

І. П. Полюжин, А.І. Гладій, Й. Й. Ятчишин, Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ТА КІНЕТИЧНИЙ КОМПЕНСАЦІЙНІ ЕФЕКТИ РЕАКЦІЙ АЦИЛЮВАННЯ ГІДРОКСИПОЛІАЛКІЛЕНОКСИ (МЕТ) АКРИЛАТІВ МАЛЕЇНОВИМ ТА ФТАЛЕВИМ АНГІДРИДАМИ

© Полюжин І. П., Гладій А. І., Ятчишин Й. Й., Цюпко Ф. І., Ларук М. М., 2015

На основі кінетичних даних показано існування термодинамічного та кінетичного компенсаційних ефектів каталітичного та некаталітичного ацилювання гідроксиполіалкіленокси (мет) акрилатів малеїновим (МА) та фталевим ангідридами (ФА). Порівняно кінетичний компенсаційний ефект для різних ацилюючих агентів на основі експериментальних та літературних даних. Встановлено, що збільшення енергії активації, яке зокрема помітно спостерігається для ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату, при переході до каталітичних процесів, компенсується зростанням величини приєкспоненти такою мірою, що константи швидкості, які розраховані за температурними залежностями для каталітичних процесів, є завжди більшими, ніж для ацилювання без каталізатора.

Ключові слова: термодинамічний компенсаційний ефект, кінетичний компенсаційний ефект, ацилювання, гідроксиполіалкіленокси (мет) акрилат, малеїновий ангідрид, фталевий ангідрид.

On the basis of kinetic data the existence of thermodynamic and kinetic compensation effects for catalytic and non-catalytic acylation hydroxypolyalkylenoxy (meth) acrylates by maleic and phthalic anhydride is shown. The comparison of kinetic compensation effect for different acylation agents based on experimental and literature data was made. It was found that the increase in the activation energy, which is observed particularly noticeable for acylation of 2-hydroxyethylmetacrylate, at the transition to catalytic processes is offset by value of pre-exponential factor rising to the extent that the rate constants, calculated for the temperature dependences for catalytic processes are always greater than acylation without catalyst.

Keywords: thermodynamic compensation effect, kinetic compensation effect, acylation, hydroxypolyalkylenoxy (meth) acrylate, maleic anhydride, phthalic anhydride.

Постановка проблеми. Полімери на основі карбоксильмісних мономерів, так звані полікарбоксилати, мають широкий спектр застосування. Зокрема, полікарбоксилати гребеневої структури з бічним поліоксиалкіленовим фрагментом ефективно використовуються як суперпластифікатори бетонних сумішей, як деемульгуючі агенти, антикорозійні покриття та інгібітори солевідкладення у процесах переробки нафти. Відомо [1], що гребеневі полімери синтезуються трьома основними методами. Перший з них полягає у прищепленні синтезованих бокових ланцюгів до основного [2] (так званий grafting onto метод). Основним недоліком цього методу є неможливість контролю послідовності центрів прищеплення вздовж основного ланцюга. Другий метод передбачає синтез активних центрів уздовж основного ланцюга (синтез макроініціатора) і зростання бокових ланцюгів з цих центрів шляхом полімеризації [3] (так званий grafting from метод). Неможливість прямого визначення розміру бокових ланок отриманих полімерів є основним недоліком методу макроініціатора. Третій метод має назву макромономерного (grafting through) [4], який є двостадійним. Спочатку здійснюється синтез

майбутніх бічних ланцюгів – макромономерів, а потім проводиться кополімеризація макромономеру і мономеру, який утворює основний ланцюг полімеру. Макромономерний метод є найперспективнішим методом синтезу гребневих полімерів, оскільки не потребує проведення фракціонування для розділення прищепленого мономера як від основного ланцюга, так і від бічних. Він дає змогу одержувати гребеневі полімери з великою щільністю і рівномірним розподілом центрів розгалуження. Однак при цьому набуваються великі значення полідисперсності за довжиною основного ланцюга, що є недоліком методу. У випадку правильного вибору умов синтезу макромономерним методом можна одержувати різноманітні гребеневі полімери із заданою будовою.

Для отримання полікарбоксилатів гребеневої структури з бічним поліоксикалієновим фрагментом та віддаленою карбоксильною групою доцільно використовувати макромономери, які можна синтезувати із промислово доступних вихідних речовин, зокрема гідроксиполіалкіленокси (мет) акрилатів (ГПАМА) та малеїнового (МА) або фталевого (ФА) ангідридів [5,6]. Дослідження кінетичних закономірностей та енергетики реакції ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот є необхідним для проектування виробництва нових карбоксилвмісних мономерів.

