

мували протягом доби за кімнатної температури, фільтрували, промивали ацетоном. Продукти реакції добре розчиняються у воді, частково розчинні в етиловому спирті та ацетоні.

**Калієва сіль 4-гліцин-1,2-нафтохінону 24:** Вихід 88 %; т. топл 288–290 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3392 (N-H), 3171–3131 (C-H аром.). Знайдено, %: С 50,98; Н 2,56; N 5,00. С<sub>12</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>4</sub>НК. Обчислено, %: С 53,53; Н 2,97; N 5,2.

**Калієва сіль 4-β-аланін-1,2-нафтохінону 25:** Вихід 90 %; т. топл 239–240 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3336 (N-H), 3164–3137 (C-H аром.), 2940 (C-H) . Знайдено, %: С 53,56; Н 4,19; N 3,87. С<sub>13</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>4</sub>НК. Обчислено, %: С 55,12; Н 3,53; N 4,95.

**Калієва сіль 4-лейцин-1,2-нафтохінону 26:** Вихід 83 %; т. топл 280–281 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3327 (N-H), 3147–3103 (C-H аром.), 2969 (C-H) . Знайдено, %: С 57,41; Н 4,38; N 4,27. С<sub>16</sub>Н<sub>16</sub>О<sub>4</sub>НК. Обчислено, %: С 59,07; Н 4,92; N 4,31.

**Калієва сіль 4-серин-1,2-нафтохінону 27:** Вихід 83%; т. топл 295–297 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3424 (O-H), 3391 (N-H), 3196–3169 (C-H аром.), 2947 (C-H). Знайдено, %: С 53,18; Н 3,16; N 4,35. С<sub>13</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>5</sub>НК. Обчислено, %: С 52,17; Н 3,34; N 4,68.

**Калієва сіль 4-метіонін-1,2-нафтохінону 28:** Вихід 80 %; т. топл 250–252 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3391 (N-H), 3156–3112 (C-H аром.), 3091 (C-H) . Знайдено, %: С 50,67; Н 3,67; N 3,67. С<sub>15</sub>Н<sub>14</sub>О<sub>4</sub>НСК. Обчислено, %: С 52,48; Н 4,08; N 4,08.

**Калієва сіль 4-фенілаланін-1,2-нафтохінону 29:** Вихід 90 %; т. топл 275–277 °С. ІЧ (KBr), см<sup>-1</sup>: 3392 (N-H), 3202–3182 (C-H бенз. кільця), 3172–3115 (C-H аром.), 3093 (C-H) . Знайдено, %: С 61,86; Н 4,2; N 2,84. С<sub>19</sub>Н<sub>15</sub>О<sub>4</sub>Н. Обчислено, %: С 63,51; Н 3,9; N 3,9.

**Висновки.** У результаті досліджень встановлено закономірності, визначено оптимальні умови та способи одержання нових амінокислотних похідних 1,2-нафтохінону. На основі синтезованих речовин здійснено ряд хімічних реакцій з одержанням калієвих солей та ацильованих сполук амінокислотних похідних 1,2-нафтохінону. Встановлено будову усіх синтезованих сполук, яку підтверджено за допомогою елементного аналізу, тонкошарової хроматографії, УФ- та ІЧ-спектрів

1. Schresta-Dawadi P., Bitter S., Fridkin M., Rahimipour S. *On the synthesis of naphthoquinonyl heterocyclic aminoacids // Synthesis.* – 1996. – С. 1468–1472. 2. Kallmayer H., Kruppert C. *Reactions between 1,2-naphthoquinones and arylhydrazines // Pharmazie.* – 2000. – № 11. – С. 817–820. 3. Schmidt E. *Reaction between amines and sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate // Industr. Eng. Chem. Anal.* – 1939. – № 11. – С. 99–100. 4. Folin O. *A system of blood analysis. III. A new colorimetric method for the determination of the amino acid nitrogen in blood // J. Biol.Chem.* – 1922. – № 51. – С. 377–401. 5. Saurina J. *Multivariate curve resolution applied to continuous-flow spectrophotometric titrations. Reaction between 1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid // Analytical Chemistry.* – 1995. – № 67. – С. 3722–3726.

## ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 66.095.132

Н.Я. Качмар-Кос, С.Р. Мельник

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

### ЕСТЕРИФІКАЦІЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ С<sub>2</sub>–С<sub>3</sub>

© Качмар-Кос Н.Я., Мельник С.Р., 2008

Досліджено закономірності естерифікації адипінової кислоти етиловим і *n*-пропіловим спиртами у закритій системі, вивчено вплив температури, природи спирту і каталізатора, розраховано кінетичні та активаційні параметри реакцій.

