

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127:547.462.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
 МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Г. В. БАДАСЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН, Г. Л. КАМАЛОВ
 и Ю. А. ТРЕГЕР

Ереванский завод химических реактивов
 Одесский государственный университет

Поступило 26 XI 1979

Изучена кинетика эпексидирования малеиновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия в интервале 45—75°. Показано, что начальные скорости реакции имеют первый порядок по каждому из компонентов, а параметры активации остаются практически постоянными, независимо от концентрации перекиси водорода и катализатора. Сделано предположение о возможном механизме реакции.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Применяемый в настоящее время промышленный способ получения синтетической винной кислоты (СВК) заключается во взаимодействии водного раствора малеинового ангидрида с 30% перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия [1].

Растущая с каждым годом потребность различных отраслей народного хозяйства в СВК поставила нас перед необходимостью более глубокого изучения процесса взаимодействия малеиновой кислоты с перекисью водорода с целью найти оптимальные условия проведения реакции, позволяющие в значительной степени увеличить производительность существующих установок.

В этой связи для получения количественной информации о влиянии различных факторов на скорость процесса и глубину превращения исходных соединений мы изучили кинетику реакции между малеиновой кислотой (МК) и перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия.

В проведенных нами экспериментах концентрации реагентов и катализатора, а также температурные условия подбирались такими, чтобы полученные результаты могли быть четко воспроизведены в производственных условиях.

Экспериментальная часть

Использованные в работе малеиновый ангидрид, 30% перекись водорода и двухводный вольфрамат натрия были продажными реактивами квалификации «ч.». Кинетические измерения проводились в помещенной в водяной термостат колбе емкостью 500 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Температура реакции поддерживалась с точностью до $\pm 0,2^\circ$.

98 г (1 моль) малеинового ангидрида растворяли в 200 мл воды при температуре эксперимента, прибавляли катализатор (0,4—0,8% от веса малеинового ангидрида), после 30-минутной выдержки добавляли отмеренное количество 30% перекиси водорода и с этого момента начинали отсчет времени.

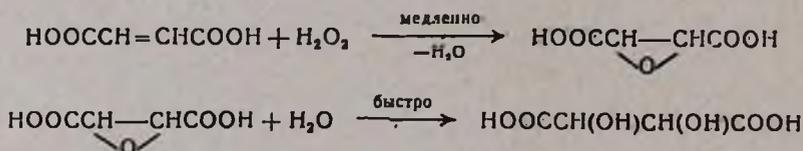
Первую пробу отбирали через час, а последующие—в зависимости от скорости реакции—каждый час, либо два часа.

Содержание малеиновой кислоты в отобранных пробах определяли бромометрически аналогично [2]. Каждый опыт повторяли трижды и полученные величины констант скорости усредняли.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что МК первоначально превращается в эпоксиантарную кислоту, которая выделяется из реакционной массы при охлаждении до $10-15^\circ$. Однако при 85° она полностью может гидролизоваться до СВК в течение часа.

Таким образом, можно считать, что лимитирующей стадией процесса получения СВК из малеинового ангидрида является эпоксицирование МК перекисью водорода.



В связи с частичным термическим и каталитическим разложением перекиси водорода в рассмотренном интервале температур реакция проводилась при некотором избытке перекиси водорода (1,1—1,5 моля на моль малеинового ангидрида). Предварительными опытами было показано, что образования СВК в отсутствие катализатора не происходит.

Приведенные ниже результаты эксперимента позволяют нам сделать предположение, что скорость эпоксицирования МК перекисью водорода больше скорости распада последней. По крайней мере, температурные зависимости обоих конкурирующих процессов приблизительно одинаковы в условиях нашего эксперимента.

Типичные кинетические кривые конверсии МК в зависимости от концентрации перекиси водорода и катализатора представлены на рис. 1,

из которого следует, что оба параметра оказывают существенное влияние на скорость процесса и глубину превращения МК (α).

Скорости реакции имеют первый порядок по каждому компоненту—МК, H_2O_2 и катализатору.

