

медляет реакцию. Электронодонорное влияние заместителя R нивелируется, однако, для радикалов, содержащих большее число атомов углерода. В то же время неразветвленный алкильный радикал R находится достаточно далеко от реакционного центра — группы —COCl— и отде-

лен от него группой $-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\diagdown}{\parallel}{\text{C}}}$, чтобы оказывать мешающее стерическое влияние. Возможно, что повышение энергии активации при переходе от α -бутилакрилилхлорида к α -амилакрилилхлориду связано с затруднениями, создаваемыми заместителем C_5H_{11} при осуществлении первой стадии — комплексообразования.

Положительное значение константы реакции ρ свидетельствует об увеличении электронной плотности на реакционном центре при образовании переходного состояния. Значение ρ для рассматриваемой реакции близко к 2 и с увеличением температуры постепенно уменьшается.

В соответствии с подчинением реакции уравнению Тафта между величинами ρ и $1/T$ (рис. 2) наблюдается линейная зависимость [6]. Между величинами энтальпий и энтропий с достаточной точностью наблюдается компенсационный эффект (рис. 3), как это отмечено и для случая алкоголиза ненасыщенных хлорангидридов аллиловым спиртом в среде толуола [5]. Изокинетическая температура, определенная по наклону прямой энтальпий — энтропий, равна 400 К, что выше температуры эксперимента. Однако приводимые значения энтальпий и энтропий относятся к суммарному процессу превращения. В действительности же реакция алкоголиза хлорангидридов идет через стадию образования донорно-акцепторного комплекса [1—3], и определенные в настоящей работе значения констант скорости и термодинамических параметров активированного состояния являются сложными величинами, включающими в себя характеристики равновесной термодинамической стадии образования комплекса, а также кинетической стадии его превращения в продукты реакции. Их разделение на составляющие возможно путем применения уравнения Михаелиса — Ментена [2, 7].

1. *Minato Hiroshi*. The solvolysis of acid chlorides. A presentation of the problem and a proposal for the mechanism.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1964, 37, N 3, p. 316—323.
2. *Макитра Р. Г., Циканчук Я. М., Туркевич О. Е.* Взаимодействие бензоилхлорида со спиртами.— *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1976, № 5, с. 436—438.
3. *Шахпаронов М. И.* Теория констант скоростей реакции и неравновесная термодинамика.— В кн.: *Современные проблемы физической химии*.— М.: Химия, 1980, с. 3—74.
4. *Маршалок Г. А., Ятчишин И. И., Толочко Д. К.* Синтез эфиров α -алкилакриловых кислот.— *Журн. орган. химии*, 1981, 17, № 4, с. 694—700.
5. *Туркевич О. Е., Макитра Р. Г.* Алкоголиз хлорангидридов α -этиленовых кислот. 1. Взаимодействие α -этиленовых хлорангидридов с аллиловым спиртом.— *Реакц. способность орган. соедин.*, 1973, 10, № 3, с. 737—747.
6. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических соединений.— М.: Мир, 1977.— 101 с.
7. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии.— М.: Мир, 1972.— 109 с.

Институт геологии
и геохимии горючих ископаемых АН УССР
Львовский политехнический институт

Поступила
25 января 1982 г.

УДК [542.943.6:547.313.3]:547.293—39

КИНЕТИКА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

И. М. Ромانيук, О. М. Яворская, Л. Л. Кочубей, А. В. Мисяйло,
Е. А. Тульчинская, О. Я. Гузечак

Одним из методов получения ценного химического сырья — окиси пропилена является получение его путем окисления пропилена надпропионовой кислотой. В последнее время этот способ считается одним из

наиболее прогрессивных и экономичных [1]. При получении окиси пропилена через надпропионовую кислоту в ряде случаев на эпоксицирование подают так называемую органическую фазу, то есть фазу, состоящую из надпропионовой кислоты, растворителя и непрореагировавшей пропионовой кислоты [2, 3]. Поэтому необходимо было изучить кинетику реакции эпоксицирования пропилена в такой трехкомпонентной органической фазе.

В данной работе исследована кинетика реакции окисления пропилена надпропионовой кислотой в растворе бензол — пропионовая кислота (72,5 и 27,5 мас. % соответственно) в интервале 293—333 К при атмосферном давлении. Раствор надпропионовой кислоты в бензоле и пропионовой кислоте получали по методу [4] из пропионовой кислоты, перекиси водорода в присутствии серной кислоты и бензола с последующим удалением серной кислоты и воды. Исходный пропилен содержал 99,95 % основного вещества. Опыты проводили на автоматической установке для измерения поглощения газа при постоянном давлении. Схема установки и принцип действия описаны в работе [5]. Постоянная концентрация пропилена, сохраняющаяся на протяжении опыта, дает возможность точнее определить кинетические параметры процесса. При проведении опытов реакционный сосуд объемом 5 мл с 1—2 мл раствора надкислоты погружали в термостат, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$. Смесь перемешивали встряхиванием реакционного сосуда.

