

УДК 547.13+547.361+547.384

С.Н.КАЛУТИН

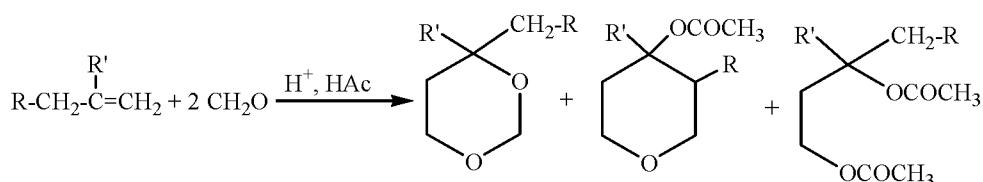
ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ДЕЦЕН-1

Кинетические исследования реакции взаимодействия децена-1 с формальдегидом показали, что выход продуктов и продолжительность реакции зависят от природы и концентрации катализатора, от температуры, концентрации растворителя и соотношения реагентов

Как известно, при оксиметилированию алканов раствором праформа в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств серной кислоты продуктами реакции являются 4-алкил-1,3-диоксаны, ацетаты 3-алкилтетрагидропиран-

4-олов, ацетаты алкан-1,3-диолов и высококипящие продукты [1-3].

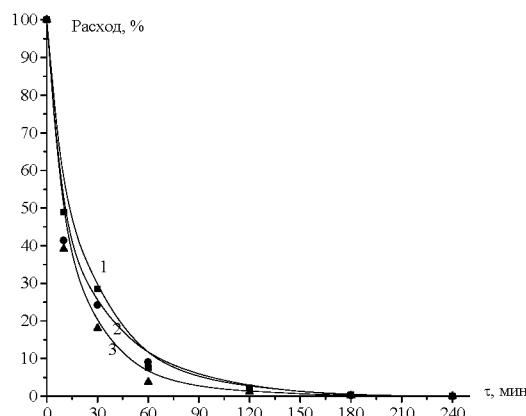
С целью установления зависимости выхода продуктов и продолжительности реакции от природы и концентрации катализатора, от темпера-



туры, концентрации растворителя и соотношения реагентов проведены кинетические исследования реакции взаимодействия децина-1 и формальдегида. Исследования проводились на газовом хроматографе «Цвет 500 М».

Влияние природы катализатора можно проиллюстрировать таблицей.

Данные таблицы показывают, что наилучшие результаты показывает серная кислота. При меньшем количестве кислоты наблюдается наибольшая степень превращения децина-1 (92,5 %) и наибольший выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола (23,9 %). Худшие результаты показывает уксусная кислота – соответственно 12,7 и 0 %. То есть уксусная кислота не катализирует оксиметилирование децина-1.



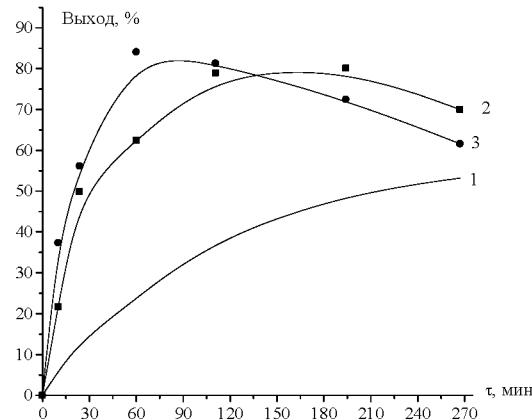
Мольные соотношения децен : формальдегид : серная кислота
1 – 1 : 2 : 0,02; 2 – 1 : 2 : 0,05; 3 – 1 : 2 : 0,1

Рис. 1. Влияние количества серной кислоты на степень превращения децина-1

Влияние количества серной кислоты на реакцию оксиметилирования децина-1 показано на рисунках 1 и 2.

Данные рисунка 1 показали, что при 110 °C количество серной кислоты мало влияет на степень превращения 1 M раствора децина-1. Независимо от количества серной кислоты степень превращения олефина в течение первого часа составляет 80-90 %. В течение последующих 2 часов содержание децина-1 уменьшается до 0,2 %.

