

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ СОЛЕЙ

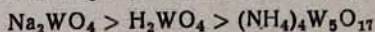
Г. В. БАДАСЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН, Г. Л. КАМАЛОВ и Ю. А. ТРЕГЕР

Ереванский завод химических реактивов
Одесский государственный университет

Поступило 26 XI 1979

Проведено сопоставительное изучение эпоксидирования малеиновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты, пентавольфрамата аммония и вольфрамата натрия. 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.

Полученные близкие значения активационных параметров для разных катализаторов позволили предложить общий механизм эпоксидирования малеиновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты и ее солей. По своей активности исследованные катализаторы располагаются в ряд:



Предложен механизм реакции.

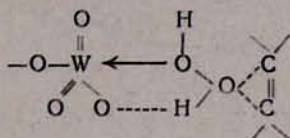
Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 6.

В продолжение наших исследований, посвященных рассмотрению количественных закономерностей промышленного процесса получения синтетической винной кислоты [1], мы провели сопоставительное изучение кинетических особенностей реакции эпоксидирования малеиновой кислоты (МК) перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты, вольфрамата натрия и пентавольфрамата аммония.

Ранее нами сообщалось [2], что начальные скорости реакции эпоксидирования МК перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия имеют первый порядок по каждому из компонентов, а параметры активации остаются практически постоянными независимо от концентрации перекиси водорода и катализатора.

На основании результатов работ [3, 4] и полученных нами кинетических параметров изучаемого процесса [2] мы пришли к выводу, что переходное состояние (ПС) реакции эпоксидирования в присутствии соединений переходных металлов высшей степени окисления может быть

предположительно представлено в виде своеобразного тримолекулярного пакета хелатного характера.



В этой связи представлялось интересным рассмотреть зависимость кинетических характеристик изучаемого процесса и глубины превращения (α) МК от характера катиона вольфрамового катализатора.

Экспериментальная часть

Использованные в работе малеиновый ангидрид, 30% перекись водорода, вольфрамовая кислота, пентавольфрамат натрия являлись продажными реактивами марки «ч.». Кинетические измерения и их обработка проводились аналогично [2].

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, аналогичные приведенным в нашей предыдущей работе [2], хорошо описываются уравнением для необратимых реакций первого порядка по компонентам. Аналогично [2] в случае вольфрамовой кислоты и пентавольфрамата аммония наблюдается линейная зависимость начальных скоростей реакции (рис. 1, 2) от концентрации перекиси водорода и катализатора.

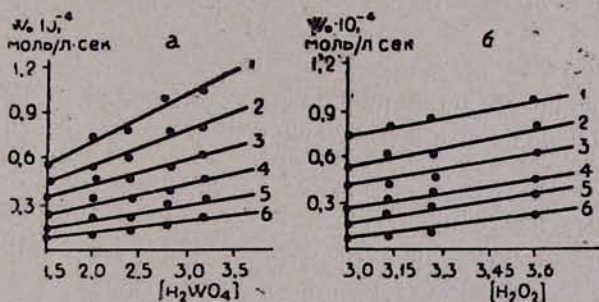


Рис. 1. Зависимость начальных скоростей эпексидирования малеиновой кислоты от концентрации перекиси водорода (б) и вольфрамовой кислоты (а). 1, 2 — $[H_2O_2] = 3,59$ и $3,00$ (а), соответственно при 75° , 3, 4 — то же при 65° ; 5, 6 — то же при 45° ; 1, 5 — $[H_2WO_4] \cdot 10^3 = 3,12$ и $1,56$ (б) соответственно при 75° ; 2, 4 — то же при 65° ; 3, 6 — то же при 45° .

Таким образом, для трех рассмотренных катализаторов справедливо выражение,

$$W_0 = K_{эф} \cdot [H_2O_2] \cdot [\text{катал.}] \cdot [МК]$$

Величины $K_{эф}$ были вычислены из экспериментально определенных констант скоростей

$$K_{эф} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{[H_2O_2] \cdot [\text{катал.}]}$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла касательной в начальной точке кривой конверсии МК.

