

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 66.091.3

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В СРЕДЕ КИСЛОТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Ал-Хаддад А. Дж., Киселёва-Логина Е.В.

THE KINETICS OF THE REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE AND OLEIC ACID IN A MEDIUM OF THE ACIDIC SOLVENT

Al-Haddad A.J., Kiseliyova-Loginova Ye.V.

Изучена кинетика процесса образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в среде кислотного органического растворителя – перхлорэтилена. Показано, что порядок реакции по малеиновому ангидриду – второй, а от концентрации олеиновой кислоты скорость реакции не зависит. Отмечено, что малеиновый ангидрид так же расходуется на образование побочных продуктов: фумаровую кислоту и аддукт малеинового ангидрида и олеиновой кислоты. Определены оптимальные условия проведения синтеза при кипении в среде перхлорэтилена: избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения процесса 4-4,5 часа.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, олеиновая кислота, кислотный органический растворитель, перхлорэтилен, порядок реакции.

1. Введение.

Ранее нами было показано [1], что взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой происходит по различным механизмам, в зависимости от условий реакции. Нами были исследованы реакции в плаве, в среде органических растворителей с различным рН среды, а также в присутствии катализаторов нуклеофильного присоединения (в нашем случае четыреххлористый титан). Исследования подтвердили, что в плаве осуществляются одновременно два пути: аллильное присоединение и еновое взаимодействие по двойной связи. Использование катализаторов привело к образованию большого количества нежелательных побочных продуктов – окисления и полимеризации исходных реагентов. Проведение синтеза в кислотном органическом растворителе, например в

перхлорэтилене, привело к образованию нового продукта – аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты.

Продукты реакции подтверждены физико-химическими и аналитическими методами анализа. В [1] показаны причины разрыва молекулы олеиновой кислоты по двойной связи с её перемещением в глубь углеводородной цепи.

Так как кинетика реакции получения аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты хорошо изучена другими исследователями [2], то дальнейший интерес для исследований представляет именно реакция получения аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты.

2. Лабораторные исследования.

Для исследования кинетики процесса воспользовались следующей методикой. На глицериновой бане в круглодонную колбу объемом 100 см³ снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 50 см³ перхлорэтилена, 18,1 г олеиновой кислоты и 7,5 г малеинового ангидрида. Получили при этом желтоватый прозрачный раствор. Включали нагрев и перемешивание. Синтез вели на протяжении четырех часов при температуре кипения (121-123°C) массы.

Продукты реакции выделяли рядом последовательных фильтраций под вакуумом. Так, например, в ходе реакции при кипении, образовался мелкий коричневый осадок, который по окончании выдержки отфильтровывали под вакуумом на воронке Шотта (ПОР 160) из горячей реакционной массы. В предварительно нагретую в сушильном шкафу воронку под вакуумом выливали кипящий

раствор реакционной массы. Полученный осадок из воронки, количественно переносили в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и сушили на воздухе до постоянной массы. Осадок представлял собой хрупкую светло-коричневую массу, кислотное число, которой около 760 мг/г, а температура плавления свыше 300 °С.

В охлажденном на льду светло-желтом фильтрате выпадал осадок – бесцветные игольчатые кристаллы. Его так же отфильтровывали под вакуумом на воронке Шотта и сушили до постоянной массы. Полученный осадок после фильтрации представлял собой смесь белых округлых крупинок и игольчатых бесцветных кристаллов. Кислотное число первых – около 821 мг/г, вторых – 1120 мг/г. Температура плавления – 174-176 °С и 153-155 °С соответственно.

Таким образом, к полученному высушенному осадку добавляли еще 15 см³ перхлорэтилена, перемешивали и после отстаивания вновь полученный осадок опять отфильтровывали на воронке Шотта под вакуумом. Получали бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы с температурой плавления 155-160 °С, и кислотным числом 341,6 мг/г.

Все фильтраты собирали в одну предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривали растворитель на воздухе до постоянной массы. Получали желто-коричневую вязкую массу с кислотным числом около 421 мг/г.

3. Результаты и их обсуждение.

Как видно, в ходе синтеза малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в перхлорэтилене были получены следующие продукты: светло-коричневый хрупкий осадок, белые округлые крупинки, бесцветные игольчатые пластины и желто-коричневая вязкая масса. Анализы показали, что первый осадок – это фумаровая кислота, трансизомер малеиновой кислоты, получаемый при высоких температурах. Второй не анализировали из-за ничтожно малого количества. Третий, представляет собой аддукт малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты. Вязкая жидкость – аддукт малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям.

Ранее [1] нами была доказана структура первого аддукта и отмечено, что он представляет собой практический интерес для дальнейших исследований. Оказалось, что в рассматриваемых условиях (в среде перхлорэтилена), выход такого аддукта существенный (более 50 %), что делает его основным продуктом синтеза.

