EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 22. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1973, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 22
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1973, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1973.4.06

УДК 547 : 661.732.8

А. КУУСК, С. ФАЙНГОЛЬД

ЭСТЕРИФИКАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ АЛКЕНАМИ

Возможность синтеза акрилатов путем кислотного катализа для получения поверхностно-активных веществ установлена ранее [1]. На примере октена-1 были исследованы некоторые общие закономерности реакции эстерификации акриловой кислоты. В настоящей статье изложены результаты эстерификации акриловой кислоты некоторыми другими алкенами и фракцией олефинов с температурой кипения 160—180° С.

Методика

Опыты проведены по ранее описанной методике [1]. Алкены очищены ректификацией, и чистота определена газохроматографически и по бромному числу. Показатели преломления определены на рефрактометре ИРФ-22 и плотности измерены пикнометрическим методом. Степень чистоты и физические константы исходных алкенов указаны в табл. 1. Чистота акриловой кислоты определена по кислотному числу. В качестве катализатора использовали 95%-ную серную кислоту. Количество эфира определяли на хроматографе «Хром-2» (условия см. [1]). Ввиду дефицитности акриловой кислоты, опыты проведены при избытке алкена. Для выделения эфира реакционную смесь промывали в делительной воронке 2—3 раза водой, затем 10%-ным раствором соды и еще водой до нейтральной реакции. Продукт сушили над хлористым кальцием и ректифицировали в вакууме с добавлением 1% гидрохинона. Через капилляр пропускали азот, так как воздух способствует полимеризации. Эмульсию, иногда возникающую при вымывке кислоты, разрушали нагреванием и добавлением этилового спирта.

Условия проведения опытов представлены в табл. 2. Выходы вычислены от теоретического по акриловой кислоте.

Результаты и их обсуждение

Сложные эфиры идентифицированы эталонными акрилатами, синтезированными из соответствующих спиртов путем прямой эстерификации акриловой кислоты [4]. Катализатором служила 95%-ная серная кислота.

По данным газохроматографического анализа, эстерификацией акриловой кислоты 1-алкенами образуются вторичные сложные эфиры акриловой кислоты. Кислотный остаток в эфирах присоединяется ко второму и третьему атомам углеродной цепи. Образование других изомеров обусловлено миграцией двойной связи под влиянием серной кислоты [5]. В случае 1-октена количество 3-изомера составляет до 15% от всего эфира.

Таблица 1

Характеристика исходных алкенов

Алкены	Т кип., °С		d_4^{20}		n_D^{20}		Содержание алкенов, %
	Найдено	Данные [2, 3]	Найдено	Данные [2, 3]	Найдено	Данные [2, 3]	
1-Гексен	63,4	63,5	0,6735	0,6736	1,3882	1,3877	98,0
1-Октен	121,3	121,3	0,7153	0,716	1,4090	1,4090	99,0
1-Децен	170,4—170,6	170,6	0,7389	0,740	1,4212	1,4215	98,2
1-Додецен	213,2—213,6	213,36	0,7588	0,7584	1,4302	1,4300	97,9
2-Октен	124,9—125,4	*цис* 125,6 *транс* 125,0	0,7201	*цис* 0,7243 *транс* 0,7199	1,4130	*цис* 1,4150 *транс* 0,4132	97,6
Циклогексен	82,6— 82,8	82,98	0,8109	0,8109	1,4464	1,4465	99,2

Таблица 2

Эстерификация акриловой кислоты алкенами

Алкены	Т, °С	Катализатор	Количество катализатора, % от суммы реагентов	Молярное соотношение кислота: алкен	Время, *ч*	Выход, % от теоретического
Циклогексен	75	95%-ная H_2SO_4	15,9	1 : 1,5	11	94,8
1-Гексен	60	„	20,0	1 : 1,5	11	73,7
1-Октен	110	„	3,0	1 : 1,5	9	51,0
1-Децен	110	„	3,0	1 : 1,5	9	41,0
1-Додецен	110	„	2,5	1 : 4	9	28,9
2-Октен	110	„	2,5	1 : 1,5	9,5	18,0
Фракция олефинов 160—180°	110	„	5,0	1 : 3	8	17,7