Кінетичний компенсаційний ефект (ККЕ) полягає в тому, що значення енергій активації (E) та приекспоненційних множників (A) у рівнянні Арреніуса для ряду однотипних реакцій змінюються симбатно і це математично виражається лінійною залежністю $\ln(A) = \alpha + \beta \cdot E$. Константи швидкості в певній серії однотипних реакцій є близькими між собою, оскільки зміна величин констант швидкостей за зміни енергії активації E частково компенсується відповідними змінами величини A . Однотипними вважають реакції, які відрізняються будовою одного з реагентів або умовами проведення, наприклад, каталізатор, середовище тощо [7]. Термодинамічний компенсаційний ефект (ТКЕ), який спостерігається для однотипних процесів, полягає в тому, що зміни констант рівноваги утворення активованого комплексу (переходу до активованого стану), зумовлені змінами стандартних ентальпій $\Delta H^\ddagger$, частково компенсуються відповідними змінами ентропій $\Delta S^\ddagger$ цього стану. Математично ТКЕ виражається рівнянням прямої $\Delta H^\ddagger = \alpha + \beta \cdot \Delta S^\ddagger$ і завжди кутовий коефіцієнт β , який відповідає ізокінетичній температурі, є позитивною величиною. При ізокінетичній температурі швидкість хімічних реакцій є однаковою для всіх однотипних процесів цієї серії.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [8] показано наявність ТКЕ для етерифікації бурштинової (БК) та адипінової (АК) кислот спиртами C_2-C_5 до моно- та диестерів при каталізі сульфатною та пара-толуолсульфокислотою (п-ТСК), а також визначено ізокінетичні температури, які залежать від каталізатора та дикарбонової кислоти і для утворення моноестерів знаходяться в межах 343–367 К, а для диестерів – 355–428 К. У монографії [9] на с. 51 наведено графічну залежність для ККЕ ацилювання алілового спирту хлорангідридами насичених (етанової та бутанової) та ненасичених (акрилової, метакрилової та кротонової) кислот, яку, як і рівняння Тафта використовували для дослідження механізму та впливу замісника на реакційну здатність хлорангідриду. В цій самій роботі на с. 68–73 розглянуто наявність ТКЕ для ацилювання алілового спирту кротоноїлхлоридом у 18 різних розчинниках. У публікації [10] як найближчій до нашої тематики, запропоновано механізм реакції каталітичного ацилювання спиртів ФА у присутності основних каталізаторів, який показано на рис. 1.

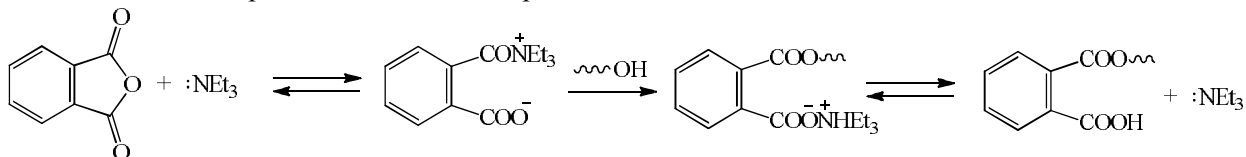


Рис. 1. Механізм реакції каталітичного ацилювання спиртів на прикладі ФА [10]

Серед результатів сучасних досліджень можна знайти достатню кількість даних для параметрів температурних залежностей реакцій каталітичного ацилювання кислотами, наприклад

[11, 12], однак при цьому кінетику алкоголізу ангідридів кислот практично не висвітлено в літературі, про що згадується в монографії [9] на с. 34, де вказується на проміжне положення ангідридів між високоактивними хлорангідами та кислотами за реакційною здатністю при взаємодії з гідроксилвмісними сполуками. Зокрема, в роботі [13] порівняно результати кінетичних досліджень гомогеннокаталітичної та некаталітичної взаємодії ФА та 2-етилгексанолу з утворенням диестеру і для різних кінетичних рівнянь зроблено підсумок параметрів температурної залежності Арреніуса, а також зазначено, що швидкість реакції залежить від концентрації моноестеру і не залежить від концентрації спирту, який ймовірно в умовах дослідження був взятий у помітному надлишку. Пізніше ці самі автори (*Skrzypek, Sadlowski*) в роботі [14] під час отримання диестерів дослідили кінетику ацилювання октилового, децилового та додецилового спиртів за допомогою МА з використанням сульфокатіоніту Dowex 50Wx8-100 як гетерогенного каталізатора, що є технологічно зручним для відокремлення каталізатора від реакційних сумішей. Встановлено [14], що швидкість реакції описується кінетичним рівнянням першого порядку за моноестером і має нульовий порядок за спиртом за молярного співвідношення спирту до МА в межах від 3 до 10, і визначено енергії активації та приєкспоненти для цієї кінетичної моделі загального першого порядку. Дослідження [15] кінетики було виконано під час синтезу диестерів ацилюванням нормальних спиртів з непарною кількістю вуглецевих атомів C_7 , C_9 , C_{11} за допомогою ФА за мольного співвідношення спирт:ФА = 3–10 та сульфатною кислотою (0,05 – 0,1 % мас.) як каталізатором в температурному діапазоні 413–453 К та вилученням води у потоці азоту для незворотності утворення диестеру з моноестеру. В роботі [15] було підтверджено кінетичну модель, раніше описану у роботі [13] для швидкості реакції першого порядку за моноестером та отримано параметри рівняння Арреніуса для ефективних констант швидкості. Для синтезу моноестеру дослідники в роботі [16] вивчали кінетику некаталітичної реакції МА та метилового спирту за мольного співвідношення 1:3 та отримали кінетичне рівняння другого порядку для швидкості нагромадження монометилмалеїнату, визначено величину E та A .