Следующим этапом исследований, стало изучение кинетики процесса образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты и подбор оптимальных условий синтеза.

Для этого проводили серии синтезов по вышеуказанной методике, меняя один из параметров: соотношение реагентов и растворитель. Так же было исследовано присутствие катализатора

нуклеофильного присоединения. Но исследование не дало положительных результатов, о чем было указано в предыдущей статье [1].

Появление аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты было обнаружено только в среде перхлорэтилена. Синтезы проводились также в среде о-ксилола и трихлорэтилена. Подробное изучение реакции показало, что перхлорэтилен имеет кислую рН среды (около 4), что и является основным фактором разрыва углеводородной цепи по двойной связи. рН остальных растворителей был нейтральным (около 7). Так как, растворитель для синтеза берется в заведомо больших количествах, то кинетику процесса от его количества не изучали. В будущем резонно исследовать влияние природы других кислых растворителей на взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты.

Таким образом, для изучения кинетики процесса в перхлорэтилене при кипении рассматривали один фактор – соотношение реагентов. Для этого поочередно проводили серии синтезов, где, сперва, в избытке брали малеиновый ангидрид, а затем олеиновую кислоту. Избыток составлял соответственно: 10%, 15%, 20%, 50%, в 2 и 3 раза. Также проводили контрольный синтез при соотношении реагентов 1:1.

Так как, в ходе ряда последовательных фильтраций под вакуумом с отмывкой перхлорэтиленом продуктов реакции, получается довольно чистый конечный продукт – бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы, то выход продукта определяли в процентах по массе. А также контроль процесса вели по степени конверсии малеинового ангидрида. Для этого реакционную массу отмывали горячей водой, и полученную промывную воду оттитровывали 0,1 н водным раствором едкого натрия. Расчет вели в пересчете на полученную малеиновую кислоту.

Для всех серий синтезов вычисляли средние значения выхода целевого продукта и степени конверсии малеинового ангидрида. По полученным данным строили графики (рис. 1) зависимостей выхода продукта (рис. 1, кривые 1, 3) и степени конверсии малеинового ангидрида (рис.1, кривые 2, 4) от избытка каждого реагента, выраженного в процентах.

Как видно из рисунка 1, на выход целевого продукта существенно избыток малеинового ангидрида (рис. 1, кривая 1): от почти 30 % выхода при соотношении реагентов 1:1 его значение возрастает почти до 57 % при 20-50 % избытке. Дальнейшее же увеличение малеинового ангидрида в реакционной массе приводит только к увеличению побочных продуктов (рис. 1, кривая 2), и незначительном повышении продукта реакции (рис. 1, кривая 1).

Увеличение же олеиновой кислоты в реакционной массе не дало существенных изменений в процессе реакции, выход продукта

колеблется в пределах 28-44 % (рис. 1, кривая 3), не достигая даже 50 %. Так же хорошо заметно (рис. 1, кривые 3, 4), что разница между выходом целевого продукта и степенью конверсии малеинового ангидрида сохраняется постоянной в пределах 2-5 %. Это говорит о том, что скорость реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты не зависит от концентрации олеиновой кислоты.

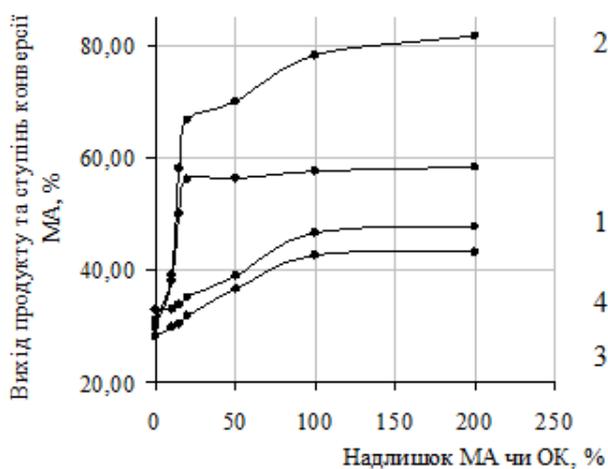


Рис. 1. Зависимость выхода продукта (1, 3) и степени конверсии малеинового ангидрида (2, 4) от избытка малеинового ангидрида (1, 2) и олеиновой кислоты (3, 4)

Из рисунка 1 также видно, что зависимость скорости реакции от избытка малеинового ангидрида до 20 % линейная (рис. 1, кривая 1), и угол наклона ее близок к 90°. Таким образом, можно сделать вывод, что порядок реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в перхлорэтилене первый по малеиновому ангидриду. А уравнение скорости реакции примет вид:

$$v = kC_{MA} \quad (1)$$

Исследование процесса во времени так же велось по двум основным параметрам: выход целевого продукта и степень конверсии малеинового ангидрида, - выраженным в процентах. Результаты представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что кривая зависимости выхода продукта имеет максимум, соответствующий четырем часам выдержки (рис. 2, кривая 1). Тогда как, кривая степени конверсии малеинового ангидрида продолжает возрастать (рис. 2, кривая 2). Это говорит о том, что при выдержки свыше четырех часов скорость побочных реакций превышает скорость образования целевого продукта, и малеиновый ангидрид расходуется на образование побочных продуктов (фумаровой кислоты и аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты).

