

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Greenfield Stanley A., Seidel Michael C., Von Meyer William C. — С. А., 1970, v. 72, p. 1 0713g.
2. Tokuhashi, Rudt, Fujikawa, Konachi, Yokamichi Isao — Japan Kokai 77.15.825. — С. А., 1977, v. 67, p. 34403v.
3. Крафтс А. — Химия и природа действия гербицидов. М., ИЛ, 1963, с. 141.
4. Ries S. K., Grigsby B. H., Gaudson H. — Weeds, 1959. № 7, p. 4.9.
5. Пат. 1172684 (1964), ФРГ/Schulz H., Schwarze W. — С. А., 1964, v. 61, P. 10092.
6. Пат. 166617 ('96'), СССР/Knuesll E. — С. А., 1964, v. 61, p. 11837.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 410—412 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.361.3.66.097.3

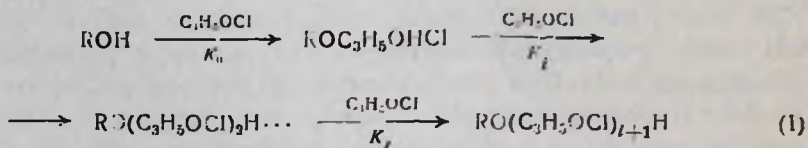
КИНЕТИКА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ЭФИРАТОМ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

М. М. СТЕПАНЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, А. К. ГУСЬКОВ, А. А. ЕГОРЕНКОВ,
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, Ю. Г. РУМЯНЦЕВА и Г. О. ТОРОСЯН

Ереванский завод химических реактивов
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 30 XII 1988

Эфират трехфтористого бора является одним из наиболее активных катализаторов оксиалкилирования спиртов.



Другим важным преимуществом данного катализатора является максимальное различие в константах скоростей первой и последующих стадий реакции (1), что позволяет получить наиболее селективно продукты присоединения одной молекулы эпихлоргидрина [1]. В данной работе исследованы кинетика и состав продуктов реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом при катализе эфиратом трехфтористого бора.

Аллиловый спирт осушен и очищен по стандартной методике [2]. Эпихлоргидрин перегнан под вакуумом и осушен. Эфират трехфтористого бора квалификации «ч.» использован без дополнительной очистки. Продукты взаимодействия аллилового спирта с эпихлоргидрином выделяли из реакционной смеси вакуумной ректификацией.

Кинетику реакции исследовали в стеклянном реакторе объемом 100 см³, снабженном магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, при 5 ÷ 20-кратном молярном избытке аллилового

спирта. За скоростью реакции следили по изменению концентрации эпихлоргидрина, определяемой по методике [3].

Для изучения состава продуктов реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах объемом 5 см³ при 50° до полного реагирования эпихлоргидрина (~ 10 ч). Содержание спирта и продуктов его оксиалкилирования определяли методом газо-жидкостной хроматографии. Использовали хроматограф «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Колонку длиной 3000 мм и диаметром 3 мм заполняли инертном—супер с 5% FFAP. Газ-носитель—азот, точность определения концентраций спиртов 5% (отн.).

В таблице приведены значения констант скорости реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом, катализируемой эфиром трехфтористого бора при различных концентрациях эпихлоргидрина (концентрация катализатора $C_{кт} = 0,012$ моль/л, температура 40°), эфира трехфтористого бора (концентрация эпихлоргидрина $C_{эхг} = 0,5$ моль/л, температура 40°) и температурах ($C_{эхг} = 0,5$, $C_{кт} = 0,012$ моль/л).

Таблица

$C_{эхг},$ моль/л	$K^a \cdot 10^3,$ с ⁻¹	$C_{кт},$ моль/л	$K^a \cdot 10^3,$ с ⁻¹	Темпера- тура, °С	$K^b \cdot 10^2,$ л/моль·с
0,5	13,4	0,003	3,48	40	1,10
1,0	13,2	0,006	6,11	50	2,43
1,5	13,6	0,012	13,40	60	5,39
2,0	13,2				

K^a — эффективная константа скорости, K^b — истинная константа скорости.