Иначе выглядит влияние количества кислоты на выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола (рисунок 2). При мольном соотношении децен-1 : формальдегид : серная кислота = 1 : 2 : 0,02 наблюдается плавное возрастание выхода продукта во времени. При соотношении 1 : 2 :



Мольные соотношения децен : формальдегид : серная кислота
1 – 1 : 2 : 0,02; 2 – 1 : 2 : 0,05; 3 – 1 : 2 : 0,1

Рис. 2. Влияние количества серной кислоты на выход ацетата 3-гептилтетрагидро-пиран-4-ола

Таблица. Зависимость степени превращения децина-1 и выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола от природы катализатора ($C_{\text{децина}} = 1 \text{ M}$; соотношение нонен : формальдегид = 1 : 2; температура – 110 °C, $\tau = 1 \text{ час}$)

Катализатор	Количество катализатора (моль / моль децина-1)	Степень превращения децина-1, %	Выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола, %
H_2SO_4	0,02	92,5	23,9
H_3PO_4	0,1	59,7	3,8
КУ-2	10 г / моль $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	55,3	11,6
п-TCK	0,1	64,2	5,2
Нас	12,5	12,7	0

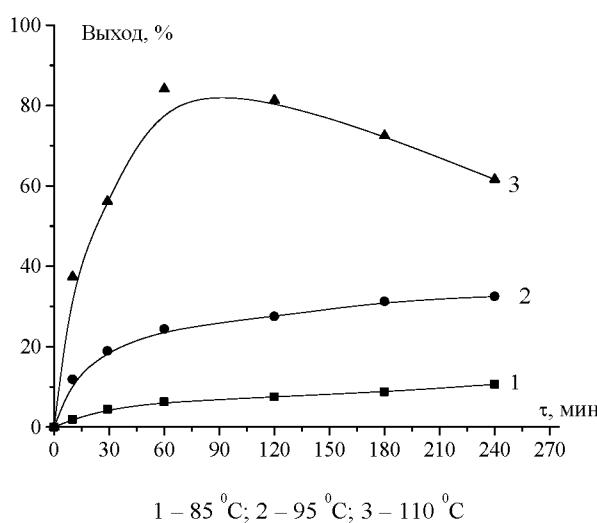


Рис. 3. Зависимость выхода ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола от температуры

0,05 выход гетероциклического соединения достигает максимума (80,3 %) через 3 часа, а затем наблюдается снижение выхода. Аналогичная картина наблюдается при мольном соотношении 1 : 2 : 0,1. В этом случае наибольший выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола (84,1 %) наблюдается через 1 час.

Таким образом, количество серной кислоты влияет на продолжительность реакции. Чем больше количество серной кислоты, тем меньше продолжительность реакции.

Влияние температуры на выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола и 4-октил-1,3-диоксана в 1 М растворе децена-1 (мольное соотношение децен : формальдегид : серная кислота = 1 : 2 : 0,1) приведены на рисунках 3 и 4.

Анализ рисунков 3 и 4 показывает, что оптимальным температурным интервалом для получения ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола является интервал от 100 до 110 °C, а для получения 4-октил-1,3-диоксана – 95 °C.

В ходе исследований было замечено, что на выход продуктов оксиметилирования децена-1 влияет присутствующая в уксусной кислоте вода. На рисунках 5 и 6 приведены зависимость выхода ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола и 4-октил-1,3-диоксана от концентрации уксусной кислоты (температура – 110 °C, мольные соотношения децен-1 : формальдегид : серная кислота = 1 : 2 : 0,1 (1 М по децену-1 раствор)).

