

УДК 547.598.5

Р. М. Маркевич, А. И. Ламоткин, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ¹

В предыдущем сообщении [1] был рассмотрен состав продуктов изомеризации α -пинена в присутствии галогензамещенных органических кислот. В настоящей работе исследовалась кинетика изомеризации α -пинена в дибутиловом эфире в присутствии трифторуксусной кислоты.

Процесс проводили при предварительном охлаждении α -пинена и кислоты до -5°C с последующим выдерживанием реакционной смеси при заданной температуре. Во всех случаях образуются β -пинен, камфен, дипентен, борнилтрифторацетат, а при температуре 90°C и выше дополнительно терпинолен.

Учитывая возможность вторичных процессов, константы скорости расходования α -пинена и накопления продуктов изомеризации определяли методом начальных скоростей [2]. В этом случае с достаточным приближением можно считать, что образование каждого из продуктов реакции есть самостоятельный процесс. Константу скорости расходования α -пинена рассчитывали по уменьшению концентрации α -пинена, а константы скорости накопления продуктов превращения — по увеличению содержания в реакционной смеси каждого из этих продуктов.

На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые накопления дипентена при 60°C и различных исходных концентрациях трифторуксусной кислоты L_0 . Начальные скорости определяли графиче-

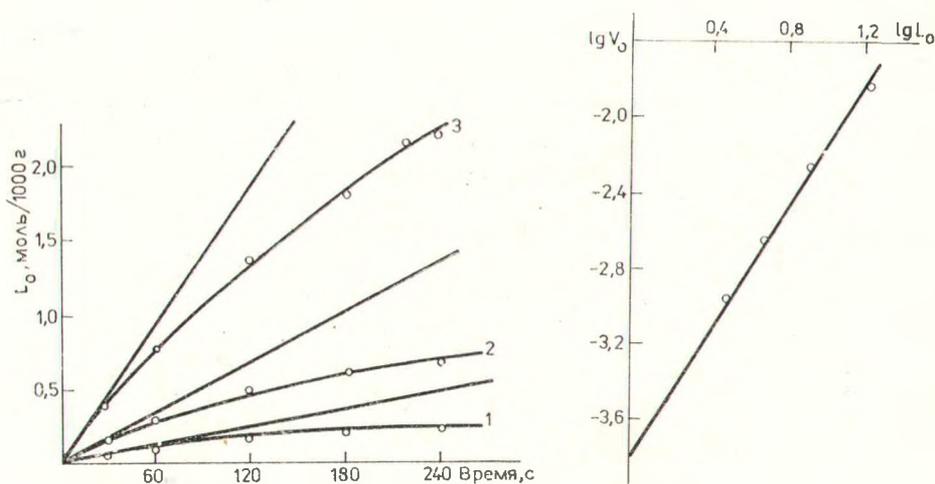


Рис. 1. Кинетические кривые накопления дипентена при 60°C и начальной концентрации трифторуксусной кислоты 5,1 моль/1000 г (1), 8,6 моль/1000 г (2), 17,2 моль/1000 г (3).

Рис. 2. Зависимость $\lg V_0$ накопления дипентена при 60°C от $\lg L_0$ трифторуксусной кислоты.

¹ Сообщение 1 см. [1].

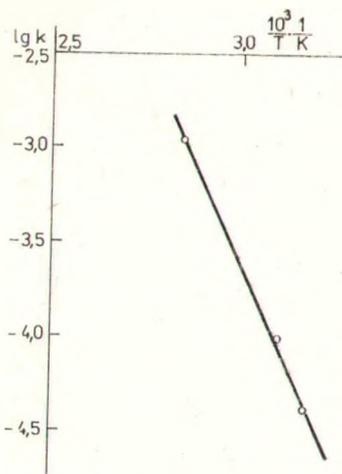
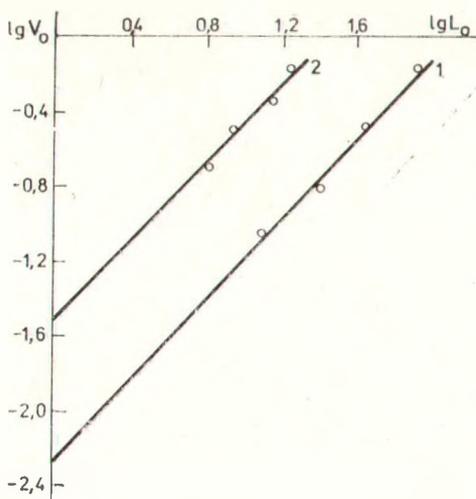


Рис. 3. Зависимость константы скорости накопления дипентена от температуры в аррениусовских координатах.