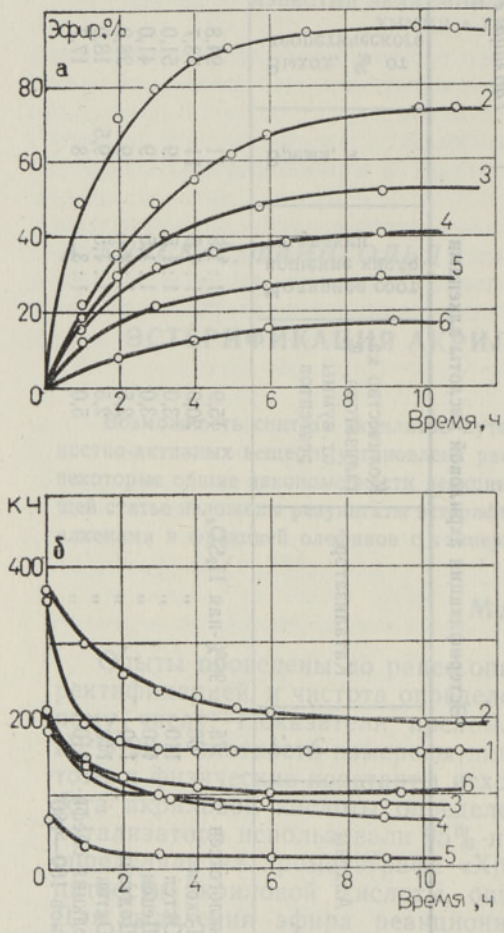

Рис. 1. Эстерификация акриловой кислоты алкенами.

Изменение выхода эфира (*а*) и изменение кислотного числа (*б*) во времени: *1* — циклогексен, *2* — 1-гексен, *3* — 1-октен, *4* — 1-децен, *5* — 1-додецен, *6* — 2-октен (обозначения кривых здесь и далее соответствуют номерам опытов в табл. 2).

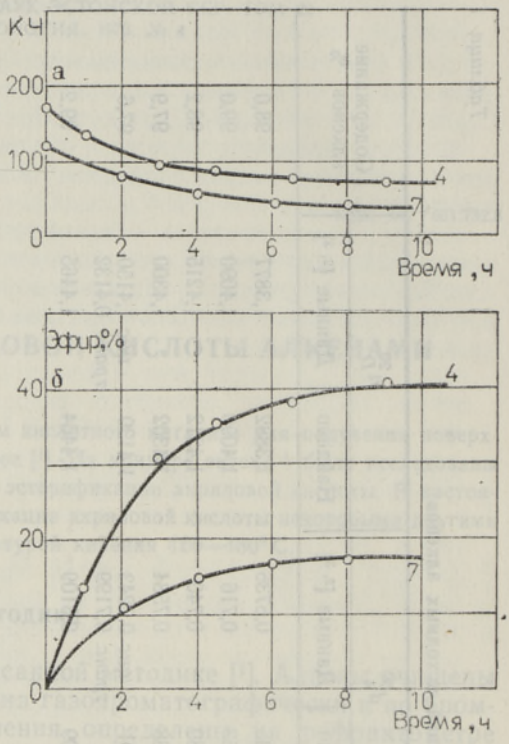

Рис. 2. Эстерификация акриловой кислоты фракцией олефинов.

Изменение выхода эфира (*б*) и изменение кислотного числа (*а*) во времени: *4* — 1-децен, *7* — фракция олефинов крекинга твердого парафина нефти.