Кинетическое изучение реакций проводилось при некотором избытке перекиси водорода, при котором наблюдалась независимость найденных значений $K_{эф}$ от концентрации H_2O_2 , для уменьшения роли термического и каталитического распада перекиси водорода.

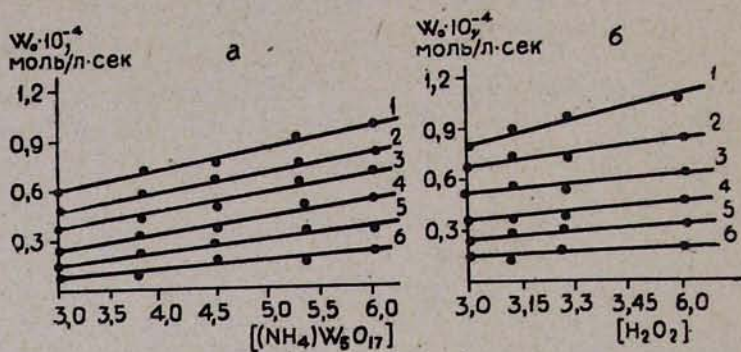
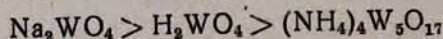
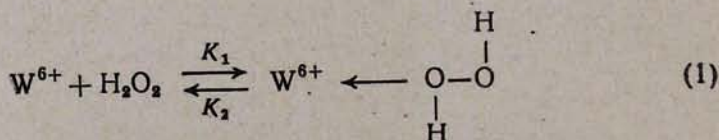


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей эпексидирования маленовой кислоты от концентрации перекиси водорода и вольфрамата аммония. 1, 2 — $[H_2O_2] = 3,59$ и $3,00$ (а) соответственно при 75° ; 3, 4 — то же при 65° ; 5, 6 — то же при 45° ; 1, 5 — $[(NH_4)_4W_5O_{17}] \cdot 10^3 = 6,16$ и $3,08$ (б), соответственно при 75° ; 2, 4 — то же при 65° ; 3, 6 — то же при 45° .

Как видно из табл. 1—3, скорость и глубина превращения МК в заметной степени определяются природой катализаторов, которые по активности можно расположить в следующий ряд:



Полученные из температурных зависимостей констант скоростей реакций значения активационных параметров для различных катализаторов имеют близкие между собой значения, а также близкие с таковыми, приведенными в работах [3—6]. Из этого можно сделать вывод, что процесс эпексидирования маленовой кислоты перекисью водорода для разных катализаторов, рассмотренных в наших условиях, идет, по-видимому, по одному и тому же механизму, идентичному приведенным в работах [5, 6]. По аналогии с [5, 6] механизм рассматриваемой реакции может быть представлен следующим образом:



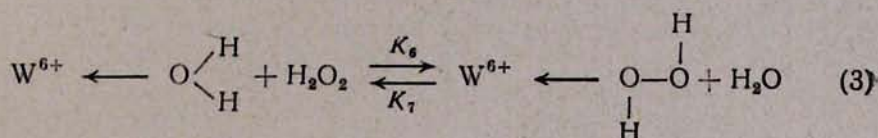
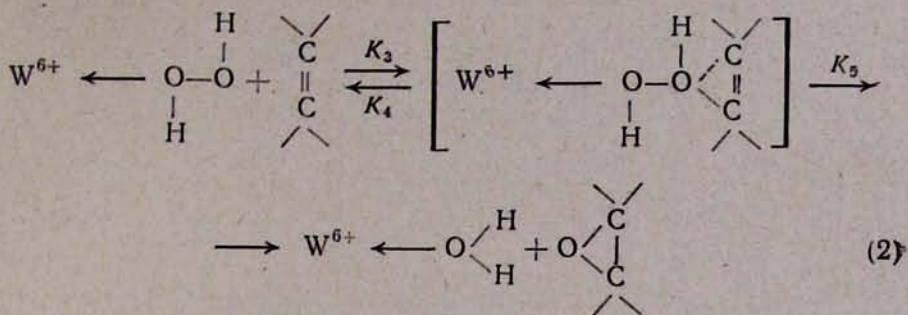


