

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].

Аналіз гідропероксиду в системі здійснювався йодометричним методом [7]. Аналіз інших компонентів реакційної суміші здійснювався методом індивідуальних еталонних речовин на хроматорграфі марки “Цвет-100” з детектором теплопровідності. Для розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку розміром 2×4 мм, заповнену 15 % апіезона L на хроматоні N-AW. Температура колонки 453 К.

Епоксидування проводили в атмосфері аргону в термостатованому скляному реакторі, обладнаному зворотним холодильником і магнітною мішалкою. За початок досліду приймали час введення в реактор каталізатора.

Попередні дослідження встановили, що реакція перебігає в кінетичній області.

На рис. 1 і 2 наведено кінетичні криві витрати ТБГП в часі при різних кількостях каталізатора, та залежність початкової швидкості витрати ТБГП від початкової кількості гідропероксиду.

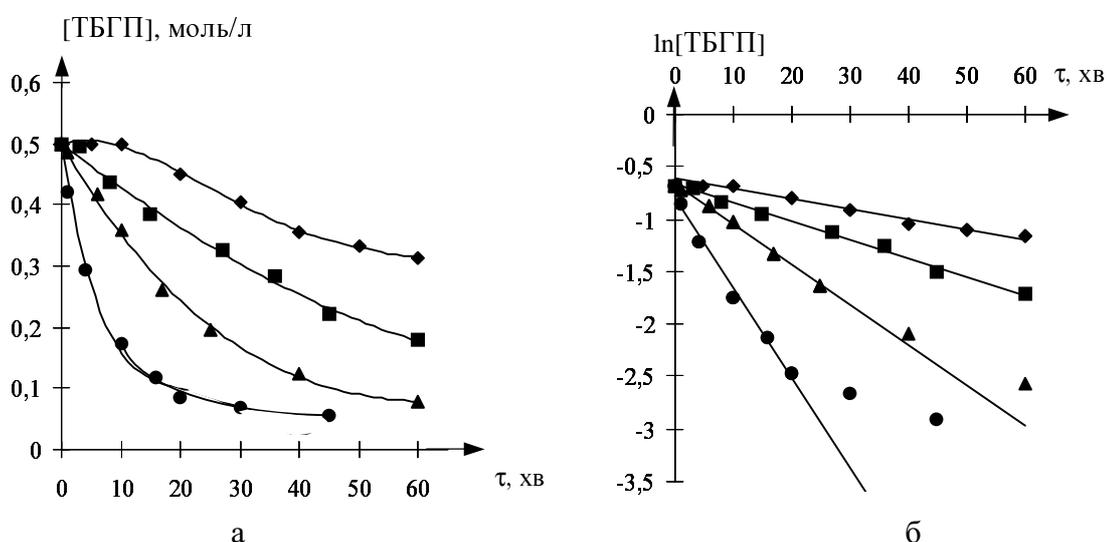


Рис. 1. Залежність концентрації ТБГП (а) і логарифмічна залежність концентрації ТБГП (б) від часу при різних кількостях каталізатора: \blacklozenge – без. кат.; \blacksquare – 2 г/л; \blacktriangle – 8 г/л; \bullet – 40 г/л. $T=393$ К; $[ef]_0=2,2$ моль/л