Сравнительная скорость эстерификации циклогексена, 1-гексена, 1-октена, 1-децена, 1-додецена, 2-октена даны на рис. 1, откуда видно, что с циклогексеном процесс идет с хорошим выходом. Основное количество эфира при этом образуется в течение первых 4 *ч* (кривая *1*). В случае 1-алкенов выходы и скорости эстерификации значительно снижаются с увеличением углеродной цепи. Кроме высшей реакционной способности циклогексена и 1-гексена (кривые *1* и *2*), процессу их эстерификации способствует, по-видимому, и хорошая взаиморастворяемость реагентов. Гомогенность реакции исчезает начиная с 1-октена ввиду неполной растворяемости катализатора. Способность к эстерификации снижается и при расположении двойной связи в центре алкильной цепи (кривая *6*). Выход 2,3-октилового акрилата из 2-октена в наших условиях был ниже, чем в случае 1-октена.

На рис. 2 показана эстерификация акриловой кислоты фракцией олефинов с температурой кипения 160—180° и содержанием олефинов 71,7%. Для сравнения скорости реакции приведен процесс с 1-деценом (кривые *7* и *4* соответственно).

Физические константы синтезированных эфиров даны в табл. 3.

Таблица 3

Свойства акрилатов, синтезированных из алкенов

Акрилаты	Т кип., °С/*мм рт. ст.*		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Найдено	Данные [6, 7]	Найдено	Данные [6, 7]	Найдено	Данные [6, 7]
2-Гексиловый	58—60/8	—	0,8817	—	1,4229	—
2-Октиловый	95,5/13 86,0/8	79/5,4	0,8754	0,8754	1,4311	1,4312
2-Дециловый	118,3/8	—	0,8694	—	1,4367	—
2-Додециловый	146,2/8	—	0,8654	—	1,4427	—
Циклогексиловый	72—73/12	182—184/760	1,0207	1,0275	1,4627	1,4673
2,3-Октиловый *	—	—	—	—	—	—

* Эфир не выделяли.

Выводы

1. Показана возможность синтеза акрилатов путем кислотно-катализуемой эстерификации акриловой кислоты некоторыми алкенами.

2. Показано, что способность к эстерификации алкенов с акриловой кислотой убывает в следующей последовательности: циклогексен > 1-гексен > 1-октен > 1-децен > 1-додецен > 2-октен > фракция олефинов крекинга твердого парафина нефти с температурой кипения 160—180°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Кууск А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, (1973).
2. Краткая химическая энциклопедия, М., 5, 1967, с. 844, 1037.
3. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953, с. 324, 350, 384, 404.
4. Moreau C., Murat M., Tampier L., Ann. Chim., 15, 243 (1921).
5. Лесмент Т. Н., Файнгольд С. И., Миграция двойной связи в моноолефиновых углеводородах под действием некоторых катализаторов, Горючие сланцы, 3, 19 (1962).
6. Rehberg C. E., Fisher C. H., J. Am. Chem. Soc., 66, 1203—1206 (1944).
7. Мономеры, сб. 2, М., 1953, с. 20.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/XI 1972

A. KUUSK, S. FAINGOLD

AKRÜÜLHAPPE ESTERDAMINE ALKEENIDEGA

Käsitletakse võimalust esterdada akrüülhapet alkeenidega, kasutades selleks happelist katalüüsi.

Katse tulemused on esitatud tabelis 3 ja graafikutena. Nende põhjal võib järeldada, et akrüülhappe võime esterduda alkeenidega alaneb reas tsüklohekseen > 1-hekseen > > 1-okteen > 1-detseen > 1-dodetseen > 2-okteen > nafta tahke parafiinide krakkimisel saadud olefiinide fraktsioon, mille keemistemperatuur on 160—180° C.

A. KUUSK, S. FAINGOLD

ESTERIFICATION OF ACRYLIC ACID WITH ALKENES

The present paper investigates the acid-catalyzed esterification of acrylic acid with alkenes.

The results of the tests are expressed in Table 3 and in charts. On that basis one can draw a conclusion that the ability of esterification of acrylic acid decreases in the order: cyclohexene > 1-hexene > 1-octene > 1-decene > 1-dodecene > 2-octene > fraction of olefins of cracking of paraffin (b.p. 160—180° C).