The features of esterification process of adipic acid with ethyl and propyl alcohols in the closed system have been investigated. The influence of temperature as well as nature of alcohol and catalyst onto process has been studied. The kinetic and activated parameters of reactions have been calculated.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Сьогодні все частіше постає проблема захисту довкілля та здоров'я людини не лише під час роботи на хімічних виробництвах. Наприклад, скорочується застосування ароматичних і хлорованих розчинників (метиленхлориду, ацетону, ароматичних вуглеводнів тощо). Перевагу надають розчиннику, який за однакової функціональності виявляє незначний вплив на довкілля і є значно безпечнішим, зокрема, характеризується незначною токсичністю, високою температурою спалаху, не є канцерогенним, не руйнує озоновий шар. Проблема постає у пошуку таких розчинників, які б задовольняли поставлені вище вимоги.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Фірма DuPont пропонує використовувати як "альтернативний розчинник" двоосновний естер (DBE), одержаний на основі сумішей диметиллових естерів глутарової, адипінової та бурштинової кислот. Він відповідає показникам безпеки та має широкий спектр застосування як розчинник лакофарбової продукції; одночасно DBE можна застосовувати як проміжний продукт у ряді синтезів [1]. Водночас, інтерес становлять й дієстери інших аліфатичних спиртів.

**Метою роботи** було вивчити вплив температури, природи спирту і каталізатора на перебіг реакції естерифікації адипінової кислоти етиловим і *n*-пропіловим спиртами та встановити її кінетичні та активаційні параметри з подальшим застосуванням отриманих результатів для оптимізації технологічного процесу одержання відповідних дієстерів.

У дослідженнях використовували: адипінову кислоту (АК) – сорт вищий (ГОСТ 10558–80); спирт етиловий ректифікований (ЕС), осушений за допомогою  $\text{CuSO}_4$  до вмісту вологи 99,5 об. %; інші реактиви – марки х.ч.: *n*-пропіловий спирт (ПС), каталізатори – сульфатну (СК) та *n*-толуол-сульфо кислоту (*n*-ТСК). Спирти додатково очищали дистиляцією, чистоту перевіряли хроматографічно і за показником заломлення. Кінетичні дослідження вели у діапазоні температур 338–358 К з інтервалом 5–10 К. Температуру реакційної маси підтримували з точністю  $\pm 0,5$  К. Мольне співвідношення адипінова кислота : спирт становило 1 : 20, а концентрації каталізаторів – 0,014 моля/л.

Експерименти вели у закритій системі за методикою, описаною у [2]. Поточну концентрацію дієстеру визначали хроматографічно, а вміст у реакційній суміші АК та її моноестеру – розрахунковим методом з використанням результатів хроматографічного аналізу і титриметричного визначення кислотного числа для схеми перетворення АК у присутності надлишку спирту [2]:



де *K* – адипінова кислота, *KE* – моноестер, *E* – дієстер адипінової кислоти.

За кінетичними кривими розраховували ефективні константи реакцій псевдопершого порядку, а діленням їхніх значень на концентрації каталізатора і спирту визначали істинні константи швидкостей реакцій.

Істинні константи швидкостей реакцій та їхні співвідношення за різних температур наведені у табл. 1.

Таблиця 1

**Константи швидкостей реакцій  
та їхні співвідношення при естерифікації АК спиртами C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>**

Реакційна система	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub>
-------------------	----------------	----------------	--------------------------------	----------------	----------------	--------------------------------	----------------	----------------	--------------------------------

	$л^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			$л^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			$л^2 \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$		
ЕС-АК	СК (348К)			СК (343К)			СК (338К)		
	0,0033	0,0046	1,4	0,0023	0,0030	1,3	0,0018	0,0021	1,2
ПС-АК	СК (358К)			СК (353К)			СК (343К)		
	0,0045	0,0272	6,0	0,0034	0,0227	6,7	0,0023	0,0182	8,0
ЕС-АК	n-ТСК (348К)			n-ТСК (343К)			n-ТСК (338К)		
	0,0025	0,0028	1,1	0,0021	0,0023	1,1	0,0017	0,0019	1,1
ПС-АК	n-ТСК (353К)			n-ТСК (343К)			n-ТСК (338К)		
	0,0040	0,0113	2,9	0,0023	0,0096	4,3	0,0015	0,0085	5,6

Як бачимо, з підвищенням температури процесу істинні константи швидкостей обох стадій реакції зростають, проте співвідношення  $k_2/k_1$  зменшується при естерифікації АК *n*-пропанолом і незначно зростає при її естерифікації етанолом у присутності обох каталізаторів.

