

О.С.Калкаманова, Д.О.Літвінов, А.М.Каратєєв

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ ФУРФУРИЛОКСИПРОПІЛЦИКЛОКАРБОНАТУ

Синтезовано фурфурилоксипропілциклокарбонат (ФОПЦК) із фурфурилгліцидилового етеру та вуглекислого газу. Реакцію карбонізації проведено як під тиском, так і за атмосферних умов у присутності амонієвих та фосфонієвих солей. Досліджено кінетичні закономірності синтезу та визначено фізико-хімічні константи ФОПЦК.

ВСТУП. Останнім часом хімія вуглекислого газу (CO_2) привертає значну увагу як з економічної, так і з екологічної точки зору. CO_2 — це необмежене, найпоширеніше та найдешевше джерело вуглецю, крім того, він нетоксичний та незаймистий газ, що може бути вилучений з природних джерел або відновлений як побічний продукт хімічних процесів. Хімічна утилізація CO_2 у промислових масштабах — це синтез циклокарбонатів (ЦК), яким в останні 20 років приділяється особлива увага, оскільки це новий клас сполук для отримання екологічно безпечних “неізоціанатних” полігідроксиуретанів (ПГУ) [1–5].

Синтезу ЦК присвячена велика кількість робіт, де досліджується, яким чином на реакцію впливають різноманітні каталізatori і каталітичні системи, спосіб використання CO_2 у надкритичному чи газоподібному стані та температурні умови [6–10]. Найбільш розповсюдженими каталізаторами для синтезу ЦК є четвертинні амонієві та фосфонієві солі.

Фурфурилоксипропілциклокарбонат (ФОПЦК) — це речовина багатоцільового призначення, яку повністю можна синтезувати із поновлюваних джерел сировини. У попередніх наших дослідженнях показано, що ФОПЦК використовується як основний компонент для отримання неізоціанатних ПГУ різної будови та як затверджувач рідкоскляних сумішей у ливарному виробництві [11, 12].

Дана робота присвячена вивченню кінетичних закономірностей синтезу ФОПЦК у присутності амонієвих і фосфонієвих солей різного складу та встановленню найкращих умов для цього.

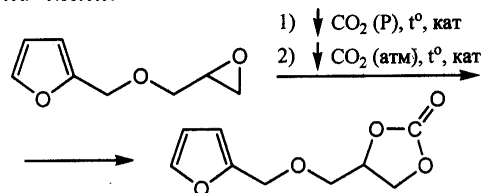
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фурфуриловий спирт (ФС) та епіхлоргідрин (ЕХГ) — комерційні реагенти, придбані в фірмі Лабораторний світ ЛТД. Вміст основної речовини

(ВОР) для всіх реагентів складає 99 %.

Каталізatori, які використовувалися для синтезу ФОПЦК: триетилбензиламоній бромід (ТЕБАБ), триметилцетиламоній бромід (ТМЦАБ), тетраетиламоній бромід (ТЕАБ), триетилбензиламоній хлорид (ТЕБАХ), тетрафенілфосфоній бромід (ТФФБ), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ).

Фурфурилгліцидиловий етер (ФГЕ) — вихідну речовину для синтезу ФОПЦК, отримували реакцією конденсації ФС із ЕХГ за методикою, представленою в роботі [13]. ФГЕ має $t_{\text{кип}} = 100\text{--}104^\circ\text{C}$ при 11 мм.рт.ст.; $n_d^{20} = 1.4810$ (співпадає з літературними даними); $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$; е.ч. = 27.3 %. ВОР складає 98 %.

ФОПЦК синтезували взаємодією ФГЕ з CO_2 як у надкритичному стані, так і за атмосферних умов:



Для реакцій у надкритичному стані використовували автоклав об'ємом 300 мл. CO_2 завантажували з балону в рідкому стані.

Реакції за атмосферних умов проводили у циліндричному реакторі з пористим дном (матеріал, подібний до фільтру Шотта № 2), через яке подавали газоподібний CO_2 . Співвідношення внутрішнього діаметра реактору до стовпа рідини (ФГЕ) становить 1 до 4. Завантаження ФГЕ — 5 г, витрати CO_2 — 12 л/год.