Растворимость пропилена в смеси бензол—пропионовая кислота (72,5 и 27,5 мас. % соответственно) в объемах на объем растворителя

$P_{C_3H_6}$, мм рт. ст.	Температура, К				
	293	303	313	323	333
200	8,0	7,0	2,4	0,7	0,6
300	9,7	8,4	3,7	1,9	1,7
400	11,6	9,9	5,1	3,1	2,4
500	13,4	11,3	6,6	4,3	3,3
600	15,2	12,8	7,9	5,6	4,2
700	17,0	14,2	9,4	6,8	5,0
800	18,7	15,6	10,8	8,0	5,8
900	20,6	17,1	12,3	9,3	6,7
1000	22,4	18,5	13,7	10,5	7,5

Содержание пропионовой и надпропионовой кислот в исходных растворах определяли титриметрическим методом по [6]. Концентрацию бензола в исходных растворах, а также окиси пропилена в продуктах реакции определяли на газо-жидкостном хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. При определении этих веществ (бензола и окиси пропилена) использовали трехметровую колонку при температуре 353 К, заполненную хезасорбом ДМСС с нанесенным на него дистегаратом полиэтиленгликоля (25 мас. % от веса хезасорба). Концентрацию пропилена в растворе рассчитывали, исходя из данных о его растворимости в условиях проведения опыта. Специальными исследованиями было показано, что в условиях опытов реакция эпоксицирования протекает без образования побочных продуктов, весь поглощенный пропилен расходовался только на образование окиси пропилена.

Поскольку данные о растворимости пропилена в растворителе бензол — пропионовая кислота (72,5 и 27,5 мас. % соответственно) в литературе отсутствуют, нами была определена растворимость C_3H_6 в этом растворителе. Ее определяли на установке по изучению растворимости газов в статических условиях в интервале температур 293—333 К при равновесных давлениях пропилена 200—1000 мм рт. ст. Данные по растворимости пропилена приведены в таблице. В исследованном

интервале температур и давлений наблюдается хорошая линейная зависимость растворимости пропилена от его равновесного давления.

Скорость реакции оксидирования пропилена надпропионовой кислотой определяли по поглощению пропилена на протяжении опыта. Поглощение пропилена в растворе надпропионовой кислоты с ее исходной концентрацией 0,64 моль/л при атмосферном давлении и температуре 293—333 К показано на рис. 1. На основании зависимости объема

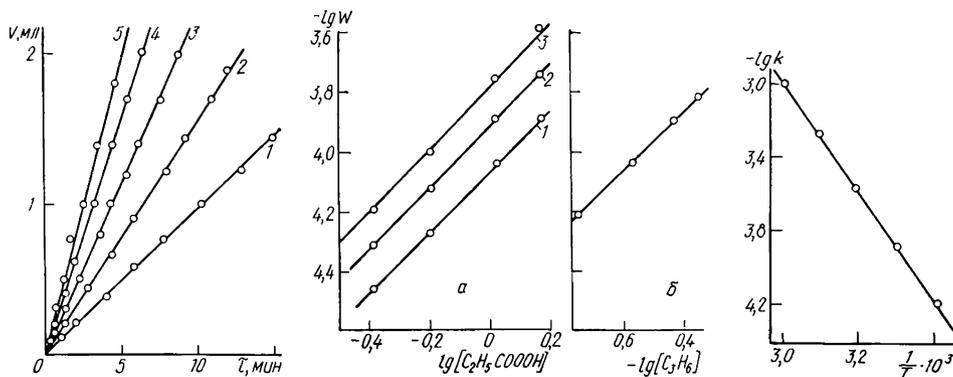


Рис. 1. Поглощение пропилена при его оксидировании в растворе надпропионовой кислоты с исходной концентрацией надкислоты 0,64 моль/л при температуре, К: 1 — 293, 2 — 303; 3 — 313; 4 — 323; 5 — 333.

Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации исходных реагентов в логарифмических координатах при оксидировании пропилена надпропионовой кислотой в растворе бензол — пропиононая кислота. а: 1 — $T=303$ К, $[C_3H_6]=0,65$ моль/л; 2 — $T=313$ К, $[C_3H_6]=0,44$ моль/л; 3 — $T=323$ К, $[C_3H_6]=0,32$ моль/л; б: $T=313$ К, $[C_2H_5COOH]=1,27$ моль/л.

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ в реакции оксидирования пропилена надпропионовой кислотой в растворе бензол — пропиононая кислота.