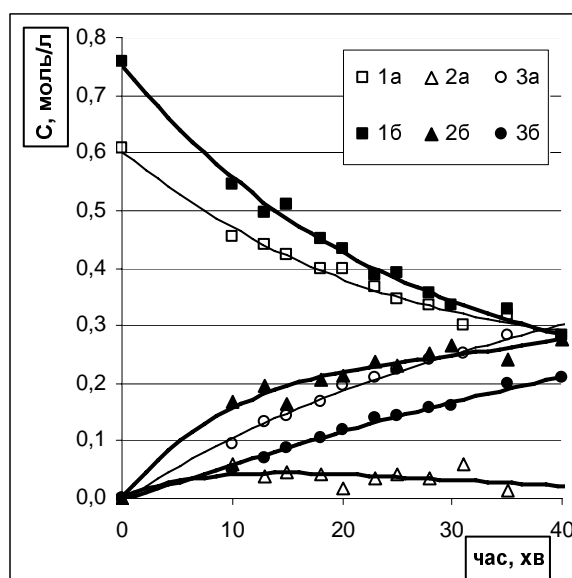
Усі співвідношення істинних констант швидкостей реакцій є більшими за одиницю – це вказує на те, що швидкість перетворення моноестеру буде вищою, ніж швидкість витрати кислоти. Це співвідношення також дає змогу характеризувати зміну концентрації проміжної сполуки – моноестеру АК. Чим більшим є значення  $k_2/k_1$ , тим ближче до початкового моменту реакції максимум нагромадження моноестеру і тим меншою є його кількість [3]. Очевидно, що при естерифікації АК *n*-пропіловим спиртом перетворення моноестеру відбуватиметься швидко, тоді як при естерифікації АК етиловим спиртом – навпаки, повільно.

На рисунку наведено криві зміни концентрацій реагентів при температурі 343 К у присутності каталізатора СК. Як бачимо, при естерифікації АК *n*-пропанолом поточна концентрація монопропіладипінату практично не перевищує 0,05 моля/л, а при естерифікації АК етиловим спиртом є вищою більше ніж у 5 разів.

Оскільки важливими технологічними показниками естерифікації є якомога більші вихід дієстеру і конверсія кислоти та щонайменший вихід моноестеру АК, то розраховували виходи цільового і проміжного продуктів реакції та конверсію АК. У табл. 2 наведена залежність виходів моно- та дієстерів спиртів  $C_2-C_3$  від ступеня перетворення АК. Виходи розраховані на момент досягнення конверсії кислоти до 70–76 %, надалі ж кількість утвореної під час реакції води є достатньою для гідролізу утворених моноестеру та дієстеру і гальмування реакції. Водночас встановлено, що зміна температури на виходи дієстеру і моноестеру практично не впливає.

Як бачимо, при естерифікації АК *n*-пропанолом вихід дієстеру перевищує вихід моноестеру, тоді як при естерифікації ЕС спостерігається протилежна закономірність. Водночас для ПС з використанням каталізатора СК одержані кращі показники процесу, ніж з ТСК.

Енергії активації та передекспоненційні множники констант швидкостей реакцій естерифікації АК спиртами  $C_2-C_3$  розраховували графічним методом за залежністю  $\ln k - f(1/T)$ . Результати наведено у табл. 3.



Кінетичні криві зміни концентрації АК (1) моноестерів АК (2) та нагромадження її діестерів (3) при естерифікації *n*-пропіловим (а) та етиловим (б) спиртами за температури 343 К. Концентрація каталізатора  $C(СК) = 0,014$  моль/л

Таблиця 2

### Вихід продуктів реакції залежно від ступеня перетворення АК

Каталізатор	Конверсія АК, %	Вихід, %		Конверсія АК, %	Вихід, %	
		діестеру	моноестеру		діестеру	моноестеру
	АК + <i>n</i> -пропіловий спирт			АК + етиловий спирт		
ТСК	53,6	36,6	18,0	53,4	19,3	35,3
СК	53,6	47,3	7,2	53,7	20,7	34,3
ТСК	66,5	61,7	5,9	64,0	27,0	38,3
СК	65,5	64,3	2,2	64,5	29,7	36,2
ТСК	75,9	61,8	15,3	72,6	34,4	39,8
СК	71,1	70,0	1,3	71,3	33,4	39,4