Мета роботи. Виявити на основі кінетичних даних існування термодинамічного та кінетичного компенсаційних ефектів каталітичного та некаталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату та гідроксигексапропіленоксикакрилату малеїновим та фталевим ангідридами, а також порівняти кінетичний компенсаційний ефект для різних ацилюючих агентів на основі експериментальних та літературних даних.

Експериментальна частина. Як промислово доступні були вибрані такі ГПАМА: 2-гідроксиетилметакрилат (HEMA) – товарна назва Bisomer® HEMA™ та гідроксигексапропіленоксикакрилат (PPA6) – товарна назва Bisomer® PPA6™, обидва виробництва компанії GEO (Англія). Як ацилюючі агенти були використані МА та ФА виробництва компанії BASF (Німеччина) зі вмістом основної речовини > 99 %.

Кінетичні експерименти проводили за такою загальною методикою: у скляний реактор, обладнаний механічною мішалкою і регулятором температури, вміщували відповідну масу певного ГПАМА та метоксигідроксінон як інгібітор термopolімеризації. Суміш нагрівали до заданої температури і додавали розраховану кількість МА або ФА, постійно перемішуючи. Молярне співвідношення ангідриду до ГПАМА становило 1:1,1. Для каталітичних процесів після досягнення заданої температури та додавання ангідриду вводили триетиламін (ТЕА) як каталізатор у межах від 1 до 1,25 % мольних від кількості ангідриду. Температуру реакційної суміші підтримували в межах ± 2 К від заданої температури, яка в кінетичних дослідженнях була в діапазоні 368–398 К для ФА та 333–363 К для МА. Проби реакційної суміші відбирали з періодичністю від 0,5 до 22 хвилин залежно від швидкості перебігу процесу та визначали кислотне число методом кондуктометричного титрування [17]. Для розрахунку ефективних констант швидкостей було прийнято кінетична модель незворотної реакції другого порядку для нееквімолярного співвідношення реагентів.

Результати експериментів та їх обговорення. В табл. 1 наведено отримані нами параметри температурних залежностей згідно із рівняннями Арреніуса та Ейрінга для каталітичного та некаталітичного ацилювання НЕМА та РРА6 ангідридами дикарбонових кислот, а рис. 2,а і 2,б показують існування ККЕ та ТКЕ для цих реакцій, які можна вважати однотипними. Значення ізокінетичної температури β , обчислене за нахилом співвідношення ТКЕ, становить 320 К і є співрозмірним з цією величиною згідно із роботою [8] у межах 343–367 К.

Слід зауважити, що у випадку ацилювання НЕМА при переході до каталітичного процесу спостерігається збільшення енергії активації для ФА на 50 кДж/моль (від 54,4 до 104 кДж/моль), а для МА на 27 кДж/моль (від 74,5 до 102 кДж/моль). Подібне меншою мірою спостерігається і для випадку МА+РРА6 – збільшення лише на 5 кДж/моль (від 80,0 до 85,4 кДж/моль), однак для ФА+РРА6 додавання каталізатора класично приводить до зменшення енергії активації на 23 кДж/моль (від 65,0 до 42,1 кДж/моль).

Таблиця 1

Параметри температурних залежностей згідно із рівняннями Арреніуса та Ейрінга для каталітичного та некаталітичного ацилювання НЕМА та РРА6 ангідридами дикарбонових кислот за кінетичним рівнянням другого порядку

Реакція	Температурний діапазон та температура, для якої розраховано константу швидкості, К	Розраховані константи швидкості $k \cdot 10^5$, л/(моль·с)	$\ln(A)$	E , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль
ФА+НЕМА некат.	378-398 / 378 К	5,71	7,54	54,4	-193	51,0
ФА+НЕМА кат.	368-388 / 378 К	167	26,7	104	-33	101
ФА+РРА6 некат.	378-398 / 378 К	1,99	9,86	65,0	-173	61,7
ФА+РРА6 кат.	378-398 / 378 К	9,00	4,08	42,1	-222	38,9
МА+НЕМА некат.	333-363 / 343 К	1,47	15,0	74,5	-130	71,6
МА+НЕМА кат.	343-363 / 343 К	2,57	25,2	102	-46	99,1
МА+РРА6 некат.	333-363 / 343 К	1,17	16,7	80,0	-115	77,0
МА+РРА6 кат.	333-353 / 343 К	3,55	19,7	85,4	-91	82,5