Синтез ФОПЦК виконували в ізотермічних умовах. Реакцію контролювали за зміною епоксидного числа. Для математичних розрахунків застосовували базове диференційне рівняння для ізотермічних умов: $d\alpha/d\tau = k(T) \cdot f(\alpha_i)$, де

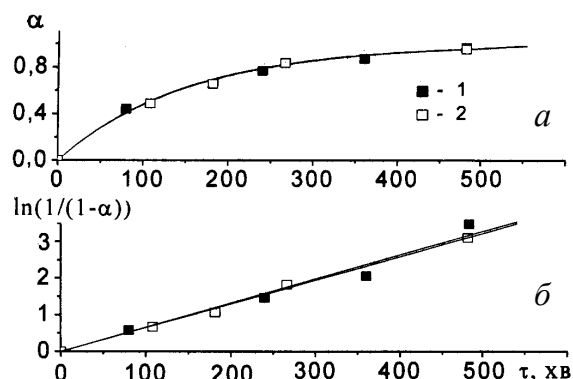


Рис. 1. Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК під тиском CO_2 при 90°C . *a* — ступінь завершеності $\alpha = 1 - e^{-k\tau}$; *b* — анаморфоза кінетичної кривої у рамках рівняння 1-го порядку: 1 — ТФФБ (2% мас.); 2 — ТБАБ (2% мас.); $k = 0.66$ (1), $0.647 \cdot 10^{-2} \text{ х}^{-1}$ (2). Тут і на рис. 2 символи — експериментальні дані, суцільні лінії — результати обчислень.

відношення об'ємів вихідного реагенту (ФГЕ) до об'єму реактору — 1/10 (зменшення співвідношення об'ємів знижувало вихід продукту при однакових умовах синтезу; збільшення співвідношення об'ємів не впливало на вихід продукту). Оптимальний початковий тиск в реакторі під час завантаження CO_2 — 3.2 МПа (зростання початкового тиску не впливає на вихід та швидкість реакції), температура реакції 90°C , масова частка каталізатора 2%. Експериментальні результати синтезу ФОПЦК при вказаних вище параметрах реакції добре описуються кінетичним рівнянням першого порядку (рис. 1).

Щоб порівняти кінетичні характеристики, синтез ФОПЦК за атмосферних умов проводили при 90°C та з масовою часткою каталізатора 2% (рис. 2). Для розрахунку значень енергії активації синтезу ФОПЦК досліджували при різ-