Таблиця 3

### Активаційні параметри реакцій естерифікації спиртами $C_2-C_3$

Активаційні параметри	АК-ЕС		АК-ПС	
	СК	п-ТСК	СК	п-ТСК
$E_1$ , кДж/моль	55,0	45,8	46,9	59,5
$E_2$ , кДж/моль	62,9	44,4	21,6	19,3
$k_{0,1}$ , л <sup>2</sup> *моль <sup>2</sup> *с <sup>-1</sup>	$6,1 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^6$
$k_{0,2}$ , л <sup>2</sup> *моль <sup>2</sup> *с <sup>-1</sup>	$1,2 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^0$

Значення енергій активацій підтверджують попередні результати: як бачимо, при естерифікації АК *n*-пропанолом друга стадія реакції є енергетично вигіднішою, і це пояснює низький вихід монопропілового естеру АК. При естерифікації етиловим спиртом енергії активацій другої стадії реакції вищі, а, отже, перетворення моноестеру на діестер є менш енергетично вигідним.

**Висновки.** Досліджено реакцію естерифікації адипінової кислоти етиловим і *n*-пропіловим спиртами у закритій системі. Встановлено залежність співвідношення виходів моноестерів : діестерів від температури, природи каталізатора і спирту. На основі первинних кінетичних кривих обчислені

кінетичні (константи швидкості витрати реагентів і нагромадження продуктів) та активаційні параметри реакції.

1. Altnau G. Risikopotentiale von Lösemitteln systematisch bewerten // *Farbe&Lack*. – 1997. – № 9 (103). – S. 34–37. 2. Мельник С.Р., Качмар-Кос Н.Я. Естерифікація буриштинової кислоти ізобутиловим спиртом // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2007. – № 4 – С. 48–51. 3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. *Химическая кинетика и катализ*. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. – 551 с.

УДК 678.747

Ю.А. Курташ, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк  
Національний університет “Львівська політехніка”

## КООЛГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З ВИКОРИСТАННЯМ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИМЕТАНОЛУ

© Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О., 2008

**Описано одержання нафтополімерних смол олігомеризацією водневих фракцій C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub> з використанням трет-бутилпероксиметанолу. Встановлено основні закономірності та вибрано оптимальні умови олігомеризації.**

**The synthesis of aromatic petroleum resins by fractioni C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> oligomerization in the presence of *tret*-butylperometanol. The major features of the process have been investigated and optimum conditions have been selected.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Під час піролізу вуглеводневої сировини (дизельне паливо або бензин) на етиленових установках, крім цільових газоподібних продуктів (етилен, пропілен), утворюється значна кількість (25–30 мас. %) рідких побічних продуктів, кваліфіковане використання яких є необхідною умовою для забезпечення рентабельності виробництва. Одним із методів їхнього використання є одержання на основі фракцій (РПП) коолігомерів, відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС).

РПП – це складна суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних (бензол, толуол, ксилол, нафталін, антрацен), циклічних (ізопрен, диметилбутадиєн, циклопентадиєн, дициклопентадиєн, піперилєн), вінілароматичних (стирол, метилстирол, етилбензол, вінілтолуол, інден, метилінден) та інших. До складу РПП входять, зокрема, фракції C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub>, що містить значну кількість (до 60 %) алкенілароматичних та дієнових вуглеводнів, і нині використовується переважно для одержання нафтополімерних смол (НПС) [1, 2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На території України НПС виготовляють радикальною олігомеризацією вуглеводневих фракцій C<sub>8-9</sub> (або C<sub>9</sub>), яка дає змогу одержувати світлу смолу без утворення відходів виробництва [1]. В отриманні НПС важливе місце займає пошук ефективного ініціатора та підбір оптимальних умов синтезу. Відомими ініціаторами таких процесів є: ацилпероксида, гідропероксида [2], термостабільні алкілпероксида [3] та кремній-органічні пероксида. Для олігомеризації фракції C<sub>5</sub> найчастіше використовують іонну (каталітичну) олігомеризацію, яка дає змогу вести процес за невисоких температур. Однак у зв'язку з складнощами у технологічному плані такий метод коолігомеризації в Україні не використовується.

У попередніх роботах [4–6] нами запропоновано здійснювати коолігомеризацію цих фракцій з використанням олігопероксидного та амінопероксидних ініціаторів, під час синтезу яких використовується трет-бутилпероксиметанол – ТБПМ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C–O–O–CH<sub>2</sub>–OH). Оскільки він