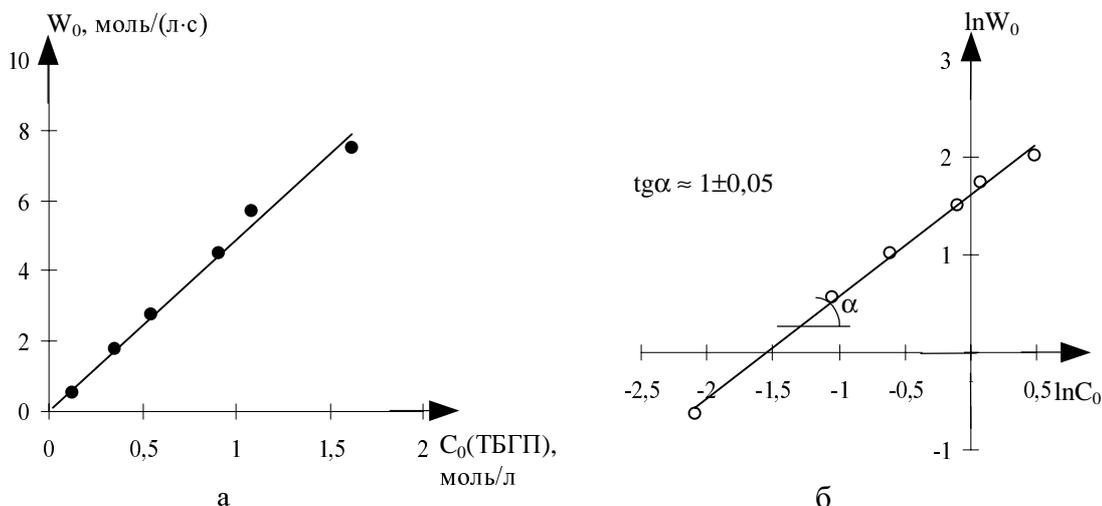


Рис. 2. Залежність початкової швидкості від початкової концентрації третбутилгідропероксиду (а) та їх логарифмічна залежність (б). $T = 388$ К; $[ef]_0=3,3$ моль/л; $[кат] = 10$ г/л

Як видно з наведених результатів (рис. 1, *a*), швидкість витрати ТБГП зростає із збільшенням кількості катализатора. До конверсії ТБГП 60 % витрата гідропероксиду задовільно описується рівнянням першого порядку (рис. 1, *б*). При вищій конверсії гідропероксиду константа швидкості, визначена за рівнянням першого порядку, зменшується, можливо через вплив продуктів реакції на епоксидування чи дезактивацію катализатора. Початкова швидкість витрати гідропероксиду лінійно зростає із збільшенням його початкової концентрації (рис. 2, *a*), а це є свідченням того, що істинний порядок за гідропероксидом в даній реакції є перший.

Підтвердженням того, що витрата третбутилгідропероксиду описується рівнянням першого порядку, є логарифмічна залежність початкової швидкості реакції від початкової концентрації ТБГП (рис. 2, *б*), яка має лінійний характер і тангенс кута нахилу якої дорівнює одиниці. Значення ефективної константи швидкості, визначене за рівнянням першого порядку до конверсії ТБГП 60 %, є незалежне від початкової концентрації гідропероксиду в межах допустимої похибки (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність ефективної константи швидкості витрати ТБГП від його початкової концентрації. $T = 388 \text{ K}$; $[EAEA]_0 = 3,3 \text{ моль/л}$; $[кат] = 10 \text{ г/л}$

$C_0(\text{ТБГП}), \text{ моль/л}$	0,12	0,35	0,54	0,91	1,10	1,62
$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	5,18	5,38	5,46	5,22	5,72	4,93
$\Delta k \times 10^4$	$\pm 0,14$	$\pm 0,06$	$\pm 0,14$	$\pm 0,10$	$\pm 0,40$	$\pm 0,39$

Слід звернути увагу на те, що при високих температурах (393 К) спостерігається досить відчутна витрата ТБГП без катализатора і індукційний період, в той час як при температурах нижче ніж 383 К витрата ТБГП без катализатора практично не спостерігається. З цього витікає, що з підвищенням температури зростає частка індукованої некаталітичної витрати гідропероксиду.

Лінійні залежності константи швидкості, розрахованої за рівнянням 1-го порядку (рис. 3, *a*), і початкової швидкості витрати ТБГП (рис. 3, *б*) від кількості катализатора свідчать, що за катализатором дана реакція має перший порядок. При цьому існує критична кількість катализатора при якій швидкість витрати ТБГП практично уже не змінюється. Значення критичної кількості катализатора залежить від температури реакції і при 373 К лежить в межах 10–16 г/л, при 383 К – 20–23 г/л, але при 393 К навіть при кількості катализатора 40 г/л ще спостерігається лінійна залежність початкової швидкості та константи швидкості реакції від кількості катализатора.