Рисунок 5 показывает, что наличие воды резко снижает выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола. Если в 100 % уксусной кислоте выход

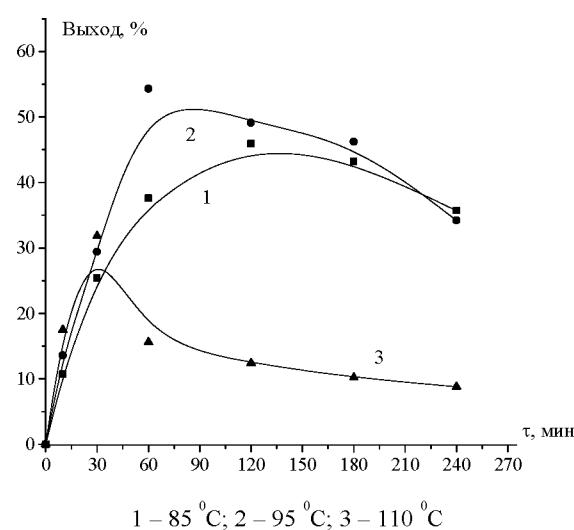


Рис. 4. Зависимость выхода 4-октил-1,3-диоксана от температуры

продукта через 1,5 часа составил 84 %, то в 60 % и 80% растворах кислоты – соответственно 8 и 23 %. Совершенно противоположная картина наблюдается для 4-октил-1,3-диоксана. Разбавление уксусной кислоты водой увеличивает выход продукта. Так, если в 100 % уксусной выхход продукта через 1,5 часа составил 15 %, то в 60 % и 80% растворах кислоты – соответственно 45 и 50 %.

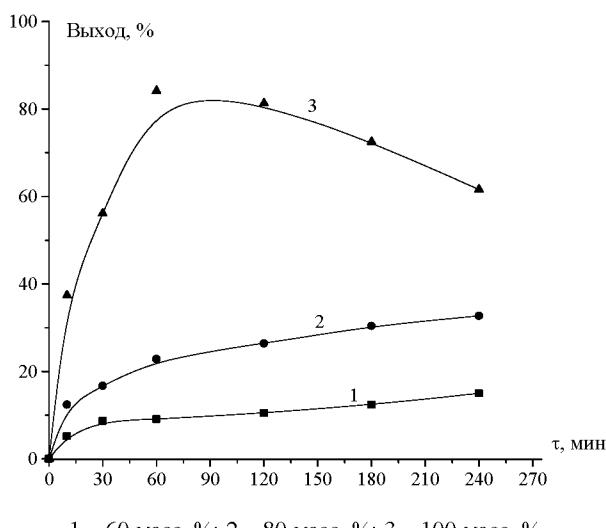
Таким образом, вода способствует образованию производных 1,3-диоксана.

Наконец, влияние концентрации реагирующих веществ на выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола и 4-октил-1,3-диоксана, а также на продолжительность реакции показано на рисунках 7 и 8 (температура – 110 °C).

Анализ рисунков 3, 4, 6 и 7 показывает, что при температурах 100 – 110 °C через 30 минут после начала реакции наблюдается снижение выхода 4-октил-1,3-диоксана и повышение выхода ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола.

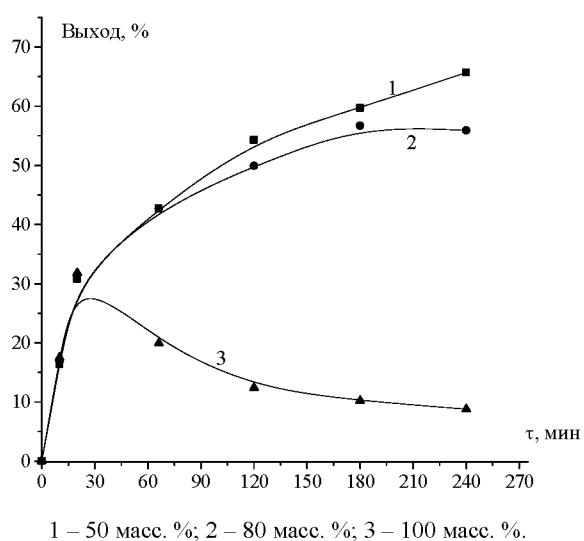
Было сделано предположение, что в этих условиях происходит превращение 4-октил-1,3-диоксана в ацетат 3-гептилтетрагидропиран-4-ола.

