



Акролеїн (товарний продукт) очищали ректифікацією,  $\alpha$ -метилакролеїн та  $\alpha$ -етилакролеїн одержували за реакцією Манніха [4]. Синтезовану за методом d'Ansa пероцтову кислоту використовували в розчинах льодяної оцтової кислоти в концентрації 37–40 %.

Досліди проводили в термостатованому скляному реакторі об'ємом 50 см<sup>3</sup> з магнітною мішалкою, зворотним холодильником, термометром. Альдегід, заправлений гідрохіноном, з домішкою спирту та розчин пероцтової кислоти в розчині оцтової кислоти окремо термостатували і в разі досягнення заданої температури змішували. Цей момент уважали початком реакції.

Вплив спиртів на процес окиснення  $\alpha$ -ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою вивчали на прикладі окиснення  $\alpha$ -етилакролеїну, додаючи різні кількості спиртів. Вивчали вплив природи спирту, його кількості й температури.

За 20 °С метиловий або пропіловий спирти приводять до деякого прискорення реакції. Проте, як бачимо з рис. 1, збільшення алкільного ланцюга в молекулі спирту практично не впливає на швидкість окиснення альдегіду.

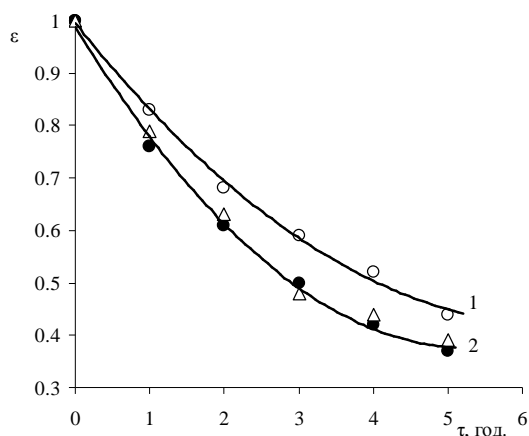


Рис. 1. Кінетичні криві витрати пероцтової кислоти ( $\epsilon$ ) в реакції окиснення  $\alpha$ -етил-акролеїну за наявності спиртів. Температура реакції – 20 °С. 1 – без спирту, 2 $\Delta$  – пропіловий спирт, 2 $\bullet$  – метиловий спирт

Дослідження впливу різних кількостей спирту в разі молярного співвідношення альдегід : спирт = 1:0,5; 1:1; 1:3; 1:5 при 30 °С засвідчило, що за співвідношень 1:0,5 і 1:1 спостерігаємо прискорення витрати пероцтової кислоти, а зі збільшенням кількості спирту (співвідношення 1:3 і 1:5) реакція окиснення сповільнюється (рис. 2), що, очевидно, можна пояснити значним зменшенням концентрації вихідних речовин у реакційній суміші.

Збільшення утворення ненасиченої кислоти не простежено. За співвідношень альдегід : спирт = 1:0,5; 1:1 максимум накопичення ненасиченої кислоти спостерігаємо в разі перетворення реагентів  $\epsilon = 0,59$ :

$$\epsilon = \frac{C_e}{C_{PKo}}$$

де  $C_e$  – концентрація утвореної ненасиченої кислоти, моль/л;  $C_{PKo}$  – початкова концентрація пероцтової кислоти, моль/л;  $\epsilon$  – частка утвореної ненасиченої кислоти.



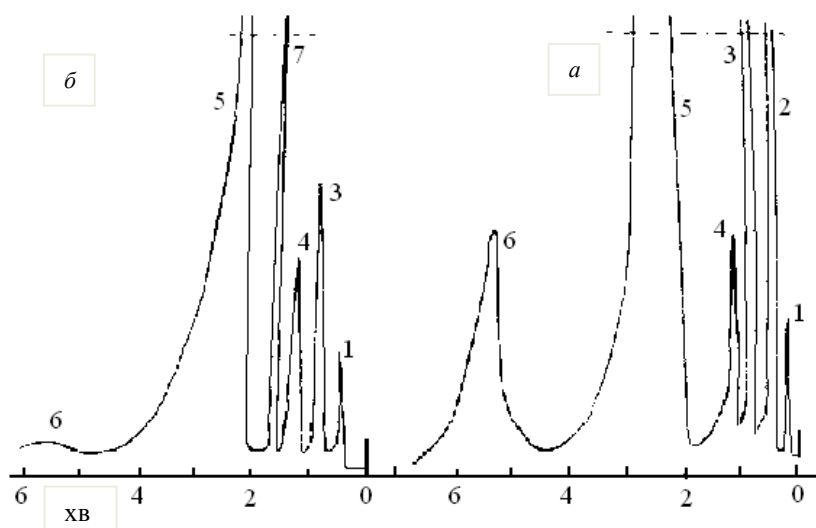
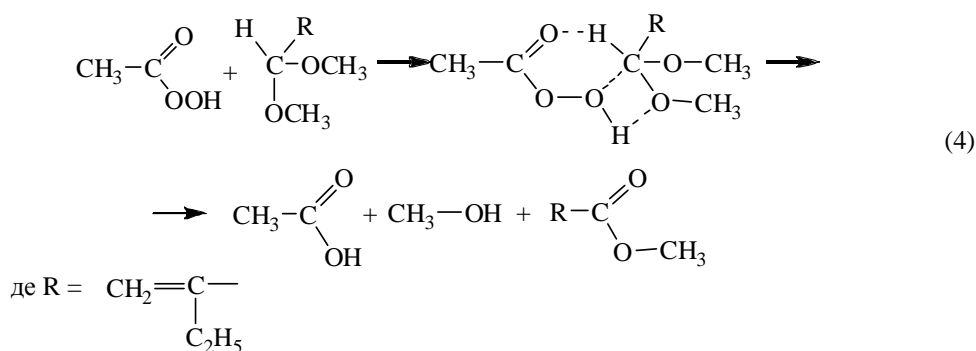


