

ЛЕА ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭС

РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

СООБЩЕНИЕ 3

Данное сообщение является продолжением предыдущих работ [1, 2] по изучению каталитической конденсации олефинов с альдегидами (в присутствии ангидридов борной и уксусной кислот) по так наз. реакции Принса. В качестве исходных веществ были использованы гептен-1, октен-1 и нонен-1. Источником альдегида служил полуацеталь формальдегида — метилаль, который в кислой среде разлагается с выделением формальдегида. В результате реакции конденсации олефина и альдегида в безводной и кислой среде образуется наряду с другими продуктами и ненасыщенный спирт с двойной связью в положении γ .

С целью выяснения наилучших условий для получения ненасыщенных спиртов с максимальным выходом опыты были проведены [2] по плану дробного реплика 2^{3-1} , соответствующего матрице

+	+	+
-	+	-
-	-	+
+	-	-

По линейной формуле, описывающей процесс в области температур $120^{\circ} < T < 180^{\circ}$, при молярном соотношении олефина и альдегида $0,5 < C_1/C_2 < 1,5$ и продолжительности проведения опытов $5 < \tau < 15$ ч повышение температуры на 10°C приводит к уменьшению выхода ненасыщенных спиртов в среднем на 1%. Увеличение соотношения олефина и альдегида на 0,1 приводит к снижению выхода их на 0,9%, а возрастание продолжительности реакции на 1 ч — к увеличению выхода на 0,5%. Но очевидная неадекватность линейной модели в широкой области изучения названных факторов, а также довольно значительные потери при двукратной дистилляции и омылении показывают, что на основании выполненной части работы еще нельзя надежно определить оптимальные условия реакции. Более надежные сведения можно получить с помощью квадратичной модели процесса. Учитывая вышеприведенное, были проведены опыты при более низкой температуре от 95 до 125° с интервалами 15° и при молярном соотношении олефина и альдегида 0,3; 0,5 и 0,7 по ортогональному ротatableльному плану с 9 опытами [3, 4]. Каждый опыт продолжался 8 ч.

Исходными веществами служили: гептен-1 Новочеркасского химзавода, т. кип. $93,2^{\circ}$ (760 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4002, d_4^{20} 0,6975; метилаль, синтезированный в лаборатории Института химии АН ЭССР из метилового спирта и 25%-ного формалина, взятых в расчетных количествах.

вах с прибавлением концентрированной серной кислоты в количестве 5%, т. кип. метилаля 42,3° (760 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,3534, d_4^{20} 0,8882; борный ангидрид (содержание B_2O_3 98%) в порошке — фракция, проходящая через сито до 24 меш.

Общий ход проведения конденсации оставался прежним [2], т. е. расчетное количество исходных веществ помещалось во вращающийся автоклав из нержавеющей стали объемом 200 см³. После 8-часового вращения при заданной температуре автоклав охлаждался, содержимое подвергалось дистилляции при атмосферном давлении для удаления непрореагировавшего олефина и альдегида. Оставшиеся бораты спиртов омылялись насыщенным раствором карбоната калия при 50—60°. Полученные спирты извлекались этиловым эфиром, промывались водой и высушивались над безводным карбонатом калия. Полученный после вакуумной разгонки октен-3-ол-1 имел следующие показатели: т. кип. 79—81° (6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4440, d_4^{20} 0,8450. Согласно хроматографическому определению содержание *транс*-изомера составляет 93%.

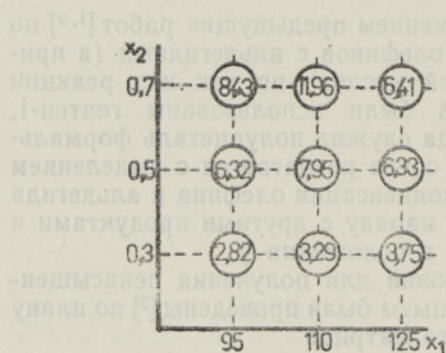


Рис. 1. Выход ненасыщенного спирта (y_1 ; % от теоретического).