поглощенного газа от времени реакции легко рассчитать начальную скорость реакции оксидирования. Скорость реакции оксидирования с ростом температуры увеличивается. Константы скорости реакции оксидирования пропилена надпропионовой кислотой рассчитывали, исходя из значений скорости реакции и концентрации олефина и надкислоты в исходном растворе.

Порядок реакции по пропилену и надкислоте находили графически. Зависимость начальной скорости реакции оксидирования от концентрации исходных реагентов в логарифмических координатах представлена на рис. 2. Тангенс угла наклона прямых в координатах $\lg W$ — $\lg [C_2H_5COOH]$ равен единице. Первый порядок реакции по надкислоте сохраняется во всем исследуемом интервале температур. Порядок реакции по пропилену также равен единице. Таким образом, реакция оксидирования пропилена надпропионовой кислотой в растворе бензол — пропиононая кислота (72,5 и 27,5 мас. % соответственно) является реакцией второго порядка. Эти данные хорошо согласуются с литературными о бимолекулярном механизме и первом порядке по надкислоте и олефину для реакции Прилежаева [7].

Зависимость констант скорости реакции оксидирования от температуры в аррениусовских координатах приведена на рис. 3. Обработка значений бимолекулярных констант скорости реакции оксидирования по методу наименьших квадратов на ЭВМ «Наири-2» приводит к более точному значению энергии активации — 13,3 ккал/моль и к следующему выражению уравнения Аррениуса:

$$k = 10^{5,74 \pm 0,12} \exp \left(- \frac{13330 \pm 180}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Найденная величина энергии активации находится в пределах значений энергий активации для реакции Прилежаева [8].

В литературе отсутствуют кинетические данные по эпексидированию пропилена надпропионой кислотой. Поэтому интересно было сравнить наши результаты с данными по эпексидированию пропилена надуксусной кислотой [9], так как по силе кислотности они примерно равны ($pK_a=8,1$ для надпропионой и $pK_a=8,2$ для надуксусной кислот). При эпексидировании пропилена надуксусной кислотой в бензоле энергия активации равна $11,5$ ккал/моль (в нашем случае она равна $13,3$ ккал/моль). Возможно, что молекулы надпропионой кислоты дезактивируются вследствие образования ассоциатов с молекулами кислородсодержащего растворителя и вероятность образования внутримолекулярной связи в надкислоте, которая обуславливает активность ее молекул в реакции Прилежаева, значительно уменьшается [10]. При эпексидировании пропилена надпропионой кислотой в растворе бензол — пропионая кислота повышаются стерические требования, что обуславливает наблюдаемое повышение энергии активации.

Найденные нами кинетические параметры реакции эпексидирования пропилена надпропионой кислотой в растворе бензол — пропионая кислота не противоречат известному механизму эпексидирования [11]: $C_2H_5COOH + C_3H_6 \rightleftharpoons [C_2H_5COOH \cdot C_3H_6] \rightarrow C_3H_6O + C_2H_5COH$.

1. *Kybička R., Weisser O.* Příspěvek k efektivnímu využití pyrolyzních produktů.—Ropa a uhlíe, 1980, 22, N 4, s. 182—191.
2. Пат. 2369273 (Франция). Procédé pour l'époxydation d'olefines.—Опубл. 30.06.78.
3. Пат. 2369274 (Франция). Procédé pour l'époxydation d'olefines.—Опубл. 30.06.78.
4. *Phillips B., Starcher P. S., Ash B. D.* Preparation of aliphatic peroxyacids.—J. Org. Chem., 1958, 23, N 12, p. 1823—1826.
5. *Цепалов В. Ф.* Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа.—Завод. лаб., 1964, 30, № 1, с. 111.
6. *Определение основных компонентов процесса получения глицерина путем гидроксидирования аллилового спирта / Б. М. Голова, Л. В. Мотовляк, С. Ф. Политанский, М. В. Степанов.*—Завод. лаб., 1974, 40, № 10, с. 1193—1195.
7. *Сыркин Я. К., Моисеев И. И.* Механизмы некоторых реакций с участием перекисей.—Успехи химии, 1960, 29, № 4, с. 425—469.
8. *Прилежаева Е. Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление.—М.: Наука, 1974.—332 с.
9. *Саранча В. Н., Романюк И. М.* Взаимодействие пропилена с надуксусной кислотой.—Укр. хим. журн., 1982, 48, № 2, с. 154—156.
10. *Кинетика и механизм эпексидирования ряда олефинов надуксусной кислотой / В. Г. Дрюк, С. А. Васильченко, М. С. Малиновский, О. М. Войцеховская.*—Кинетика и катализ, 1974, 15, № 5, с. 1187—1192.
11. *Валов П. И., Блюмберг Э. А., Филиппова Т. В.* Механизм взаимодействия надуксусной кислоты с пропиленом.—Кинетика и катализ, 1967, 8, № 4, с. 760—765.

Поступила
25 марта 1982 г.