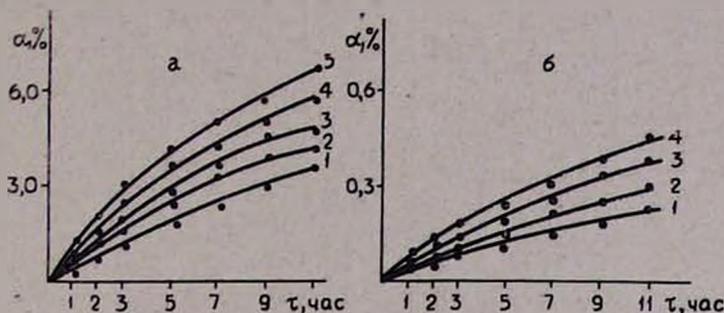


Рис. 1. Кинетика эпокси́рования маленной кислоты перекисью водорода при 65°. а — $[H_2O_2]=3,26$; 1—5 $[Na_2WO_4] \cdot 10^3$, 1,3; 1,7; 2; 2,3; 2,6, соответственно. б — $[Na_2WO_4] \cdot 10^3=2,0$; 1—4 $[H_2O_2]=3,00$; 3,11; 3,26; 3,59, соответственно.

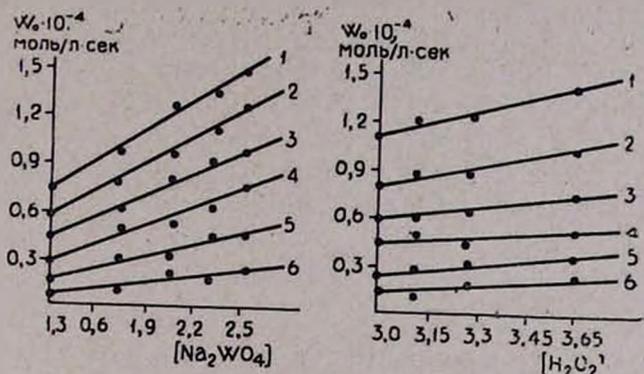


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей эпокси́рования маленной кислоты от концентрации перекиси водорода (б) и вольфрамата натрия (а). 1, 2 — $[Na_2WO_4] \cdot 10^3=2,6$ и 1, 3 (а), $[H_2O_2]=3,59$ и 3,00 (б), соответственно, при 75°, 3, 4 — то же при 65°, 5, 6 — то же при 45°.

Как видно из рис. 2 и таблицы, наблюдается линейная зависимость начальных скоростей реакции (определяли графически по наклону касательных и кинетическим кривым конверсии МК) от концентрации МК, перекиси водорода и катализатора. Таким образом, в рассмотренных условиях реакция эпокси́рования МК перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия имеет первый порядок по каждому из компонентов.

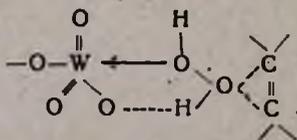
Интересно отметить, что энтальпия активации изучаемой реакции близка по своей величине к аналогичным параметрам реакции эпокси́рования алкенов и их производных надкислотами в отсутствие катализаторов [3, 4] и гидроперекисями в присутствии ванадиевого [5] и молибденового [6] катализаторов.

Константы скорости и параметры активации реакции эпексидирования
маленновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия

[H ₂ O ₂]	[Na ₂ WO ₄] · 10 ³	K ₀ · 10 ³ , сек ⁻¹			ΔH [‡] , ккал/моль	ΔS [‡] , э.е	ΔC [‡] , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,2	0,72	2,41	3,98	11,8 ± 1,4	46,0 ± 3,3	27,2
3,59	1,7	0,91	3,15	5,01	11,61 ± 1,5	43,7 ± 1,5	26,2
3,59	2,0	1,10	3,76	6,03	11,99 ± 1	45,6 ± 2	26,7
3,59	2,3	1,32	4,40	7,16	11,61 ± 0,9	45,0 ± 1	26,6
3,59	2,6	1,51	5,01	8,18	11,6 ± 0,7	44,7 ± 1	26,5
3,26	1,3	0,62	2,13	3,42	11,61 ± 0,9	44,43 ± 1,3	26,3
3,26	1,7	0,79	2,66	4,30	11,67 ± 0,6	44,2 ± 0,7	26,4
3,26	2,0	0,95	3,18	5,20	11,43 ± 0,6	44,6 ± 1,6	26,3
3,26	2,3	1,14	3,81	6,23	11,54 ± 0,7	45,5 ± 1,3	26,8
3,26	2,6	1,30	4,34	7,11	11,46 ± 0,9	45,7 ± 1,5	26,6
3,11	1,3	0,57	1,93	3,10	11,7 ± 0,5	45,5 ± 0,6	26,9
3,11	1,7	0,73	2,42	3,98	11,5 ± 0,6	45,3 ± 1,1	26,7
3,11	2,0	0,88	2,92	4,81	11,61 ± 0,5	45,2 ± 1	26,5
3,11	2,3	1,05	3,50	5,73	11,3 ± 0,3	45,2 ± 1	26,5
3,11	2,6	1,20	4,01	6,56	11,6 ± 0,4	44,3 ± 1,2	26,4
3,00	1,3	0,54	1,72	2,93	11,63 ± 0,7	45,1 ± 2,5	26,7
3,00	1,7	0,67	2,14	3,68	11,7 ± 0,3	44,9 ± 0,5	26,7
3,00	2,0	0,81	2,70	4,42	11,65 ± 0,7	44,6 ± 0,8	26,5
3,00	2,3	0,96	3,22	5,30	11,78 ± 0,5	45,3 ± 1,5	26,9
3,00	2,6	1,10	3,68	6,02	11,3 ± 0,6	44,6 ± 0,4	26,2

Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от концентрации перекиси водорода и катализатора параметры активации реакции эпексидирования МК остаются (в пределах ошибки эксперимента) практически неизменными.

На основании указанной выше близости величин энтальпий активации реакций эпексидирования непредельных соединений различными реагентами можно предположить, что в случае катализа реакции эпексидирования непредельных соединений переходными металлами в переходном состоянии (ПС) реализуется ситуация, близкая к таковой при эпексидировании надкислотами [3]. Например, для рассмотренного нами случая одной из моделей ПС может быть следующая:



Циклический характер ПС, стабилизированного водородной связью и представляющего собой своеобразный «тримолекулярный пакет», хо-

рошо согласуется с величиной ΔS^\ddagger и характером изменения величин W_0 и K_0 от концентрации реагентов.

Альтернативный механизм эпоксидирования МК надмалеиновой кислотой [7] в рассмотренных условиях вряд ли вероятен, т. к. концентрация перекиси водорода незначительна ($< 15\%$) для образования надмалеиновой кислоты. К тому же, как уже указывалось выше, образования СВК в отсутствие катализатора не наблюдается.

Если высказанные в настоящей работе предположения о механизме эпоксидирования МК перекисью водорода верны, то, очевидно, аналогичные кинетические закономерности должны наблюдаться и для других вольфраматов, независимо от характера катюна. Обсуждению этого вопроса и будет посвящена наша следующая публикация.

ԶՐԱՄՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄԱԼԵԻՆԱԲՔՎԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

2. Վ. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ և Յու. Ա. ՏՐԵԳԵՐ

Ուսումնասիրված է մալեինաթթվի էպօքսիդացման ռեակցիան ջրածնի պերօքսիդով, նատրիումի վոլֆրամատի մասնակցությամբ, 45—75°-ը շերմաստիճանային ինտերվալում:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիաների սկզբնական արագությունները առաջին կարգի են ըստ յուրաքանչյուր կոմպոնենտի, իսկ ակտիվացման պարամետրերը գործնականորեն մնում են հաստատուն, անկախ ջրածնի պերօքսիդի և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից:

Արված է ենթադրություն ռեակցիայի հնարավոր մեխանիզմի մասին:

THE KINETIC CHARACTERISTICS OF THE EPOXIDATION REACTION OF MALEIC ACID WITH HYDROGEN PEROXIDE

G. V. BADASSIAN, S. M. GABRIELIAN, G. L. KAMALOV
and Yu. A. TREGER

The kinetics of the epoxidation reaction of maleic acid with hydrogen peroxide in the presence of sodium tungstate has been investigated in the range of 45—75°C. It has been shown that the initial reaction rates are of the first order with regard to each component while the activation parameters remain practically constant irrespective of the hydrogen peroxide and catalysts concentrations. A possible reaction mechanism has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Гринберг, С. М. Габриелян, М. К. Мардоян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 322043, 1969, Бюлл. изобр. № 35, 176 (1975).
2. Н. Ф. Будяк, Э. М. Демидова, ЖАХ, 25, 1426 (1970).
3. Т. Е. Abracham, R. F. Venanati, Aiche Journal, № 4, 18 (1972).
4. Н. П. Булацкий, И. В. Головец, Вопросы стереохимия, № 6, 101 (1977).
5. E. S. Could, R. R. Hlatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
6. М. Н. Фарберов, Т. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, Нефтехимия, 10, 218 (1970).
7. В. Г. Дрюк, М. С. Малиновский, А. Ф. Курочкин, ЖОрХ, 6, 2361 (1970).