Збільшення енергії активації при переході до каталітичних процесів у випадках ФА+НЕМА, МА+НЕМА і МА+РРА6 компенсується зростанням A до такої величини, що константи швидкості, які розраховані за температурними залежностями для ацилювання з допомогою ФА за температури 378 К, а для МА – за 343 К і які наведено в табл. 1, для каталітичних процесів є завжди більшими, ніж для ацилювання без каталізатора. Подібне збільшення енергії активації на 10–20 кДж/моль для каталітичних процесів порівняно з некаталітичними можна також спостерігати за даними [18] ацилювання бегеновою кислотою децилового (від 68,1 до 86,2 кДж/моль), лаурилового (від 69,2 до 79,6 кДж/моль), мірістилового (від 64,5 до 78,6 кДж/моль) та цетилового (від 67,3 до 87,1 кДж/моль) спиртів за каталізу тетрабутоксититаном, про що згадується в оглядовій роботі [19]. В роботі [20] за рівноважною кінетичною схемою досліджено ацилювання метанолу ацетатною кислотою без каталізатора та за каталізу сульфокатіонітом *Amberlyst-15* і також отримано збільшення енергії активації на 17 кДж/моль для прямої реакції (від 20,12 до 37,63 кДж/моль) та на

5 кДж/моль для зворотної реакції (від 12,95 до 18,47 кДж/моль) при переході до каталізу. Ймовірно, збільшення енергії активації у випадку каталітичних процесів зумовлено утворенням комплексів за участю катализатора та реагентів, стереохімія яких є суттєвою.

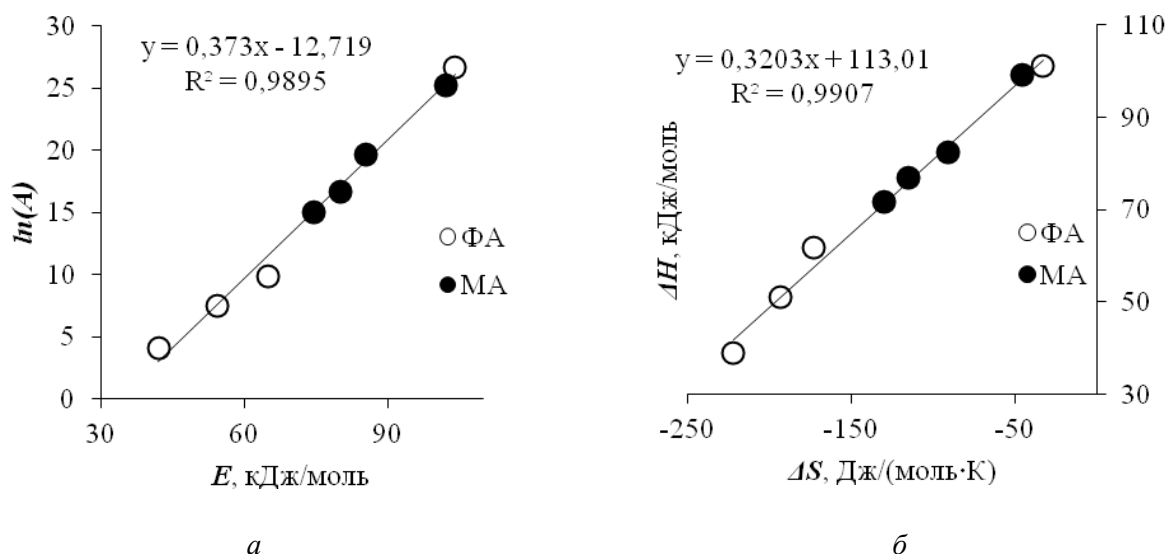


Рис. 2. Співвідношення компенсаційного ефекту для ацилювання НЕМА і РРА6 малеїновим та фталевим ангідридами: а – ККЕ; б – ТКЕ

У цій роботі також зроблено спробу узагальнення кінетичного компенсаційного ефекту для різних способів ацилювання спиртів. Відомо, що спирти можна ацилювати кислотами, а також ангідридами та хлорангідридами кислот. Як приклад ККЕ для ацилювання спиртів кислотами були взяті дані з робіт [11,12], де наведено величини A та E [кДж/моль] спиртів C_4 та C_5 ацилювання ацетатною кислотою в температурному діапазоні 343–378 К під час каталізу солями різних металів та кислот. Приєкспоненти A в роботах [8, 11, 12] відповідають кінетичній моделі реакції другого порядку за реагентами і з врахуванням концентрації катализатора мають розмірності $[л^2/(моль^2 \cdot с)]$. Інший приклад ККЕ було розглянуто нами на основі робіт [13–15] на прикладі утворення диестеру з моноестеру за кінетичним рівнянням першого порядку. Для демонстрації ККЕ при ацилюванні ангідридами кислот було взято наші дані каталітичного та некаталітичного ацилювання НЕМА і РРА6 малеїновим та фталевим ангідридами, а також дані з роботи [16].

У монографії [9] на с. 51 наведено графічне співвідношення для ККЕ у випадку ацилювання алілового спирту аліфатичними хлорангідридами кислот, дані якого було оцифровано нами за допомогою комп'ютерної програми [21], а також виконано перехід від десяткових логарифмів до натуральних для розмірності константи $[л/(моль \cdot с)]$ та для енергії активації від [ккал/моль] до [кДж/моль]. Проведено кореляцію ККЕ для всіх хлорангідридів за даними роботи [9] і результати наведено на рис. 3,а порівняно з ацилюванням ГПАМА за допомогою ФА та МА за кінетичною моделлю другого порядку, тобто розмірність A – $[л/(моль \cdot с)]$. У табл. 2 наведено співвідношення ККЕ для всіх розглянутих прикладів.