Таблица 1

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленовой кислоты в присутствии вольфрамовой кислоты

[H ₂ O ₂]	[H ₂ WO ₄] · 10 ³	K _{эф} · 10 ³ , сек ⁻¹		(α, °/°)	ΔH ⁺ , ккал/моль	ΔS ⁺ , э. е.	ΔG ⁺ , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,56	0,82 (14)	2,75 (39)	4,5 (46)	11,8 ± 0,3	29,3 ± 0,5	21,6
3,59	1,96	0,83 (18)	2,7 (46)	4,55 (65)	11,2 ± 0,2	28,8 ± 1,2	21,8
3,59	2,36	0,82 (20)	2,73 (50)	4,37 (70)	11,6 ± 0,3	29,7 ± 1,0	21,5
3,59	2,76	0,82 (28)	2,7 (68)	4,4 (75)	11,8 ± 0,2	30,1 ± 1,2	21,8
3,59	3,12	0,83 (27)	2,74 (64)	4,46 (80)	11,5 ± 0,3	29,6 ± 0,7	21,4
3,26	1,56	0,81 (12)	2,6 (35)	4,21 (50)	11,4 ± 0,1	30,6 ± 1,3	21,6
3,26	1,96	0,8 (15)	2,6 (42)	4,2 (57)	11,4 ± 0,2	29,8 ± 1,2	21,3
3,26	2,36	0,78 (19)	2,62 (48)	4,19 (65)	11,4 ± 0,3	30,5 ± 1,1	21,5
3,26	2,76	0,79 (20)	2,57 (53)	4,2 (71)	11,7 ± 0,2	30,1 ± 1,0	21,7
3,26	3,12	0,79 (25)	2,6 (60)	4,25 (79)	11,4 ± 0,5	30,7 ± 2,0	21,4
3,11	1,56	0,76 (11)	2,54 (31)	4,24 (48)	11,2 ± 0,3	29,3 ± 1,2	21,0
3,11	1,96	0,75 (12)	2,51 (36)	4,13 (57)	11,5 ± 0,5	30,1 ± 1,2	21,5
3,11	2,36	0,75 (17)	2,52 (43)	4,14 (59)	11,9 ± 0,5	30,3 ± 1,2	21,9
3,11	2,76	0,76 (20)	2,55 (48)	4,03 (66)	12,1 ± 0,2	28,9 ± 0,9	22,7
3,11	3,12	0,76 (23)	2,51 (54)	4,13 (75)	11,3 ± 0,1	29,6 ± 1,0	21,2
3,00	1,56	0,73 (11)	2,41 (36)	3,91 (47)	11,8 ± 0,5	29,8 ± 0,8	21,8
3,00	1,96	0,73 (14)	2,38 (38)	3,9 (55)	12,1 ± 0,2	29,5 ± 1,8	21,9
3,00	2,36	0,71 (16)	2,4 (49)	3,81 (61)	11,3 ± 0,1	30,1 ± 1,3	21,3
3,00	2,76	0,72 (22)	2,35 (50)	3,86 (67)	12,00 ± 0,5	28,7 ± 2,0	21,4
3,00	3,12	0,73 (25)	2,38 (55)	3,89 (73)	11,7 ± 0,4	29,1 ± 1,4	21,4

Таблица 2

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленновой кислоты в присутствии вольфрамата аммония