По результатам кинетических исследований реакция первого порядка по эпихлоргидрину и катализатору. Логарифм предэкспоненциального множителя равен $21,9 \pm 0,5$, а энергия активации реакции составляет 69 ± 1 кДж/моль.

Проведенное исследование показало, что кинетика реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином при катализе эфиром трехфтористого бора полностью согласуется с закономерностями, полученными при оксигетилировании алифатических спиртов [1].

Состав продуктов последовательно-параллельных реакций оксиалкилирования аллилового спирта по реакции (1) определяется соотношением констант скоростей последовательных стадий (K_i/K_0) и числом присоединенных молей эпихлоргидрина на 1 моль исходного спирта (степенью оксиалкилирования m/p_{00}). Результаты анализов реакционной массы взаимодействия аллилового спирта с эпихлоргидрином приведены на рисунке в виде зависимостей мольных долей непрореагировавшего аллилового спирта (p_0/p_{00}) и аллилового эфира монохлоргидрина глицерина (p_1/p_{00}) от степени оксиалкилирования.

Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей мольных долей продуктов оксиалкилирования от степени оксиалкилирования позволяет подобрать численные значения соотношения констант K_i/K_0 , называемых коэффициентами распределения S_i . Подбор с помощью «ЭВМ СМ-4» значений S_i путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных n_i от экспериментальных [4] показал, что начиная со второй, константы скоростей последовательных стадий равны ($K_1=K_2=\dots$), а K_1/K_0 составило $0,136 \pm 0,003$.

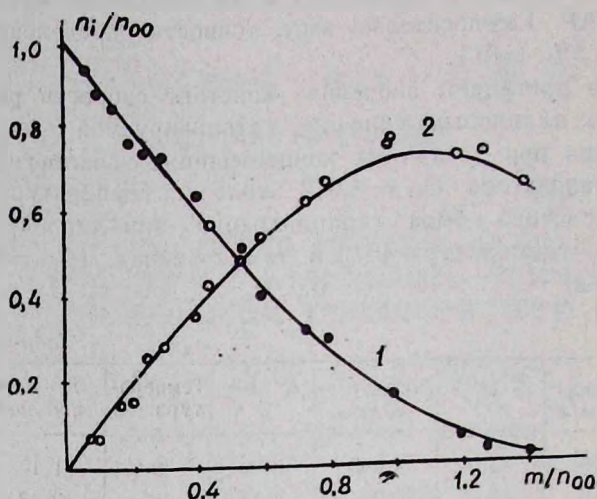


Рис. Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) зависимости мольных долей: 1 — непрореагировавшего аллилового спирта ($i=0$), 2 — аллилового эфира монохлоргидрина глицерина ($i=1$) от степени оксиалкилирования (m/n_{00}) при катализе эфиром трех тористого бора.

Данные исследования состава продуктов реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином позволяют выбрать наиболее оптимальные условия синтеза аллилового эфира монохлоргидрина глицерина, являющегося многотоннажным продуктом тонкого органического синтеза, что составляют: соотношение эпихлоргидрин:аллиловый спирт = 0,2, температура 40° и концентрация катализатора 0,012 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Швец В. Ф., Крылов Л. П., Макаров М. Г. — Каталитическая активность эфира трехфтористого бора в реакции окисл. этилена со спиртами. Ярославль, 1982, вып. 17, с. 25.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Гупе Э. — Органические растворители. Физические свойства и методы чистки. М., ИЛ, 1958, с. 325.
3. Сиггиа С., Хана Дж. Г. — Количественный органический анализ по функциональным группам. М., Химия, 1983, с. 240.
4. Швец В. Ф., Зуев А. П., Сайко Н. В. — Хим. промышленность, 1976. № 3. с. 582.