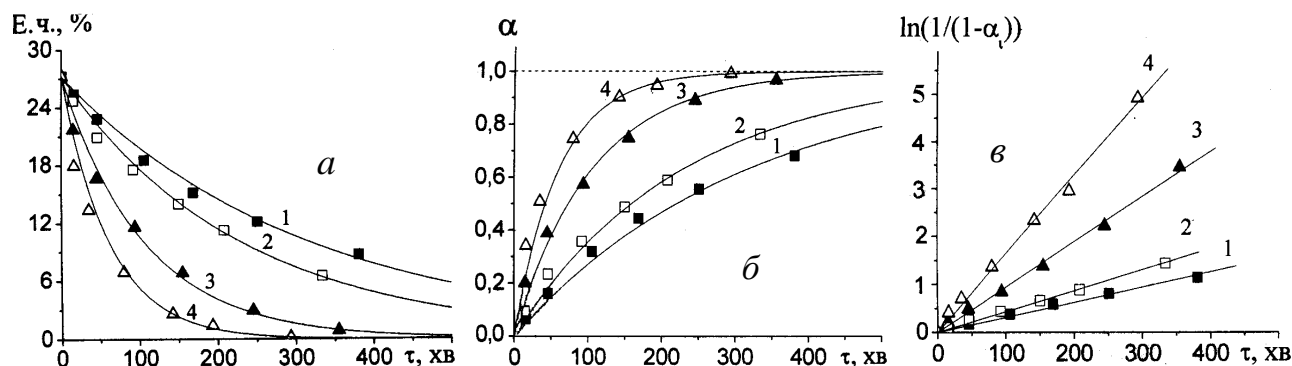


Рис. 2. Залежність епоксидного числа (*a*), ступінь завершеності (*b*), анаморфоза кінетичної кривої у рамках рівняння 1-го порядку (*c*) синтезу ФОПЦК за атмосферних умов, каталізатор — ТФФБ (2% мас.) за температур: 1 — 72, 2 — 82, 3 — 95, 4 — 105; $k = 0.315$ (1), 0.436 (2), 0.946 (3), 1.646 (4) $\cdot 10^{-2} \text{ х}^{-1}$ (*c*).

$d\alpha/d\tau$ — швидкість реакції; $k(T)$ — константа швидкості відповідно до рівняння Ареніуса; $f(\alpha_i)$ — кінетична функція; α_i — ступінь завершення реакції до моменту часу τ_i ; n — порядок реакції. У розрахунках використовували таке кінетичне рівняння: $f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n$.

Значення енергії активації обчислювали графічною обробкою експериментальних даних в ареніусівських координатах $\ln k = f(1/T)$.

ПМР-спектроскопію проводили з допомогою спектрометра Varion Mercury VX-200, розчинник $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, ІЧ-спектроскопію — на спектрофотометрі Specord IR 75 з призми NaCl , KBr .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Під час дослідження синтезу ФОПЦК з використанням надкритичного CO_2 встановлено оптимальне спів-

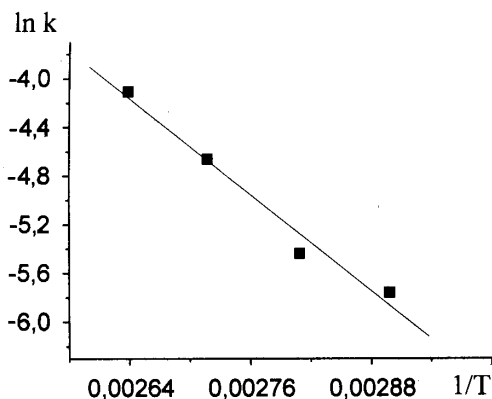


Рис. 3. Розрахунок E_a синтезу ФОПЦК за атмосферних умов у рамках ареніусівських координат, каталізатор — ТФФБ (2% мас.). $E_a = 54.6 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

них температурах (рис. 2), сам розрахунок наведено на рис. 3.

Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов з іншими каталізаторами (масова частка каталізатора 2 %) наведені в табл. 1. Каталітичну активність каталізаторів досліджували за однієї мольної концентрації та при 87 °С (табл. 2). Отриманий ФОПЦК як під тиском CO₂, так і за атмосферних умов має абсолютно однакові фізико-хімічні константи (табл. 3).

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри синтезу ФОПЦК за атмосферних умов ($n = 1$)

Каталізатор	t , °С	k , $10^{-2}x^{-1}$	E_a , кДж/моль
БТЕАБ	72	0.175	73.4 (±0.6)
	82	0.379	
	95	0.890	
	105	1.646	
БТЕАХ	72	0.207	63.9 (±3.2)
	82	0.479	
	93	0.729	
	100	1.196	
ТЕАБ	72	0.416	55.1 (±1)
	82	0.777	
	95	1.408	
	105	2.282	
ТМЦАБ	72	0.291	55.1 (±1.3)
	82	0.557	
	95	0.969	
	105	1.618	
ТБАБ	72	0.341	53.5 (±2)
	82	0.649	
	95	1.097	
	105	1.723	

Т а б л и ц я 2

Активність каталізаторів у синтезі ФОПЦК ($C_{кат} = 0.071$ моль/л)

Каталізатор	$C_{кат}$, % мас.	k , $10^{-2}x^{-1}$
ТЕАБ	1.3	1.197
ТФФБ	2.6	0.988
ТБАБ	2.0	0.624
ТМЦАБ	2.3	0.559
БТЕАБ	1.7	0.519
БТЕАХ	1.4	0.397