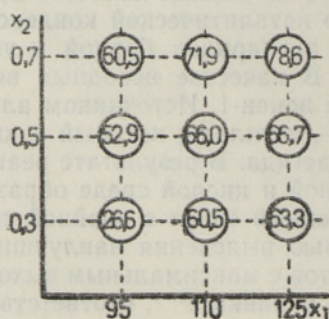


Рис. 2. Количество прореагировавшего олефина (y_2 ; % от взятого олефина).

Результаты и условия проведенных опытов представлены для большей наглядности в виде точек в системе координат на рис. 1 и 2, где на одной оси температура (x_1), на другой молярное соотношение олефина и альдегида C_1/C_2 (x_2). Из разных показателей процесса приводятся наиболее интересные — выход ненасыщенного спирта (y_1) и количество олефина, принимающего участие в реакции (y_2).

Как видно из рис. 1, выход ненасыщенных спиртов колеблется в пределах 3—12% (от теоретического). При этом он возрастает в сторону больших температур при одинаковых соотношениях олефина и альдегида и в сторону молярного соотношения олефина и альдегида — 0,7 при одинаковых температурах. Аналогичная взаимосвязь наблюдается и в расходе олефина (рис. 2). Большее количество взятого олефина прореагировало при переходе от температуры 95 → 125° и от соотношения олефина и альдегида — 0,3 → 0,7. Так, при температуре 125° и соотношении олефина и альдегида 0,7 количество олефина, участвующего в конденсации, достигает 80%.

На основании указанных выше девяти точек значений y_1 и y_2 можно получить регрессионные уравнения второго порядка в общем виде $y = b_0x_0 + b_1(x_1 - x_1^0) + \dots + b_n(x_n - x_n^0) + b_{12}(x_1 - x_1^0)(x_2 - x_2^0) + \dots + b_{n-1,n}(x_{n-1} - x_{n-1}^0)(x_n - x_n^0) + b_n(x_1 - x_1^0)^2 + \dots + b_n$, которые описывают в математической форме зависимость прореагировавшего олефина и выхода ненасыщенного спирта от температуры (x_1) и соотношения олефина и альдегида (x_2) в рассматриваемой области при средних значениях $T = 110^\circ$ и $C_1/C_2 = 0,5$. Эти уравнения, полученные на ЭЦВМ «Минск-2» при помощи соответственной стандартной программы [5], имеют вид:

$$y_1 = -0,00917 x_1^2 - 0,246 x_1 x_2 - 19,1 x_2^2 + 2,128 x_1 + 60,26 x_2 - 126,75,$$

$$y_2 = -0,036 x_1^2 - 1,55 x_1 x_2 - 40,8 x_2^2 + 9,457 x_1 + 261,8 x_2 - 572,95.$$

Приравняв к нулю частные производные от y_1 и y_2 по обеим независимым переменным, получим системы линейных уравнений для определения стационарных точек y_1 и y_2 :

$$\begin{cases} -0,246 x_1 - 38,2 x_2 + 60,26 = 0 \\ -0,01834 x_1 - 0,246 x_2 + 2,13 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} -0,072 x_1 - 1,55 x_2 + 9,457 = 0 \\ -1,55 x_1 - 81,0 x_2 + 261,8 = 0. \end{cases}$$

Из этих систем получим координаты $x_1 = 104$, $x_2 = 0,9$ для стационарной точки y_1 и $x_1 = 106$, $x_2 = 1,2$ для y_2 . Чтобы выяснить, являются ли эти точки точками максимума соответственно y_1 и y_2 , находим $\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} \cdot \frac{\partial^2 y_1}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 =$
 $= -0,01834 \cdot (-38,2) - 0,246^2 > 0$ и $\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} = -0,01834 < 0$, таким образом,

