

нафтохінону // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 298. – С.43–44. 4. Кравців Р.Й., Новіков В.П., Стадник А.М. Хелатні комплекси мікроелементів (метіонати): синтез, біологічна дія, продуктивність худоби і птиці // Сучасні проблеми біології, ветеринарної медицини, зооінженерії та технологій продуктів тваринництва”. – Львів, 1997. – С. 330–333. 5. Новіков В.П., Кравців Р.Й., Колесніков В.Т. та ін. Синтез біологічно активних речовин, як мікроелементних добавок до преміксів комбікормів // Проблеми органічного синтезу: Тез. доп. – Львів, 25 листопада 1994 р. – Львів, 1994. – С. 101.

УДК 547.71.07

З.М. Комаренська, Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, І.Ю. Пиріг
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГІДРОПЕРОКСИДУ НА ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ

© Комаренська З.М., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Пиріг І.Ю., 2001

Досліджено вплив концентрації гідропероксиду на епоксидування етилалілетилакрилату у присутності Mo_2V . Показано, що максимальна швидкість реакції нелінійно залежить від початкової концентрації гідропероксиду.

The influence of hydroperoxide on epoxidation of ethylallylethylacrylate in the presence of Mo_2V is investigated. The inlinear dependency of maximum reaction rate from hydroperoxide concentration has been shown.

Одним з найбільш перспективних методів синтезу оксидів олефінів є окиснення олефінів і їх похідних органічними гідропероксидами. Для проведення епоксидування з високим виходом цільового продукту необхідне знання механізму реакції, що, зокрема, вимагає вивчення впливу різних чинників на цей процес, одним з яких є вплив концентрацій вихідних речовин.

Враховуючи це, в цій роботі досліджено вплив концентрації ГПТБ на швидкість реакції епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності Mo_2V як каталізатора. Вибір ГПТБ як епоксидуючого агента зумовлений як його порівняно високою епоксидуючою здатністю, так і стійкістю до термічного розкладу та можливістю виділення цільового продукту – епоксиду високого ступеня чистоти без додаткових затрат.

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері аргону при температурі 383 К. Як розчинник використовували толуол. За початок реакції брався момент вводу каталізатора в суміш ЕАЕА, ГПТБ та толуолу. В цих умовах в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат (епоксид). Додатковими дослідженнями встановлено, що у відсутності каталізатора реакція епоксидування не проходить і ГПТБ протягом 1 год в умовах реакції практично не витрачається.

ЕАЕА синтезували за реакцією Тіщенко з α -етилакролеїну в присутності ізопропілату алюмінію як каталізатора. Толуол використовували марки “осч”, який додатково сушили металічним натрієм і переганяли. Каталізатор Mo_2V – реактивний препарат марки “ч.” Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 450 К. Витрата газу-носія гелію 3,6 л/год.

Кінетичні криві витрати ГПТБ та нагромадження епоксиду наведені на рис. 1. Видно, що криві мають s-подібний характер, що вказує на збільшення в початковий момент швидкості реакції. Після досягнення максимуму, швидкість витрати гідропероксиду зменшується і описується рівнянням першого порядку до 70% перетворення ГПТБ. Зміна швидкості витрати ГПТБ в часі наведена на рис. 2.