Як видно з рис. 3,а кореляції ККЕ для хлорангідридів та ангідридів за рівнянням швидкості другого порядку мають близькі відтинки a (-11,459 і -12,719), тоді як нахил прямої b для хлорангідридів є більшим в 1,25 разу ніж для ФА і МА, тобто енергія активації у випадку ацилювання ангідридами є більшою за однакових приєкспонентах, ніж енергетичний бар'єр для високоактивних хлорангідридів.

На параметри кореляцій ККЕ суттєво впливає вибір кінетичного рівняння, тому для порівняння каталітичних ацилювань ангідридами та ацетатною кислотою [11, 12] необхідно використовувати приєкспонент в однакових розмірностях. Було отримано константи швидкості реакції ацилювання НЕМА і РРА6 малеїновим і фталевим ангідридами у розмірності кінетичного рівняння реакції третього порядку з величин ефективних констант швидкостей (k_{ef}) і врахуванням

концентрації каталізатора згідно з (1), оскільки процес паралельно відбувається як каталітичним (k), так і некаталітичним (k_0) шляхом. Було прийнято перший порядок за ТЕА.

$$k = \frac{k_{\text{еф}} - k_0}{C_{\text{кат}}}. \quad (1)$$

Рис. 3, б порівняно з рис. 3, а для ангідридів підтверджує зміну параметрів кореляцій за зміни розмірності при експоненті, що відображається у суттєвому збільшенні відтинку α від -12,719 до -5,9713, тобто приблизно удвічі. Цікаво, що параметри ККЕ для каталітичного ацилювання ангідридами та ацетатною кислотою є близькими, хоча нахили цих прямих дещо відрізняються і для ацетатної кислоти нахил b є більшим на 6 %, тобто в обох випадках збільшення енергії активації практично однаково компенсується зростанням величини A .

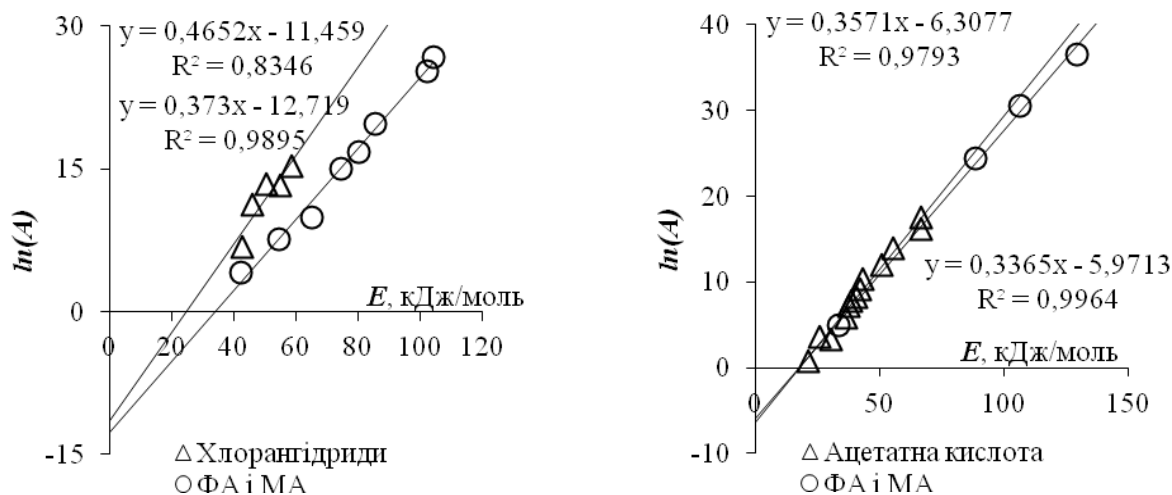


Рис. 3. Співвідношення ККЕ для ацилювання: а – ангідридами та хлорангідридами [9] за другим порядком; б – ангідридами та ацетатною кислотою [11,12] за третім порядком

Розглянувши дані для ККЕ, які наведено в табл. 2, можна зауважити, що кутові коефіцієнти b в цих залежностях, які стосуються АК та БК для кислотних каталізаторів (H_2SO_4 та п-ТСК), є близькими між собою і знаходяться в межах 0,27 – 0,34, тому для усіх даних роботи [8] ми зробили спробу спільної кореляції. Отриманий результат для об'єданого співвідношення ККЕ за даними роботи [8] показав добру кореляцію ($R^2 = 0,9882$) з усередненим значенням нахилу – 0,31, що свідчить про можливість віднесення цих реакцій до однотипних. Схожа ситуація спостерігається під час ацилювання різних спиртів ацетатною кислотою в присутності різних сольових та кислотних каталізаторів [11, 12], де за незначної різниці в нахилі прямої b (0,3571) відтинок α є більшим на 44 %.