Т а б л и ц я 3

Фізико-хімічні константи синтезованих ФОПЦК та ФГЕ

Показник	ФОПЦК	ФГЕ
$T_{кип}$, °С ($P = 10$ мм рт.ст)	192–194	104
n_d^{20}	1.4920	1.4810
ρ , г/см ³ ($t = 25$ °С)	1.45	1.122
Е. ч., %	0.15	27.3

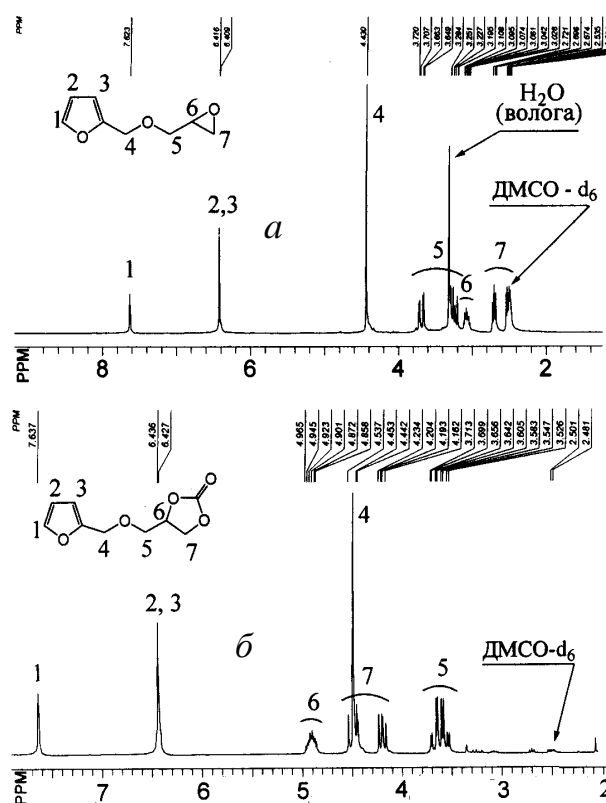


Рис. 4. ПМР-спектри синтезованих ФГЕ (а) і ФОПЦК (б).

Будову ФОПЦК досліджували методами ПМР- (рис. 4) та ІЧ-спектроскопії (рис. 5). ІЧ-спектри знімали у розчині диметилсульфоксиду (ДМСО) для зменшення інтенсивності смуги поглинання карбонільної групи в циклокарбонаті.

Аналіз ПМР-спектрів (рис. 4) показав, що утворився циклокарбонат, сигнали протонів (6,7H) ФГЕ після синтезу ФОПЦК зсуваються в область слабого поля. Оскільки епоксидне кільце перетворюється на циклокарбонатне, відбуває-