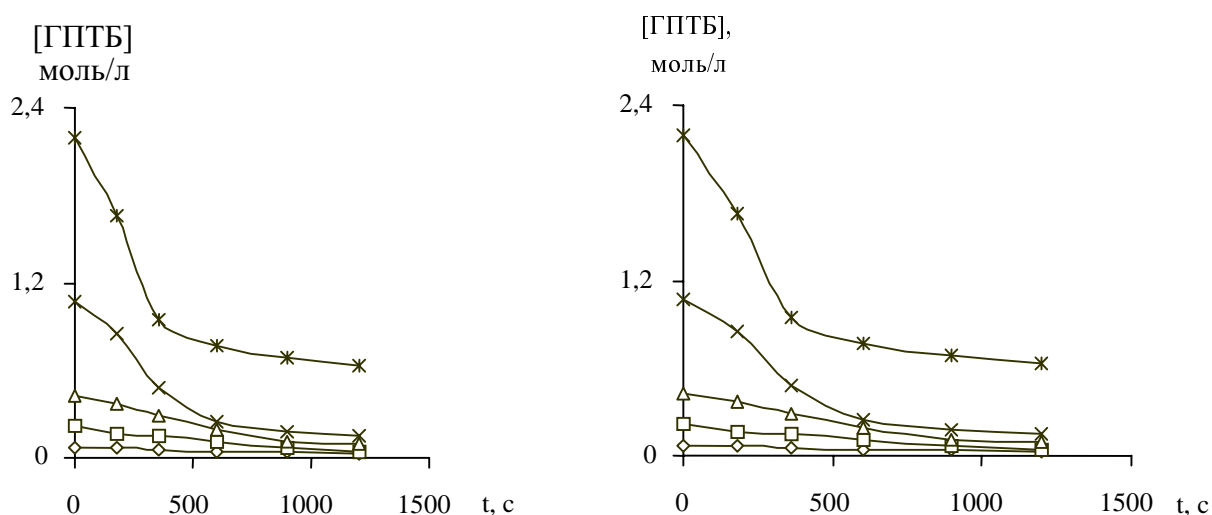


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ та нагромадження епоксиду під час епоксидування ЕАЕА при різних початкових концентраціях ГПТБ (моль/л): \diamond – 0,075; \square – 0,215; Δ – 0,42; x – 1,07; $*$ – 2,2. ($[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{кат}] = 8$ г/л, $T = 383$ К)

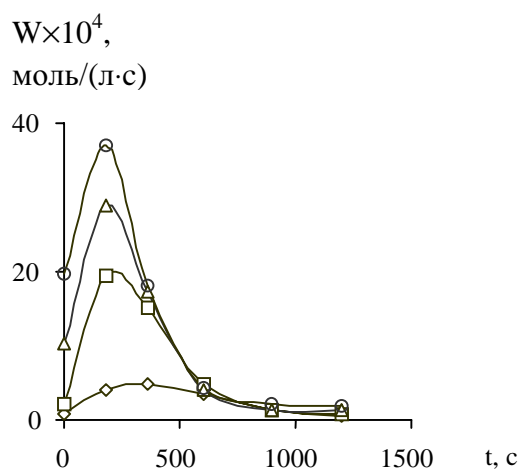


Рис. 2. Зміна швидкості витрати ГПТБ в часі в реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ у присутності Mo_2V при початкових концентраціях ГПТБ (моль/л): \diamond – 0,42; \square – 1,07; Δ – 1,64; o – 2,2. ($[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{кат}] = 8$ г/л, $T = 383$ К)

Слід відмітити, що швидкість витрати ГПТБ під кінець реакції значно сповільнюється. Причиною цього може бути зв'язування каталізатора продуктами реакції в неактивний комплекс. Концентрація ГПТБ, при якій настає значне гальмування реакції, залежить від початкової концентрації гідропероксиду. При збільшенні початкової концентрації ГПТБ збільшується залишкова концентрація ГПТБ і зменшується період від початку реакції до різкого зменшення швидкості витрати ГПТБ, що зумовлено, мабуть, подальшою взаємодією гідропероксиду з епоксидом і утворенням продукту, який сильно інгібує цей процес.

Від початкової концентрації гідропероксиду залежить селективність утворення епоксиду, яка до концентрації ГПТБ приблизно 1,1 моль/л, в розрахунку на прореагований ГПТБ, становить більше ніж 80 %. При початковій концентрації ГПТБ більше ніж 1,1 моль/л селективність починає зменшуватись. Максимальний вихід епоксиду спостерігається при мольному співвідношенні [ЕАЕА]:[ГПТБ], який дорівнює 2:1. Таким чином, селективність утворення епоксиду залежить від мольного співвідношення [ЕАЕА]:[ГПТБ] і є найбільшою у випадку, коли це співвідношення є більшим від 2:1.

Залежність ефективної константи швидкості ($k_{\text{эф}}$), розрахованої за рівнянням першого порядку, і максимальної швидкості реакції при різних початкових концентраціях ГПТБ від початкової концентрації ГПТБ наведена на рис. 3. Видно, що максимальна швидкість процесу нелінійно збільшується при збільшенні початкової концентрації ГПТБ, що вказує на більший від одиниці істинний порядок реакції за ГПТБ при збереженні першого позірнього порядку. Ефективна константа швидкості лінійно зростає до певної величини при збільшенні початкової концентрації ГПТБ згідно з рівнянням:

$$k_{\text{эф}} = a_1 + a_2[\text{ГПТБ}]_0,$$

де a_1 і a_2 – константи.