Рис. 3. Хроматограма продуктів окиснення: *а* –  $\alpha$ -етилакролеїну пероцтовою кислотою за наявності метилового спирту; *б* – диметилацеталю  $\alpha$ -етилакролеїну пероцтовою кислотою. 1 – кисень, 2 –  $\alpha$ -етилакролеїн, 3 – метанол, 4 – метилетакрилат, 5 – оцтова кислота, 6 –  $\alpha$ -етилакрилова кислота, 7 – диметилацеталь  $\alpha$ -етилакролеїну.

За допомогою цієї схеми можна пояснити утворення естерів ненасичених кислот у разі окиснення ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою за наявності спиртів. За умов реакції альдегіди утворюють напівацеталі, які за наявності кислоти дають ацеталі, взаємодія яких з перкислотою приводить до утворення  $\alpha$ -ненасиченої кислоти та її естеру за схемою



Ця схема однозначно пояснює, чому утворюється естер ненасиченої кислоти, а не оцтової. Можна було б припустити, що естер утворюється внаслідок реакції естерифікації. Однак витримування штучної суміші, яка складалася з оцтової,  $\alpha$ -етилакрилової кислот і метанолу за аналогічних умов не приводить до утворення естеру, що унеможливує їхнє утворення внаслідок реакції естерифікації.

Для підтвердження цієї схеми синтезовано ацеталі ненасичених альдегідів і проведено їхнє окиснення пероцтовою кислотою. У випадку окиснення диметил-ацеталу  $\alpha$ -етилакролеїну пероцтовою кислотою ідентифіковано такі продукти: оцтова кислота, метилметакрилат, метанол і сліди  $\alpha$ -етилакрилової кислоти (див. рис. 3, б), що повністю відповідає прийнятій схемі.

Отже, результати вивчення впливу спиртів на процес окиснення  $\alpha$ -ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою однозначно підтверджують, що в процесі взаємодії утворюється естер ненасиченої кислоти, а не оцтової. А це є одним з доказів механізму реакції окиснення  $\alpha$ -ненасичених альдегідів пероцтовою кислотою.

1. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975.
2. Рутавичюс А.Й., Мозолис В.В. Синтез ненасыщенных ацеталей / Ин-т химии и хим. технол. Литовской ССР. 1983. 58 с. Деп. в ЛитНИИТИ 27.07.1983, № 1095Лиа-Д83.
3. Федевич М.Д. Исследования процесса окисления  $\alpha$ -ненасыщенных альдегидов. Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Львов, 1978.
4. Маршалок Г.О., Карп'як Н.М., Федевич М.Д., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й. Спосіб одержання  $\alpha$ -алкілакролеїнів // Декларацийний патент України 2003076802 (66553 А) // 17 травня 2004 р.; Бюл. № 5.

#### ABOUT $\alpha$ -UNSATURATED ALDEHYDES AND PERACETIC ACID INTERACTION IN THE PRESENCE OF ALCOHOLS

M. Fedevych

Lviv Polytechnic National University,  
St. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine

The interaction  $\alpha$ -unsaturated aldehydes with peracetic acid in solution of acetic acid in the presence of alcohols has been investigated. Found, that  $\alpha$ -unsaturated acid and its ester are formed by oxidation process, but not acetic ester. The mechanism of products formation have been proposed.

*Key words:*  $\alpha$ -ethylacrolein, methanol, dimethylacetat of  $\alpha$ -ethylacrolein, peracetic acid.

#### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $\alpha$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

М. Федевич

Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

Исследовано взаимодействие  $\alpha$ -ненасыщенных альдегидов с перуксусной кислотой в растворе уксусной кислоты в присутствии спиртов. Установлено, что в процессе окисления образуется  $\alpha$ -ненасыщенная кислота и ее эстер, а не эстер уксусной кислоты. Предложено механизм образования продуктов.

*Ключевые слова:*  $\alpha$ -этилакролеин, метанол, диметилацеталь  $\alpha$ -этилакролеина, перуксусная кислота.

Стаття надійшла до редколегії 03.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011