Рис. 4. Зависимость $\lg V_0$ расходования α -пинена от $\lg L_0$ α -пинена (1) и трифторуксусной кислоты (2).



ческим методом. Из зависимости $\lg V_0 = f(\lg L_0)$ (рис. 2) определяли $\lg k$. По наклону кривой в координатах Аррениуса (рис. 3) рассчитывали энергию активации. Аналогично рассчитывали накопление всех продуктов изомеризации и расходование α -пинена. Константы скорости расходования α -пинена и накопления продуктов изомеризации приведены в табл. 1. Константы скорости образования терпинолена равны при температуре 100°C $3,09 \cdot 10^{-3}$, при 120°C $2,04 \cdot 10^{-2}$, при 150°C $2,19 \cdot 10^{-1}$. Эффективные кинетические параметры процесса указаны в табл. 2.

Таблица 1

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ К РАСХОДОВАНИЮ α -ПИНЕНА И НАКОПЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Компонент	K при температуре		
	50°C	60°C	90°C
α -Пинен	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
β -Пинен	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$
Камфен	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$
Дипентен	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$
Борнилтрифторацетат	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

ЭФФЕКТИВНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Компонент	E^\ddagger , кДж/моль	$\lg A$	ΔS^\ddagger , Дж/моль	ΔY^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль
α -Пинен	69,50	8,14	-98,13	98,52	66,82
β -Пинен	92,29	10,12	-60,22	109,03	89,58
Камфен	90,00	10,23	-58,11	106,06	87,29
Дипентен	87,12	9,93	-63,86	105,08	84,45
Борнилтрифторацетат	89,03	10,09	-60,79	106,00	86,36
Терпинолен	115,65	13,68	6,41	110,13	112,52

Скорости образования продуктов изомеризации очень близки, из чего можно предположить, что одна и та же лимитирующая стадия входит в механизм образования каждого из них, т. е. изомеризация идет через общий промежуточный продукт.

Для α -пинена, кроме того, установлена зависимость начальной скорости его расходования от исходной концентрации (рис. 4, кривая 1). Таким образом, как по кислоте, так и по α -пинену реакция имеет первый порядок, т. е. общий второй. Следовательно, стадия образования промежуточного продукта бимолекулярна.

Энергия активации расходования α -пинена (69,50 кДж/моль) ниже, чем энергии активации образования изомеров, из чего следует, что промежуточный продукт образуется быстро, а общая скорость процесса лимитируется его превращением в конечные продукты. На возможность образования устойчивого продукта взаимодействия α -пинена с кислотным катализатором в условиях гетерогенного катализа указывалось ранее в работе [3].

При повышении температуры константы скорости накопления изомеров растут быстрее, чем константа скорости расходования α -пинена, т. е. промежуточный продукт становится менее устойчивым.

Отрицательное значение энтропии активации (табл. 2) указывает на пространственно-затрудненное переходное состояние стадии образования промежуточного продукта. Две независимые молекулы при образовании активированного комплекса теряют поступательные и вращательные степени свободы. Это подтверждается значением предэкспоненциального множителя, равным $1,38 \cdot 10^8$, т. е. скорость реакции ниже нормальной для бимолекулярной реакции с нулевой энтропией активации [4, 5].

То, что терпинолен появляется в продуктах реакции при более высоких температурах, можно объяснить большей по сравнению с остальными продуктами изомеризации свободной энергией активации.

Выводы. 1. Изомеризация α -пинена в условиях гомогенного кислотного катализа протекает через бимолекулярную стадию образования промежуточного продукта.

2. Скорость образования промежуточного продукта выше, чем скорость его распада, однако с увеличением температуры эта разница уменьшается, т. е. промежуточный продукт становится менее устойчивым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркевич Р. М., Ламоткин А. И., Резников В. М. Исследование процесса изомеризации α -пинена в присутствии органических кислот. 1. Зависимость состава продуктов изомеризации от условий реакции. — Химия древесины, 1985, № 2, с. 103—105.
2. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций / Под ред. Г. Б. Сергеева. Пер. с англ. М., 1978. 214 с.
3. Рудаков Г. А., Иванова Л. С., Писарева Т. Н., Боровская А. Г. Кинетика каталитической изомеризации жидкого α -пинена на титановом катализаторе. — Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1975, № 4, с. 7—9.
4. Джексон Р. А. Введение в изучение механизма органических реакций / Под ред. З. Н. Парнес. Пер. с англ. М., 1978. 192 с.
5. Рейнгард В. Х. Механизмы химических реакций. Пер. с нем. М., 1979. 304 с.

Поступило 27 III 1984