ККЕ спостерігається не тільки за зміни каталізатора чи реагентів, але і за зміни розчинника, як це можна бачити за даними, що наведено в монографії [9] на с. 70. Слід зауважити, що для ацетону спостерігається суттєве відхилення від решти даних. При розгляді усіх цих результатів (разом з ацетоном) кореляція є дуже низькою ($R^2 = 0,6057$), а при виключенні цього розчинника кореляція в ККЕ зростає до ($R^2 = 0,8396$) і при цьому відносно незначно змінюються нахил b від 0,3605 до 0,3776 та відтинок α від -4,1611 до -4,5081. Підтвердженням можливої поліграфічної помилки даних в енергії активації для ацетону є добра залежність між $\ln(A)$ та $\Delta S^\ddagger$ ($R^2 = 0,9935$) та достатньо висока кореляція ($R^2 = 0,8755$) у випадку ТКЕ ([9] с. 73, рис. 2.13) для усіх розчинників, зокрема ацетону. Помітною є також різниця між кореляціями ККЕ для серії різних хлорангідридів та хлорангідриду кротонової кислоти в різних розчинниках, де спостерігається суттєво менш від'ємний відтинок α (-4,5081 відносно -11,459), при зменшенні нахилу b від 0,4652 до 0,3776.

Дані робіт [14, 15], які стосуються утворення диестерів у присутності кислотних каталізаторів різної природи і описують кінетику рівнянням швидкості першого порядку, в кореляціях ККЕ дещо відрізняються між собою. На гетерогенному каталізаторі нахил b є меншим (0,3019), ніж на сульфатній кислоті (0,3639), яка, як відомо, проявляє найвищу активність у реакціях естерифікації кислот спиртами. В роботі [13], яка також стосується утворення диестерів, містяться дані для температурних залежностей, що стосуються кінетичних рівнянь різних порядків, тому співвідношення ККЕ для них нами не розглядалися. Крім того, було зроблено спробу спільного розгляду наших даних для некаталітичного ацилювання ангідридами та даних з роботи [16], де отримували моноестер МА. Як видно з табл. 2, такий розгляд дає задовільну кореляцію ($R^2 = 0,8715$), і у цьому випадку дані з роботи [16] суттєво змінюють параметри кореляції порівняно з розглядом тільки наших даних – нахил b зменшується від 0,3756 до 0,2809 (на 34 %), що приводить до зміни відтинку a удвічі. Це, ймовірно, можна пояснити суттєвою різницею у будові спирту (метанол порівняно з НЕМА чи РРА6), а також умовами експерименту.

Таблиця 2

Параметри ККЕ для залежностей $\ln(A) = a + b \cdot E$

Ацилюючий агент і каталізатор	Порядок рівняння швидкості	a	b	R^2	Кількість точок в кореляції
МА, ФА (без каталізатора) + МА [16]	2	-6,5408	0,2809	0,8715	5
МА, ФА (без каталізатора)	2	-13,442	0,3756	0,9682	4
МА (без каталізатора + ТЕА)	2	-12,919	0,3752	0,9914	4
ФА (без каталізатора + ТЕА)	2	-12,703	0,3728	0,9856	4
МА, ФА (без каталізатора + ТЕА)	2	-12,719	0,3730	0,9895	8
МА, ФА (ТЕА)	3	-5,9713	0,3365	0,9964	4
Ацетатна кислота [11,12]	3	-6,3077	0,3571	0,9793	15
БК до моноестеру (п-ТСК) [8]	3	-3,1021	0,2874	0,8423	6
БК до диестеру (п-ТСК) [8]	3	-4,2847	0,3049	0,9796	6
АК до моноестеру (п-ТСК) [8]	3	-4,9925	0,3234	0,9663	6
АК до диестеру (п-ТСК) [8]	3	-3,3177	0,2749	0,9825	6
БК до моноестеру (H_2SO_4) [8]	3	-5,0627	0,3275	0,9958	6
БК до диестеру (H_2SO_4) [8]	3	-4,7884	0,3372	0,9943	6
АК до моноестеру (H_2SO_4) [8]	3	-4,8039	0,3211	0,9777	6
АК до диестеру (H_2SO_4) [8]	3	-4,3455	0,3228	0,9872	6
Усі дані за [8]	3	-4,381	0,3134	0,9882	48
Хлорангідриди кислот [9]	2	-11,459	0,4652	0,8346	5
Хлорангідрид кротонової кислоти + аліловий спирт в різних розчинниках без ацетону [9]	2	-4,5081	0,3776	0,8396	16
Малеїновий ангідрид [14] (Dowex 50Wx8-100)	1	-9,2148	0,3019	0,9965	3
ФА до диестеру (H_2SO_4) [15]	1	-13,574	0,3639	0,9981	3

Співвідношення ККЕ варто розглядати разом з ТКЕ, оскільки при цьому визначення параметра ізокінетичної температури є значно надійнішим. У монографії [7] вказано, що ізокінетична температура має певний фізичний зміст тільки тоді, коли її величини, визначені з ККЕ і ТКЕ, є близькими між собою. Величина ізокінетичної температури, яку зручно визначати з ТКЕ і яка суттєво відрізняється від величини, визначеної за ККЕ, повинна розглядатися тільки як звичайний параметр у регресійному рівнянні. Якщо реакції, які були віднесені до однієї серії однотипних, мають майже однакові енергії активації, очевидно, вони не матимуть ізокінетичної температури і, ймовірно, не можуть розглядатися в цій серії. У табл. 3 наведено деякі результати кореляцій для ТКЕ, з яких видно, що ізокінетична температура для ангідридів (ФА і МА – всі точки – 320 К) є близькою до цієї величини у випадку отримання моноестерів АК і БК згідно з [8] у межах 343–367 К. Для хлорангідридів як ацилюючих агентів з високою реакційною здатністю величина β є