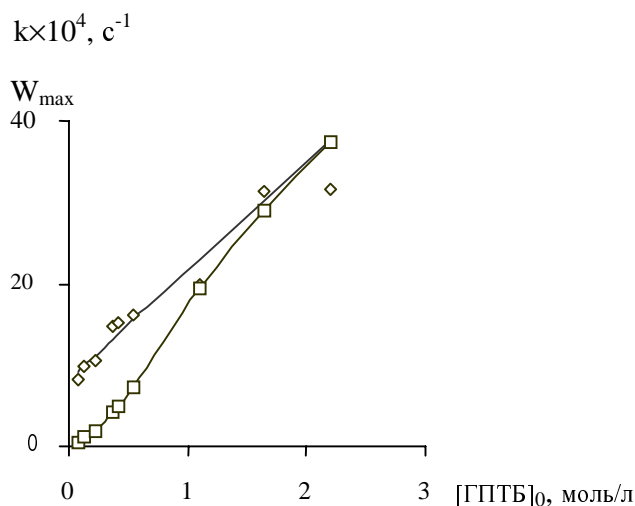


Рис. 3. Залежності константи швидкості (\diamond) і максимальної швидкості (\square) реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ у присутності Mo_2V від початкової концентрації ГПТБ ($[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{кат}] = 8$ г/л, $T = 383$ К)

Це може бути пов'язане з модифікацією частини каталізатора під дією реагентів і, в результаті, збільшенням його активності. В цьому випадку перша складова рівняння (a_1) характеризує, мабуть, реакцію, яка відбувається на немодифікованому каталізаторі, а друга ($a_2[\text{ГПТБ}]_0$) – на модифікованому.

Отже, наведені дані показують, що епоксидування ЕАЕА ГПТБ у присутності Mo_2V має складний характер і містить ряд стадій, зокрема стадію зростання швидкості (можливо пов'язану з модифікацією каталізатора), та стадію епоксидування, що описується псевдо-

першим порядком за ГПТБ. Результатом цього є нелінійне збільшення максимальної швидкості витрати ГПТБ при збільшенні початкової концентрації ГПТБ. Швидкість витрати ГПТБ проходить через максимум, а максимальна швидкість процесу нелінійно залежить від початкової концентрації ГПТБ. Вихід епоксиду, який при цьому утворюється, залежить від мольного співвідношення [ЕАЕА]:[ГПТБ] і є максимальним при 2:1.

УДК 547.381.5

Р.С. Багріновський, М.В. Никипанчук, Б.Я. Гнатюк, Ю.Б. Трач
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛОВОГО ЕФІРУ ЕТИЛАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТРЕТБУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ В ПРИСУТНОСТІ MoSi_2

© Багріновський Р.С., Никипанчук М.В., Гнатюк Б.Я., Трач Ю.Б., 2001

Вивчено кінетичні закономірності епоксидування етилалілетилакрилату третбутилгідропероксидом в присутності каталізатора MoSi_2 . Визначено порядок за ТБГП, каталізатором та за ефіром. Розраховані константи швидкості та енергії активації реакцій.

The kinetic features of epoxidation of ethylallylethylacrylate with tert-butylhydroperoxide in the presence catalyst MoSi_2 have been established. The order of reaction for t-BHP, catalyst and ester have been determined. Rate constants and energy of activation of reaction have been calculated.

Ефективність епоксидування олефінових вуглеводнів в рідкій фазі суттєво залежить від підбору каталізаторів. Дослідження процесів епоксидування на різних каталізаторах дозволить систематизувати підбір каталізаторів для різних реакційних систем та буде корисним при встановленні механізму перебігу реакцій.

При використанні гомогенних каталізаторів виникає ряд труднощів, пов'язаних з виділенням каталізатора з реакційної маси та його подальшою регенерацією. В цьому плані перспективнішими є гетерогенні каталізатори епоксидування.

Активними гетерогенними каталізаторами епоксидування олефінів гідропероксидами є сполуки молібдену [1, 2].

В цій роботі досліджено кінетичні закономірності епоксидування етилалілового ефіру етилакрилової кислоти (ЕАЕА) третбутилгідропероксидом (ТБГП) в присутності як каталізатора MoSi_2 , який за даними робіт [3, 4] є практично нерозчинним в реакційному середовищі.

Каталізатор використовували марки “ч”. ЕАЕА одержували за реакцією Тищенко з α -етилакролеїну в присутності каталізатора – ізопропілату алюмінію. Чистоту продукту перевіряли хроматографічно. ТБГП одержували взаємодією пероксиду водню з третбутиловим спиртом в присутності сірчаної кислоти [5]. Гідропероксид використовували свіжо-перегнаний з чистотою більше ніж 99,5 %. Як розчинник використовували толуол, як мітку – декан. Обидві сполуки використовувались марки ч.д.а., додатково осушені над натрієм та перегнані згідно з методикою [6].