

ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ ЕТИЛАЛІЛАТУ АЛЮМІНІЮ

*Романюк Г.В., Коваль З.М., Романюк М.М.
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, м. Львів, 79013, Україна
olijnik.lilianna@gmail.com*

Досліджено взаємодію етилакролеїну алкоголяти алюмінію. Одержано етилалілат алюмінію і досліджено закономірності диспропорціонування етилакролеїну в його присутності.

Перспективним одностадійним методом синтезу алкенілових ефірів акрилових кислот є диспропорціонування α -алкілакролеїнів за реакцією Тищенко. Каталізаторами цього перетворення є алкоголяти металів. Кращими з них є алкоголяти алюмінію.

Нами досліджено взаємодію α -етилакролеїну з н-бутилатом, ізобутилатом, втор-бутилатом та трет-бутилатом алюмінію. Встановлено, що при цьому відбувається модифікація каталізатора – поступова заміна бутоксигруп алкоголяту алюмінію етилалілоксигрупами. Модифікований каталізатор здатен каталізувати перетворення – етилакролеїну в етилалілетилакрилат.

Одержано чистий етилалілат алюмінію шляхом взаємодії етилалілового спирту з ізопропілатом алюмінію в бензолі з неперервним видаленням азеотропної суміші ізопропілового спирту з бензолом.

Досліджено взаємодію етилакролеїну з етилалілатом алюмінію. Аналіз реагентів продуктів реакції та реакційних сумішей проводили хімічним, хроматографічним та спектральним методами. Встановлено, що у цьому випадку практично повністю відсутні побічні реакції, і селективність за етилалілетилакрилатом досягає 83-99%.

Встановлено, що у випадку диспропорціонування етилакролеїну в присутності етилалілату алюмінію порядок реакції, визначений по залежності початкових швидкостей витрати альдегіду від початкових концентрацій реагентів по каталізатору рівний 1, по альдегіду – 2. Такий порядок по альдегіду зберігається до глибини перетворення 90%. Це може свідчити про те, що даний процес не є автокаталітичним і не гальмується в помітній мірі продуктами реакції.

Емпіричне рівняння швидкості витрати альдегіду має вигляд:

$$-\frac{d[\text{RCHO}]}{dt} = k[\text{RCHO}]^2[\text{кт}] = k_{\text{ef}}[\text{RCHO}]^2$$

Ефективна константа швидкості реакції (k_{ef}), обчислена за рівнянням другого порядку, зберігає сталість у часі, не залежить від початкових концентрацій альдегіду і лінійно зростає з ростом концентрації каталізатора.

Температурний хід константи швидкості реакції диспропорціонування етилакролеїну в присутності етилалілату алюмінію описується виразом:

$$k_{\text{ef}} = (0,49 \pm 0,05) \exp[-(27,0 \pm 2,7) / RT][\text{кт}], \text{ л}^2 / \text{моль}^2 \cdot \text{с}$$

Шляхом графічного розв'язку рівняння Ейрінга визначені ентальпія $\Delta H^\ddagger = 24,5 \pm 2,5$ кДж/моль, та ентропія активації реакції $\Delta S^\ddagger = -197 \pm 20$ Дж/моль·град.