XIV. b-Isovalerolactone // *J. of American Chemical Soc.* – 1954. – Vol. 76. – P. 486–488. 5. Почапська І. Я., Котович Х. З., Мокрий Є. М. Деякі кінетичні закономірності розкладу b-лактонів // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 1997. – № 333. – С. 107–108. 6. Почапська І. Я., Котович Х. З., Мокрий Є. М. Синтез 3-метил-b-бутиролактону, 3-метил-критонової кислоти та її похідних // *Доповіді НАН України*. – 1998. – № 10. – С. 157–161.