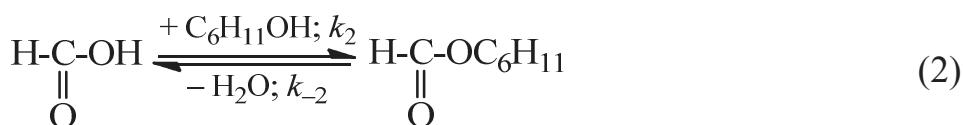
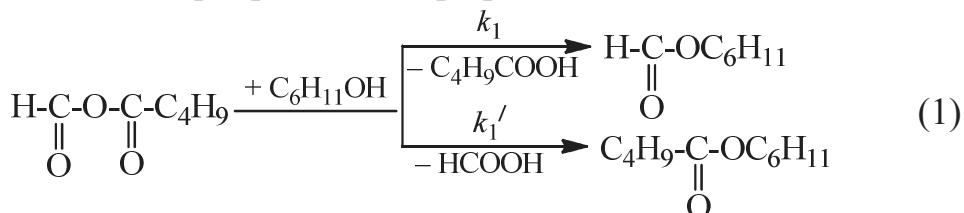


ОТНОСИТЕЛЬНО КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Муравьиная кислота является важным продуктом промышленности органического синтеза. В последние годы она становится все более востребованной в сельском хозяйстве, животноводстве, полиграфической и текстильной областях, пищевой промышленности и т. д. Одним из главных свойств муравьиной кислоты является ее способность к образованию эфиров при наличии в среде спиртов или ангидридов карбоновых кислот, которые в свою очередь образуются в результате окислительных превращений углеводородов [1]. В отличие от других карбоновых кислот муравьиная кислота реагирует со спиртами с заметной скоростью даже в отсутствии катализаторов.

Изучена кинетика образования сложных эфиров муравьиной кислоты на примере реакций взаимодействия циклогексанола с муравьино-валериановым ангидридом, возникающим *in situ* из валерианового ангидрида и муравьиной кислоты, в интервале температур 60-100°C (реакция алкоголиза 1) и с муравьиной кислотой в отсутствии катализатора (реакция этерификации 2) [2, 3].



Путем решения обратной кинетической задачи рассчитаны температурные зависимости констант скоростей реакций образования циклогексиловых эфиров по реакции 1 (k_1, k_1') и реакции 2 (k_2, k_{-2}):

$$\ln k_1 = (24,3 \pm 1,0) - \frac{(89300 \pm 800) \text{Дж/моль}}{RT};$$

$$\ln k_1' = (14,6 \pm 2,1) - \frac{(69100 \pm 1200) \text{Дж/моль}}{RT};$$

$$\ln k_2 = (17,5 \pm 1,1) - \frac{(97500 \pm 800) \text{Дж/моль}}{RT};$$

$$\ln k_{-2} = (22,2 \pm 1,4) - \frac{(116600 \pm 1200) \text{Дж/моль}}{RT}.$$

Установлено, что константа скорости реакции образования циклогексилформиата при алкоголизе муравьино-валерианового ангидрида более чем на порядок выше константы скорости реакции образования циклогексилвалерата.

В опытах взаимодействия окисленного этилбензола с уксусным ангидридом в присутствии муравьиной кислоты также было установлено, что скорость образования 1-фенилэтилформиата при алкоголизе муравьино-уксусного ангидрида при 70 °С примерно в 18 раз выше скорости образования 1-фенилэтилацетата.

Показано, что скорость накопления формиатов по реакции типа 1 более чем в десять тысяч раз выше по сравнению со скоростью их образования по реакции типа 2. Таким образом, значимость реакции этерификации в образовании эфиров муравьиной кислоты очень мала. При этом даже самая сильная из незамещенных алифатических карбоновых кислот – муравьиная – не влияет на скорость реакции этерификации.

Предполагается, что полученные температурные зависимости констант скорости реакций алкоголиза смешанных ангидридов муравьиной кислоты и реакций этерификации окажутся полезными при моделировании процессов образования формиатов в различных промышленных процессах, протекающих с участием муравьиной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perkel A. L., Buneeva E. I., Voronina S. G. // Oxid. Commun. 2000. V. 23, N 1. P. 12–28.
2. Котельникова Т. С., Ревков О. А., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 472–478.
3. Котельникова Т. С., Ревков О. А., Воронина С. Г., Перкель А. Л. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. Вып. 2. С. 293–300.

УДК 6.095.262-911.3

Н.С. Николаева, Л.П. Иванова, А.И. Касимова,
А.Г. Файзрахманова, магистранты;
Н. А. Охотина, проф., канд. техн. наук
(КНИТУ, г. Казань)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ГАЗОФАЗНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА-1,3

Натрийбутадиеновый каучук СКБ представляет собой полимер нерегулярного строения со смешанным типом присоединения звеньев-