найденная точка является максимумом для y_1 . То же имеет место и для y_2 . Ожидаемое максимальное значение y_1 и y_2 находим подстановкой максимумов в соответственные регрессионные уравнения. Получим: $y_{1 \max} = 11,15$, $y_{2 \max} = 83,24$. Таким образом, было определено, что максимальный выход ненасыщенного спирта, получаемого путем конденсации гептена-1 с формальдегидом, можно ожидать (в автоклавном процессе продолжительностью 8 ч) при температуре 104° и молярном соотношении олефина и альдегида 0,9. Максимальный ожидаемый выход названного спирта составляет 11% от теоретического. Что же касается количества прореагировавшего олефина, то здесь оптимальные условия несколько отличаются от условий максимума выхода ненасыщенного спирта — наибольший выход достигается при температуре 106° и молекулярном соотношении исходных веществ 1,2. При сравнении оптимальных условий выхода продукта и вступающего в реакцию исходного олефина видно, что разница оптимальных температур в том и другом случае находится в пределах допустимой погрешности, а молярные соотношения олефина и альдегида в некоторой степени отличаются. Видимо, при увеличении концентрации олефина возрастает доля побочных реакций, чем и объясняется повышенный расход олефина, достигающий 83%.

Выводы

1. Продолжено изучение реакции оксиметилирования нормального гептена-1 с формальдегидом в безводной среде в присутствии борного ангидрида при разных температурах, концентрациях олефина и продолжительности реакции.

2. Изучено влияние температуры в интервале $95 \rightarrow 125^\circ$, соотношение олефина и альдегида $0,3 \rightarrow 0,7$ при одинаковой продолжительности реакции (8 ч) на выход ненасыщенного спирта октен-3-ол-1 и на общее количество олефина, принимающего участие в реакции.

3. Условия экспериментов выбраны согласно ортогональному композиционному плану второго порядка для факторов x_1 и x_2 (9 опытов).

4. Количественные зависимости выхода ненасыщенного спирта и количество прореагировавшего олефина от температуры и концентрации исходного олефина и альдегида определены в виде квадратичных регрессионных уравнений.

5. Установлено, что максимальный выход 11% (от теоретического) ненасыщенного спирта гептен-3-ол-1 получается при температуре 104° и молярном соотношении олефина и альдегида 0,9, а максимальное количество олефина 80% (от взятого олефина) вступает в реакцию при температуре 106° и молярном соотношении олефина и альдегида 1,2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев И., Лээтс К., Петерсен Л., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., **14**, 635 (1965).
2. Петерсен Леа, Кудрявцев И., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 327 (1969).
3. Налимов В. В., Чернова Н. А., Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, М., 1965.
4. Налимов В. В., Новые идеи в планировании экспериментов, М., 1969.
5. Программы для ЭЦВМ «Минск-2», вып. 2, Таллин, 1967.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/IX 1971

LEA PETERSEN, I. KUDRIJAVTSEV, K. LAATS

ALKEENIDE OKSIMETUULIMINE. 3

Jätkati hepteen-1 ja formaldehüüdi kondensatsiooni uurimist. Tekkinud alkoholid eraldi boorhappe estritena, kusjuures oksimetüüliva ühendina kasutati formaldehüüdi poolatsetaali — dimetüülformaali. Uuritigi temperatuuril $95 \rightarrow 125^\circ\text{C}$ alkeeni ning aldehüüdi moolsuhte $0,3 \rightarrow 0,7$ mõju küllastamata alkoholide saagisele. Tulemused on esitatud ruutmudeli kujul.

LEA PETERSEN, Y. KUDRYAVTSEV, K. LAATS

OXYMETHYLATION OF ALKENES. 3

In this paper the condensation of 1-heptene with formaldehyde is described. The obtained alcohols were separated from the reaction mixture in form of boric acid esters. As oxymethylating agent, semi-acetal of formaldehyde — dimethylformal was used. The effect of temperature in the interval from 95 to 125°C and mole ratio of alkene and aldehyde between 0.3 and 0.7 on the yield of alcohols was studied. The results were presented in the form of a second order regression model.