приблизно на 55 градусів нижчою (264 К). Для співвідношень ТКЕ, як і для кореляції ККЕ, важливим є загальний порядок кінетичного рівняння швидкості, що підтверджується даними табл. 3, де при зміні порядку від 2 до 3 для ангідридів помітно змінюється, зокрема, ізокінетична температура β (від 320 до 356 К). Величина ізокінетичної температури є низькою і з практичного погляду не має значення для реального процесу ацилювання ангідридами, який відбувається в температурному діапазоні 333–398 К.

Таблиця 3

Параметри ТКЕ для залежностей $\Delta H^\# = \alpha + \beta \cdot \Delta S^\#$ [Дж/моль]

Ацилюючий агент і каталізатор	Порядок рівняння швидкості	α , Дж/моль	β , К	R^2	Кількість точок в кореляції
МА, ФА (некаталітична + TEA)	2	113010	320,30	0,9907	8
МА, ФА (TEA)	3	105860	356,10	0,9969	4
БК до моноестеру (п-ТСК) [8]	3	103197	344,66	0,8556	6
БК до диестеру (п-ТСК) [8]	3	110046	386,44	0,9772	6
АК до моноестеру (п-ТСК) [8]	3	105266	359,67	0,9659	6
АК до диестеру (п-ТСК) [8]	3	119367	431,53	0,9809	6
БК до моноестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	105642	364,41	0,9963	6
БК до диестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	101491	354,27	0,9948	6
АК до моноестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	105491	361,92	0,9805	6
АК до диестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	105922	379,07	0,9880	6
Усі дані за [8]	3	108290	381,70	0,9869	48
Хлорангідрид кротонової кислоти + аліловий спирт в різних розчинниках [9]	2	74980	264,46	0,8755	18

Зазначимо також, що ізокінетична температура є вищою від максимальної температури діапазону, в якому досліджується кінетика, як це показано на прикладі експериментальних результатів у монографії [7] на с. 232. За даними роботи [8] кінетику реакції естерифікації АК та БК досліджено за температур 333–363 К, при цьому ізокінетичні температури, які було визначено на основі ТКЕ, для утворення моноестеру знаходяться в діапазоні 343–367 К, тобто є близькими до верхньої межі або знаходяться в температурному діапазоні умов експерименту. Для утворення диестеру [8] ізокінетичні температури знаходяться в діапазоні 355–428 К і також потрапляють у температурний діапазон умов експерименту або на 18–65 К є віддаленими від верхньої температурної межі. Ізокінетична температура β ацилювання НЕМА і РРА6 з допомогою ФА та МА за ТКЕ за даними K_{ef} становить 320 К і є меншою за нижню межу дослідженого діапазону, що становить 333 К у випадку ацилювання МА. При переході до реакції третього порядку для каталітичних процесів ізокінетична температура β є вищою – 356 К і при цьому подібно до результатів роботи [8] потрапляє у експериментальні межі, тобто 333–363 К для МА, однак є знову ж таки меншою за нижню межу дослідженого діапазону 368–398 К для ФА. Для хлорангідриду кротонової кислоти під час взаємодії з аліловим спиртом у різних розчинниках ізокінетична температура 264 К, визначена нами, також є меншою за нижню межу дослідженого діапазону температур 293–323 К (в монографії [8] на стор. 73 наведено дещо більшу величину – 272 К). Отримані величини ізокінетичних температур за ТКЕ та їх розташування відносно відповідних експериментальних температурних діапазонів свідчать про необхідність додаткової перевірки цих величин за співвідношеннями ККЕ. У монографії [7] на с. 230 наголошується, що лінійне співвідношення між ентальпією та ентропією активованого стану, з одного боку, може бути помилковим у результаті компенсації похибок визначення, однак можливим є і маскування ТКЕ через значний розкид точок, тому отримання ізокінетичного графіка не можна розглядати як достатню умову ТКЕ і для перевірки існування ТКЕ рекомендовано застосовувати статистичний метод Екснера. Відомо [7], що між термодинамічними параметрами активованого стану та

параметрами Арреніуса існують лінійні залежності, які для реакцій другого порядку в газовій фазі виражаються рівняннями (2) та (3):

$$E = \Delta H^\ddagger + 2 \cdot R \cdot T, \quad (2)$$

$$\ln(A) = \ln\left(\frac{e^2 \cdot k_B}{h}\right) + \ln(T) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = 25,76 + \ln(T) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}; \left(\frac{1}{R} = \frac{1}{8,314} = 0,120279 \approx 0,12\right). \quad (3)$$

У табл. 4 наведено нахили b_1 і b_2 та відтинки a_1 і a_2 лінійних співвідношень між активаційними параметрами у рівняннях Арреніуса та Ейрінга для ацилювання за допомогою ФА та МА, а також для ацилювання згідно з літературними даними [8, 9]. Нахили b_1 і b_2 в обох залежностях добре відповідають цим величинам у рівняннях (2) та (3), тобто близько одиниці для $\Delta H^\ddagger$ та близько 0,12 для $\Delta S^\ddagger$. Відтинки a_1 і a_2 у більшості випадків (за винятком хлорангідриду) є близькими і становлять 2,9–3,6 для рівняння (2) та 30,5–30,6 для рівняння (3).