Оскільки швидкість реакції не залежить від концентрації ефіру (табл. 2), то рівняння швидкості реакції на початкових стадіях процесу епоксидування можна записати як для двох паралельних реакцій:

$$W = k_n[\text{ТБГП}] + k_k[\text{ТБГП}][\text{кат}], \quad (1)$$

де k_n і k_k – відповідно константи швидкості некаталітичного і каталітичного перетворення третбутилгідропероксиду.

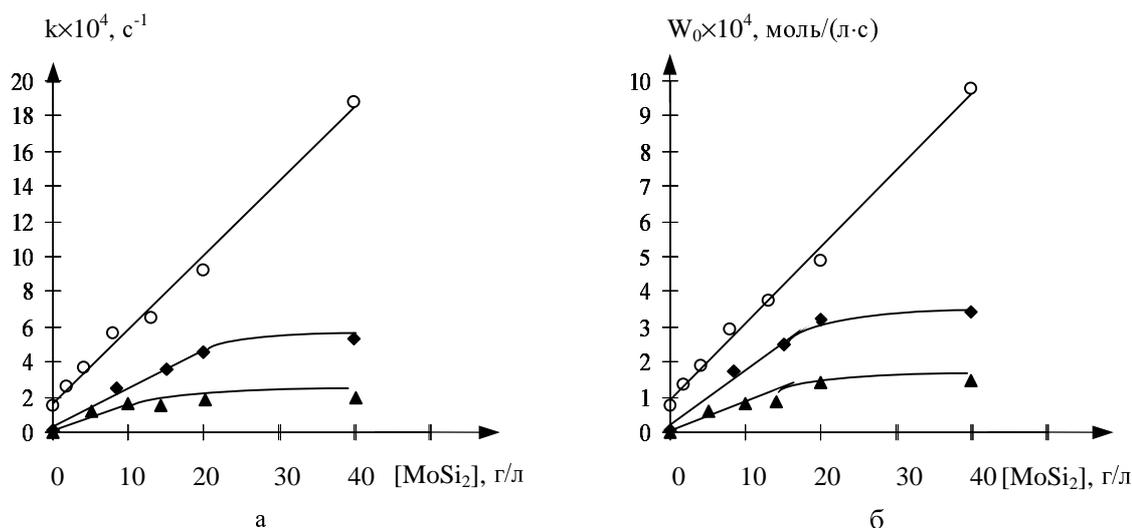


Рис. 3. Залежність початкової швидкості (а) та ефективної константи швидкості (б) від кількості каталізатора при різних температурах:
 ○ – 393 К; ◆ – 383 К; ▲ – 373 К. $[ТБГП]_0 = 0,5$ моль/л; $[ЕАЕА]_0 = 2,2$ моль/л

Таблиця 2

Зміна константи швидкості та початкової швидкості витрати ТБГП залежно від початкової концентрації ЕАЕА. $T = 383$ К; $[ТБГП]_0 = 0,53$ моль/л; $[MoSi_2] = 10$ г/л

$[ЕАЕА]_0$, моль/л	1,07	1,63	2,18	3,27	4,36
$k_{эф} \times 10^4$, c^{-1}	3,29	3,44	2,93	3,12	3,78
$\Delta k \times 10^4$	$\pm 0,02$	$\pm 0,13$	$\pm 0,38$	$\pm 0,19$	0,47
$W_0 \times 10^4$, моль/(л·с)	2,02	2,05	1,75	1,83	2,03
$\Delta W_0 \times 10^4$	$\pm 0,08$	$\pm 0,11$	$\pm 0,19$	$\pm 0,11$	$\pm 0,09$