[H ₂ O ₂]	[(NH ₄) ₂ W ₂ O ₁₁] · 10 ³	K _{эф} · 10 ³ , сек ⁻¹ (α, %)			ΔH [‡] , ккал/моль	ΔS [‡] , э. е.	ΔG [‡] , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	3,08	0,44 (14)	1,51 (40)	2,45 (58)	11,5 ± 0,5	31,2 ± 1,0	22,0
3,59	3,88	0,45 (20)	1,52 (48)	2,47 (69)	11,3 ± 0,9	30,4 ± 1,4	23,1
3,59	4,65	0,44 (22)	1,51 (55)	2,58 (75)	11,5 ± 0,2	29,8 ± 2	20,5
3,59	5,45	0,44 (25)	1,49 (63)	2,46 (80)	11,4 ± 0,6	32,3 ± 3,5	22,2
3,59	6,16	0,45 (27)	1,53 (67)	2,49 (82)	11,5 ± 0,2	31,1 ± 1,6	21,9
3,26	3,08	0,44 (13)	1,47 (47)	2,45 (53)	11,3 ± 0,6	30,9 ± 0,8	21,4
3,26	3,88	0,42 (16)	1,43 (49)	2,32 (58)	11,4 ± 0,4	31,4 ± 0,8	21,9
3,26	4,65	0,43 (18)	1,45 (51)	2,36 (62)	11,3 ± 0,4	30,7 ± 0,9	21,6
3,26	5,45	0,42 (21)	1,44 (57)	2,34 (74)	11,4 ± 0,5	31,1 ± 1,8	21,8
3,26	6,16	0,43 (25)	1,49 (63)	2,36 (78)	11,2 ± 0,6	30,2 ± 1,1	21,3
3,11	3,08	0,41 (12)	1,41 (37)	2,21 (50)	11,5 ± 0,3	32,1 ± 1,8	22,2
3,11	3,88	0,40 (18)	1,43 (46)	2,27 (60)	11,3 ± 0,3	31,9 ± 1,2	22,0
3,11	4,65	0,41 (19)	1,45 (50)	2,29 (64)	11,5 ± 0,2	32,2 ± 1,7	22,3
3,11	5,45	0,41 (21)	1,40 (51)	2,31 (72)	11,3 ± 0,4	31,7 ± 1,2	21,9
3,11	6,16	0,42 (23)	1,41 (58)	2,30 (76)	11,2 ± 0,5	31,5 ± 1,5	21,7
3,00	3,08	0,38 (10,5)	1,26 (32)	2,17 (46)	11,4 ± 0,3	30,8 ± 1,3	21,7
3,00	3,88	0,38 (16)	1,28 (38)	2,12 (56)	11,6 ± 0,2	31,1 ± 1,5	22,0
3,00	4,65	0,39 (17)	1,29 (43)	2,14 (62)	11,5 ± 0,7	30,7 ± 1,4	21,9
3,00	5,45	0,39 (19)	1,32 (51)	2,17 (65)	11,6 ± 0,6	31,4 ± 1,2	22,1
3,00	6,16	0,40 (20)	3·34 (58)	2,17 (74)	11,4 ± 0,4	31,6 ± 0,9	22,0

Поскольку стадия (2) при постоянных концентрациях перекиси водорода и катализатора лимитирует скорость всего процесса, можно считать, что определяемые из экспериментальных данных эффективные константы скорости реакции, представленные в табл. 1—3, эквивалентны соответствующим соотношениям констант скоростей элементарных стадий процесса.

$$K_{эф} = K_5 \cdot \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_4}$$

Таблица 3

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленновой кислоты в присутствии вольфрамата натрия