Для подтверждения этого предположения была проведена перециклизация 4-октил-1,3-диоксана в ацетат 3-гептилтетрагидропиран-4-ола путем нагревания (110 -115 °C) 4-октил-1,3-диоксана в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты. В результате проведенного превращения был получен с выходом 46 % ацетат 3-гептилтетрагидропиран-4-ола и высококипящие продукты.



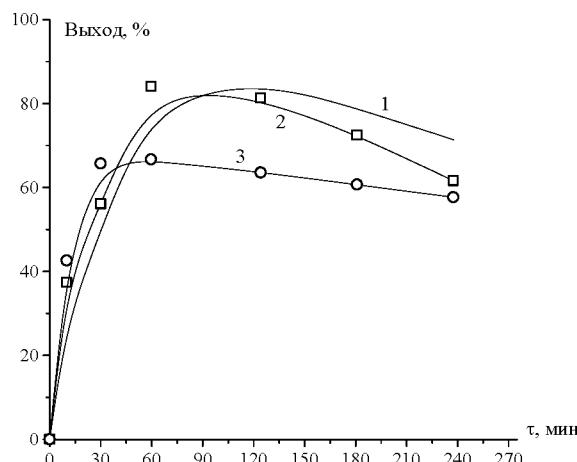
1 – 60 масс. %; 2 – 80 масс. %; 3 – 100 масс. %.

Рис. 5. Зависимости выхода ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола от концентрации уксусной кислоты



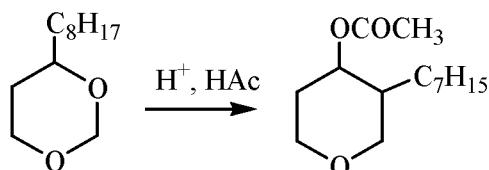
1 – 50 масс. %; 2 – 80 масс. %; 3 – 100 масс. %.

Рис. 6. Зависимости выхода 4-октил-1,3-диоксана от концентрации уксусной кислоты

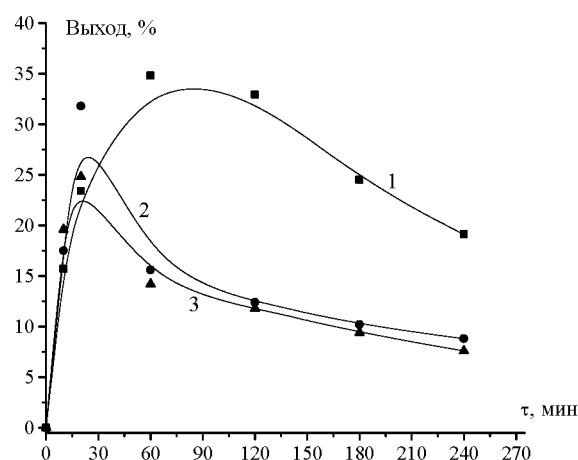


Мольные соотношения децен: формальдегид : серная кислота
1 – 0,5 : 1 : 0,05 (0,5 М); 2 – 1 : 2 : 0,1 (1 М);
3 – 2 : 4 : 0,2 (2 М)

Рис. 7. Зависимости выхода ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола от концентрации реагирующих веществ



Таким образом, кинетические исследования оксиметилирования децен-1 показывают, что оптимальными условиями получения ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола являются температурный



Мольные соотношения децен: формальдегид : серная кислота
1 – 0,5 : 1 : 0,05 (0,5 М); 2 – 1 : 2 : 0,1 (1 М);
3 – 2 : 4 : 0,2 (2 М)

Рис. 8. Зависимости выхода 4-октил-1,3-диоксана от концентрации реагирующих веществ

интервал от 100 до 115 °C, концентрация уксусной кислоты – 100 масс. %, концентрация реагирующих веществ от 0,5 до 2 М. Увеличение содержания серной кислоты сокращает продолжительность реакции. Максимальный выход ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола составляет 84 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов используются гексан (марки «ч.д.а.»); уксусная кислота

(марки «ч.д.а.»); натрия гидроокись (марки «ч.д.а.»); децен-1 (чистота – 95 %); 4-октил-1,3-диоксан [1] и ацетат 3-гептилтетра-гидропиран-4-ола [1].