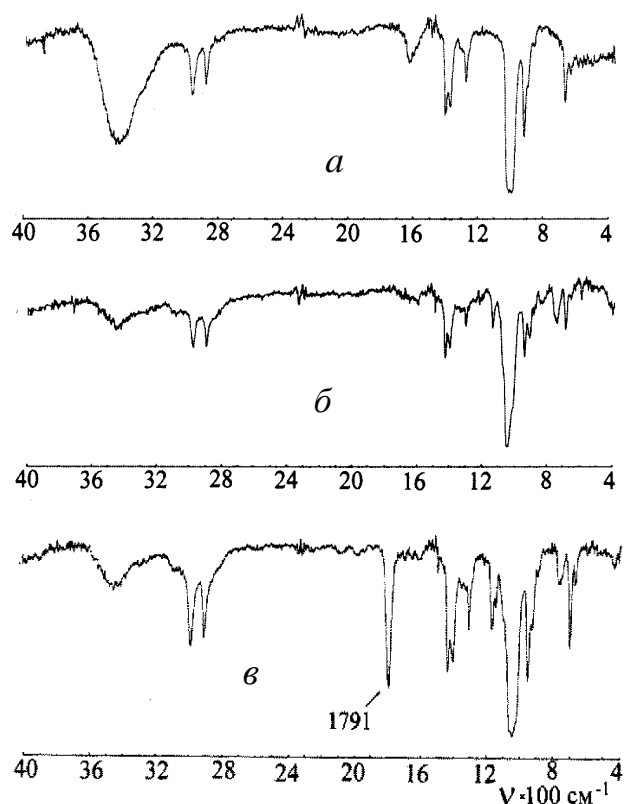


Рис. 5. ІЧ-спектри ДМСО (а), ФГЕ (б) та ФОПЦК (в).

ться зміна електронної густини у середині кільця, що і впливає на зсув сигналів протонів (6,7H). Зміна електронної густини також впливає на зсув (5H) протону, який знаходиться поруч з циклокарбонатним кільцем. Зсуви протонів (1,2, 3,4H) залишаються без зміни.

Поява смуги поглинання при 1791 см^{-1} (рис. 5,в) вказує на валентні коливання карбонільної групи циклокарбонатного кільця в молекулі ФОПЦК.

Результати синтезу ФОПЦК під тиском CO_2 та за атмосферних умов вказують на те, що ця реакція швидше (в 1.66 рази) проходить за атмосферних умов. Із використаних каталізаторів найбільшу каталітичну активність виявляє ТЕАБ.

Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”

РЕЗЮМЕ. Синтезовано фурфурілоксипропилциклокарбонат (ФОПЦК) із фурфурілгліциділового ефіра та вуглекислого газу. Реакція карбонізації проведена як під тиском, так і при атмосферних умовах в присутстві аммонієвих та фосфонієвих солей. Вивчено кінетичні закономірності синтезу та визначено фізико-хімічні константи ФОПЦК.

SUMMARY. Furfuryl oxypropyl cyclocarbonate (FOPCC) has been synthesized from furfuryl glycidyl ether and carbon dioxide. The carbonization reaction was carried out both under the pressure and atmospheric conditions in the presence of ammonium and phosphonium salts. There were investigated kinetics of synthesis and defined physico-chemical constants FOPCC.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chunshan Song // Catal. Today. -2006. -**115**, № 1–4. -P. 2–32.
2. Takeshi Endo // Prepr. Pap.-Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. -2004. -**49**, № 1. -P. 112–113.
3. North M., Pasquale R., Young C. // Green Chem. -2010. -№ 12. -P. 1514–1539.
4. Webster D.C. // Progress in Organic Coatings. -2003. -**47**, № 1. -P. 77–86.
5. Михеев В.В. Неизоцианатные полиуретаны. -Казань: КНИТУ, 2011. -С. 292.
6. Пат. 5095124, США, Cl. C07D 407/00; C07 D 301/00. -Publ. 10.03.1992.
7. Tadatomi Nishikubo, Atsushi Kameyama, Jun Yamashita et al. // J. Polymer Sci. Pt A: Polym. Chem. -1993. -**31**, № 4. -P. 939–947.
8. Jeong-Yeol Moon, Jeong-Gyu Yang, Sung-Mi Jung et al. // Korean. J. Chem. Eng. -1997. -**14**, № 6. -P. 507–512.
9. Calo V., Nacci A., Monopoli A. et al. // Org. Lett. -2002. -**4**, № 15. -P. 2561–2563.
10. Jin-Quan Wang, De-Lin Kong, Jian-Yu Chen et al. // J. Molecular Catal. A: Chem. -2006. -**249**, № 1–2. -P. 143–148.
11. Калкаманова О.С., Пантелеєва Л.В., Литвинов Д.А. и др. // Башкир. хим. журн. -2012. -**19**, № 5. -С. 43–45.
12. Берлизева Т.В., Пономаренко О.И., Каратеев А.М. и др. // Компрессорное и энергетическое машиностроение. -2013. -№ 3(33).
13. А.с. 578312 СССР, кл. C 07 D 407/12. -Опубл. 30.10.77; Бюл. № 40.

Надійшла 23.06.2014