[H ₂ O ₂]	[Na ₂ WO ₄] · 10 ³	K _{эф} · 10 ³ , сек ⁻¹ (α, %)			ΔH [‡] , ккал/моль	ΔS [‡] , э. е.	ΔG [‡] , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,3	1,54 (19)	5,0 (54)	8,53 (74)	11,8 ± 1,4	31,0 ± 3,0	22,2
3,59	1,7	1,49 (24)	5,16 (64)	8,21 (80)	11,6 ± 1,5	29,3 ± 1	21,4
3,59	2,0	1,53 (32)	5,24 (70)	8,4 (86)	11,5 ± 1	30,6 ± 1	21,7
3,59	2,3	1,59 (35)	5,33 (74)	8,67 (91)	11,6 ± 0,3	30,0 ± 1	21,6
3,59	2,6	1,61 (40)	5,37 (80)	8,76 (93)	11,6 ± 0,7	29,6 ± 1,0	21,4
3,26	1,3	1,46 (20)	5,02 (52)	8,07 (70)	11,6 ± 0,8	30,1 ± 0,7	21,6
3,26	1,7	1,43 (22)	4,8 (57)	7,76 (74)	11,6 ± 0,6	31,3 ± 1	22,1
3,26	2,0	1,45 (27)	4,87 (66)	8,0 (83)	11,4 ± 0,6	31,5 ± 0,6	21,9
3,26	2,3	1,52 (31)	5,08 (72)	8,31 (87)	11,5 ± 0,7	30,4 ± 0,7	21,7
3,26	2,6	1,53 (35)	5,12 (74)	8,37 (90)	11,4 ± 0,9	30,7 ± 0,9	21,7
3,11	1,3	1,41 (15)	4,77 (46)	7,67 (64)	17 ± 0,6	29,3 ± 0,6	21,6
3,11	1,7	1,38 (20)	4,6 (54)	7,55 (73)	11,5 ± 0,5	30,2 ± 1,1	21,4
3,11	2,0	1,41 (25)	4,7 (62)	7,73 (79)	11,6 ± 0,6	30,6 ± 0,9	21,7
3,11	2,3	1,47 (28)	4,9 (69)	8,0 (84)	11,3 ± 0,3	31,1 ± 1,0	22,1
3,11	2,6	1,48 (33)	4,96 (73)	8,11 (88)	11,6 ± 0,4	30,3 ± 1,8	21,7
2,99	1,3	1,39 (14)	4,43 (43)	7,54 (62)	11,6 ± 6,7	30,7 ± 2,5	21,9
2,99	1,7	1,32 (20)	4,2 (50)	7,24 (69)	11,7 ± 0,8	30,1 ± 0,9	22,5
2,99	2,0	1,35 (24)	4,52 (60)	7,4 (72)	11,6 ± 0,7	29,3 ± 0,8	21,5
2,99	2,3	1,39 (26)	4,68 (65)	7,71 (82)	11,7 ± 0,5	28,8 ± 1,2	21,3
2,99	2,6	1,42 (29)	4,73 (68)	7,74 (84)	11,3 ± 0,6	29,0 ± 0,8	21,0

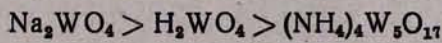
ՋՐԱՄԵՆԻ ՊԵՐՈՔՍԻԴՈՎ ՄԱԼԵՆՆԱԹԹՎԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻՋՄԸ ՎՈԼՖՐԱՄԱԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

2. Վ. ԲԱՂԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՐԻԻՆՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ և ՅՆՆ. Ա. ՏՐԵԳԻՆ

Կատարված է մալեինաթթվի էպօքսիդացման համեմատական ուսումնասիրումը ջրածնի պերօքսիդով, վոլֆրամաթթվի, ամոնիումի վոլֆրամատի և նատրիումի վոլֆրամատի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի սկզբնական արագությունը կոմպոնենտներից յուրաքանչյուրի նկատմամբ առաջին կարգի է, իսկ ակտիվացման պարամետրերը գործնականորեն մնում են հաստատուն, անկախ ջրածնի պերօքսիդի և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից և վերջինիս բնույթից:

Հստ իրենց ակտիվության, ուսումնասիրված կատալիզատորները դասավորվում են այս շարքով՝



THE KINETICS AND MECHANISMS OF THE EPOXIDATION REACTION OF MALEIC ACID WITH HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF TUNGSTIC ACID AND ITS SALTS

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

A comparative research of epoxidation of maleic acid with hydrogen peroxide in the presence of tungstic acid, ammonium pentatungstate, and sodium tungstate has been carried out. 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 concentration, the catalyst and its nature. The catalysts investigated are arranged in the following order $\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{H}_2\text{WO}_4 > (\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}$, according to their activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Гринберг, С. М. Габриелян, М. К. Мардоян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 322043, 1969, Бюлл. изобр. № 35, 176 (1975).
2. Г. В. Бадасян, С. М. Габриелян, Г. Л. Камалов, Ю. А. Трегер, Арм. хим. ж., 33, 789 (1980).
3. М. Е. Абрахам, Р. Ф. Вененати, *Alche Journal*, № 4, 18 (1972).
4. Н. П. Булацкий, И. В. Головец, *Вопросы стереохимии*, № 6, 101 (1977).
5. E. S. Coull, 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).