Хроматографические исследования проводили на хроматографе «Цвет-500 М» с использованием пламенно-ионизационного детектора и колонки длиной 1 м, внутренним диаметром 0,2 мм и программированием. Сорбент – 1,5 % OV-17 + 1.95 % OV-210 SupelcoPort (100–120 меш.).

Для децен-1, 4-октил-1,3-диоксана и ацетата 3-гептилтетра-гидропиран-4-ола определяют время удерживания и условия хроматографирования (программирование) с целью разделения пиков.

Для олефина и каждого продукта реакции строят калибровочные графики – зависимость высоты пика от количества вещества. Для всех веществ наблюдается линейная зависимость. Минимально детектируемое количество децен-1, 4-октил-1,3-диоксана и ацетата 3-гептилтетрагидропиран-4-ола – от 1 до 2 нанограммов.

Общая методика исследования реакции оксиметилирования децен-1

В кругодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронке помещают 100 мл уксусной кислоты (100 масс. %), содержащей 0,005 – 0,2 моля серной кислоты и 3 – 12 г (0,1 – 0,4 молей) параформа.

Содержимое колбы нагревают до кипения и получают раствор параформа в уксусной кислоте (концентрация по формальдегиду – от 1 до 4 М; концентрация по серной кислоте – от 0,05 до 0,2 М).

После чего реакционную смесь охлаждают до 100 °С и быстро добавляют от 0,05 до 0,2 моля децен-1. Концентрация по децену -1 – от 0,5 до 2 М.

Отбор проб (1 мл) проводят через 15, 30, 60, 120 и 240 минут.

Пробу помещают в пробирки, содержащие 10 мл гексана и 0,5 г щелочи. После завершения реакции нейтрализации отбирают аликовот (V_2) гексановых растворов и направляют на анализ.

Объем (V_1), вводимой в хроматограф пробы, варьируют от 1 до 5 мкл.

Расчеты. Массу вещества (m_1) определяют по калибровочному графику.

Количество прореагированного алкена и/или полученных продуктов (v_x), выраженного в молях, определяли по формуле:

$$v_x = \frac{m_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_1 \cdot M_r}$$

где: m_1 – масса вещества, определенного по калибровочному графику, г; V_1 – объем пробы, вводимой в хроматограф, мл; V_2 – объем аликовоты, мл; M_r – молярная масса вещества, г/моль.

Степень превращения децен-1 и выход продукта (ω_x) определяют по формуле:

$$\omega_x = \frac{v_x}{v_{\text{децена}}} \cdot 100$$

где: ω_x – выход продукта, %; v_x – количество вещества, моль; $v_{\text{децена}}$ – количество взятого в реакцию децена-1, моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Күшекова А.К., Каюгин С.Н., Сагимбекова Н.Б., Абилов Ж.А. Разработка способов получения производных тетрагидропирана на основе продуктов переработки углеводородов нефти. Синтез 3-алкилтетрагидропиран-4-олов и 3-алкил-тетрагидропиран-4-онов // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию Е.А.Букетова – Караганда, 2005 Т.3. С.416–420.

2. Каюгин С.Н., Күшекова А.К., Абилов Ж.А., Жубанов К.А. Синтез производных 3-гептилтетрагидропирана на основе продуктов переработки нефти // Вестник КазНУ.

3. Каюгин С.Н. Оксиметилирование α -олефинов // Вестник Казахского Национального университета (КазНУ), серия химическая. – 2007. – № 1. – С. 28 – 31.

Резюме

Децен-1-дің формальдегидпен әрекеттесуінің кинетикалық зерттеу реакциясы онім шығымының және реакция үзақтығының катализатор концентрациясыны және табигатына, температураға, еріткіштің концентрациясына, реагенттердің қатынасына тәуелділігін көрсетті.

ДГП НИИ НХТ и М

РГП КазНУ им. аль-Фараби

Поступила 10.07.2008 г.