Таким образом, оптимальными параметрами синтеза аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты в перхлорэтилене являются

избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения реакции 4-4,5 часа.

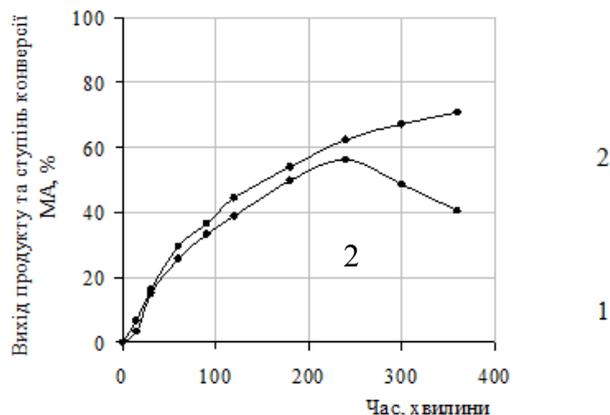


Рис. 2. Зависимость выхода продукта реакции (1) и степени конверсии малеинового ангидрида (2) от времени

4. Выводы.

В ходе исследований было определено, что порядок реакции образования аддукта малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты второй по малеиновому ангидриду, а от концентрации олеиновой кислоты скорость не зависит.

Оптимальными параметрами синтеза в перхлорэтилене являются: избыток малеинового ангидрида 20-25 % и время проведения реакции при кипении 4-4,5 часов. При этом выход целевого продукта составляет около 56 %, а степень конверсии малеинового ангидрида – 58 %.

Л и т е р а т у р а

1. Ал-Хаддад А. Дж. Взаимодействие малеинового ангидрида и олеиновой кислоты по двойным связям [Текст] / А. Дж. Ал-Хаддад, Е.В. Киселёва-Логина // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. - Луганськ. - № 9 (216). - 2014. - С. 58-62.
2. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. p. 13832-13840.

R e f e r e n c e s

1. Al-Haddad A. J. Vzaimodectvie malenovovo anhydryda I olenovoi kicloti po dvoimim cviazm [Tekct]/ A. J. Al-Haddad, Ye.V. Kiseliova-Loginova // Vicnek Ckhidnoukrainckovo natsionalnova univirstety imeni Volodemira Dalia – Lyganck - № 9 (216). -2014. - С. 58-62.
2. Peng E. Succinic Anhydrides Functionalized Alkenoic Ligands: A Facile Route to Synthesize Water Dispersible Nanocrystals / E. Peng, J. Ding, J. Min Xue / Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry This journal is The Royal Society of Chemistry // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. p. 13832-13840.

Ал-Хаддад Дж. А., Кисельова-Логінова К. В.
Кінетика взаємодії малеїнового ангідриду з олеїноюю
кислотою в середовищі кислотного розчинника

Вивчена кінетика процесу утворення аддукта малеїнового ангідриду і залишку олеїнової кислоти в середовищі кислотного органічного розчинника - перхлоретілену. Показано, що порядок реакції за малеїновим ангідридом – другий, а від концентрації олеїнової кислоти швидкість реакції не залежить. Відзначено, що малеїновий ангідрид так же витрачається на утворення побічних продуктів: фумарову кислоту і аддукт малеїнового ангідриду і олеїнової кислоти. Визначено оптимальні умови проведення синтезу при кипінні в середовищі перхлоретілену: надлишок малеїнового ангідриду 20-25% і час проведення процесу 4-4,5 години.

Ключові слова: малеїновий ангідрид, олеїнова кислота, кислотний органічний розчинник, перхлоретілен, порядок реакції.

Al-Haddad A. J., Kiseliova-Loginova Ye. V. The
kinetics of the reaction of maleic anhydride and oleic acid
in a medium of the acidic solvent

In the article the interaction the kinetics of the reaction of maleic anhydride and oleic acid in a medium of the acidic solvent.

We prove that the second order reaction of the maleic anhydride. The oleic acid does not affect the reaction rate.

The optimal reaction conditions: the excess of maleic anhydride is 20-25 % and the time of reaction is 4-4,5 hours. The reaction takes place during boiling in the tetrachloroethene.

Keywords: maleic anhydride, oleic acid, acid organic solvent, tetrachloroethene, the order of reaction.

Ал-Хаддад Джасим Амир – здобувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), ameerhadad@yahoo.com

Кисельова-Логінова Катерина Валеріївна – к.т.н., старший викладач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне), perkiara@yandex.ru

Рецензент: Суворін О. В. – д.т.н., професор

Стаття подана 24.11.2014