Відповідно ефективна константа швидкості:

$$k_{эф} = k_n + k_k[\text{кат}]. \quad (2)$$

Розраховані значення каталітичної та некаталітичної констант швидкості витрати третбутилгідропероксиду наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Залежність констант швидкості некаталітичного та каталітичного перетворення ТБГП від температури. $[ТБГП]_0 = 0,5$ моль/л; $[ЕАЕА]_0 = 2,2$ моль/л

T, К	$k_n \cdot 10^4$, c^{-1}	$k_k \cdot 10^4$, л/(г·с)
393	1,71	0,41
383	0,02	0,24
373	–	0,14

Енергії активації, розраховані за залежностями ефективних та каталітичних констант швидкості витрати третбутилгідропероксиду від температури відповідно мають значення:

$$E_{эф} = (93,7 \pm 3,9)10^3, \text{ Дж/моль}; E_k = (65,4 \pm 3,1)10^3, \text{ Дж/моль}.$$

Зважаючи на одержані значення енергії активації, з підвищенням температури слід очікувати зменшення селективності утворення епоксиду внаслідок збільшення частки некаталітичного, а отже, і неселективного перетворення третбутилгідропероксиду.

Дійсно, якщо при 393 К селективність перетворення ТБГП в епоксид при кількості каталізатора 8 г/л становить 67 моль. %, то при 383 К, з такою ж кількістю каталізатора близька до 99 моль. %.

1. Jorgensen K.A. *Transition metal-catalyzed epoxidations* // *Chemical reviews*. – 1989. – Vol. 89. – № 63. – P. 43. 2. Багріновський Р.С., Никипанчук М.В., Трач Ю.Б. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 395. – С. 36–38. 3. Пат. Англії 1339170. Bell C.S., Wulf H.P. *A process for epoxidizing olefins with hydroperoxides for producing oxirane compounds*. – Оубл. 1974. 4. Пат. Франції 2099876. *Maatschapij N.V. Procède pour epoxider der olefins avec des hydroperoxyde adin de former der derives d’oxirane*. – Оубл. 1972. 5. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205. 6. *Органикум. Практикум по органической химии II / Пер. с нем.* – М., 1979. – 448 с. 7. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. – М., 1978. – 308 с.

УДК 547.381.5:547.26'13:542.953.1

Г.В. Романюк

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕТИЛАЛІЛАТУ АЛЮМІНІЮ В РЕАКЦІЙНИХ СУМІШАХ ПРИ СИНТЕЗІ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ

© Романюк Г.В., 2001

Описано метод визначення концентрації етилалілату алюмінію.

The method of the determination of the concentration of aluminium ethylallyloxiide is described.

Одним з перспективних методів синтезу алкенилакрилатів є реакція Тищенко α -алкілакролеїнів. Перевагою цього методу є доступність і дешевизна реагентів та одностадійність синтезу. Каталізаторами такого перетворення є алкоголяти металів. Кращими каталізаторами для одержання етилалілового ефіру етилакрилової кислоти з етилакролеїну виявились алкоголяти алюмінію.

Нами вивчено взаємодію етилакролеїну з ізопропілатом, бутилатами та етилалілатом алюмінію. Аналіз реакційних сумішей та реагентів проводили хімічним, хроматографічним та ІЧ-спектральним методами, хроматографічний аналіз на хроматографі “ЛХМ – 72” з детектором катарометром; нерухома фаза – 7 % апіезону L на Хроматоні N-AW, газ – носій – водень, витрата газу-носія – 2 л/год, довжина колонок – 3 м, діаметр 4 мм, температура колонок 413 К. Основними компонентами реакційної суміші, ідентифікованими хроматографічно, є етилакролеїн, етилалілетилакрилат, етилаліловий спирт. Природа інших продуктів диспропорціонування етилакролеїну залежить від будови алкоксигрупи алкоголяту, наприклад, при каталізі ізопропілатом алюмінію додатково ідентифіковано ацетон, н-бутил-