Таблиця 4

Лінійні співвідношення між активаційними параметрами у рівняннях Арреніуса та Ейрінга

Реагенти	Порядок кінетичного рівняння	$E=a_1+b_1\cdot\Delta H^\#$		$\ln(A)=a_2+b_2\cdot\Delta S^\#$		Кількість точок в кореляції
		a_1	b_1	a_2	b_2	
ФА, МА, НЕМА, PPA6	2	3,5611	0,9933	30,625	0,1199	8
ФА, МА, НЕМА, PPA6 (TEA)	3	3,1919	0,9978	30,665	0,1200	4
БК до моноестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	2,9000	1	30,547	0,1198	6
БК до диестеру (H ₂ SO ₄) [8]	3	2,9000	1	30,547	0,1198	6
Усі дані за [8]	3	3,4235	0,9903	30,570	0,1200	48
Хлорангідрид кротонової кислоти аліловий спирт в різних розчинниках [9]	2	14,423	0,7738	26,173	0,1171	18
		R ² = 0,7648		R ² = 0,9935		
Хлорангідрид кротонової кислоти + аліловий спирт у різних розчинниках без ацетону [9]	2	4,7343	0,9458	26,083	0,1159	17
		R ² =0,9698		R ² =0,9923		

Висновки. Отримано параметри співвідношень ККЕ та ТКЕ під час дослідження кінетики каталітичного та некаталітичного ацилювання 2-гідроксиетилметакрилату та гідроксигексапропіленоксикарилату малеїновим та фталевим ангідридами.

Порівняно співвідношення ККЕ і ТКЕ для різних ацилюючих агентів і показано визначальний вплив способу ацилювання на параметри ліній регресій, а отже, і їх взаємне розташування.

Показано, що нахили у лінійних співвідношеннях між активаційними параметрами рівнянь Арреніуса та Ейрінга для ацилювання за допомогою ФА та МА, а також для деяких літературних даних відповідають теоретичним величинам для реакцій другого порядку.

Підтвердження отриманих результатів для компенсаційних ефектів потребує опрацювання додаткових кінетичних даних етерифікації, які вже в значній кількості опублікували різні дослідники і звели у таблиці, як, наприклад [22], при критичному розгляді за певними ознаками однотипності, а також використання методу Екснера.

1. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. *Polymers with complex architecture by living anionic polymerization*, Chem. Rev., 2001, vol. 101, No. 12, P. 3747-3792. 2. Xenidou M., Hadjichristidis N. *Synthesis of model multigraft copolymers of butadiene with randomly placed single and double polystyrene branches*. Macromolecules, 1998, Vol. 31, No. 17, P. 5690-5694. 3. Beers, K.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K., Sheiko, S.S.; Möller, M. *The synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization*. Macromolecules. 1998, Vol. 31, No. 26, P. 9413-9415. 4. Zhang D., Ortiz C. *Synthesis and Single Molecule Force Spectroscopy of Graft Copolymers of Poly (2-hydroxyethyl*

methacrylate-g-ethylene glycol). *Macromolecules*. 2004, Vol. 37, No. 11, P. 4271-4282.

5. Gladii Andrii, Bereza Vasyi, Tsiupko Fedir, Yatchyshyn Yosyp. Synthesis of water-soluble polycarboxylates on the base of phthalic anhydride // *Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013*, November 21–23, 2013, Lviv, Ukraine, Electronic edition on CD-ROM, Lviv Polytechnic Publishing House 2013, pp. 88-89.
6. Гладій А.І., Цюпко Ф.І., Ятчишин Й. Й., Ларук М. М. Синтез (мет) акрилових мономерів для водорозчинних полікарбоксилатів // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. 2013 – 476 с. – С.360–363.
7. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
8. Мельник С. Р. Кінетичні закономірності естерифікації адипінової та бутиринової кислот аліфатичними спиртами $C_2 - C_5$. // *Східно-європейський журнал передових технологій. Технології органічних та неорганічних речовин. Матеріалознавство*. – 2014. – Том 1, № 6(67) – С.13–17.
9. Барановська О. Є. Закономірності синтезу естерів і етерів. – Львів: НВФ “Українські технології”, 2007. – 298 с.
10. Zdena Sedláková, Karel Bouchal, Michal Pavský, “Synthesis of 2-(2-carboxybenzoxyloxy) ethyl methacrylate and its radical polymerization and copolymerization with butyl methacrylate”, *J. Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 201, iss. 1, Oct. 1992, pp. 33–48.
11. Дзіняк М. Б., Мельник С. Р., Старчеський В. Л. Кінетичні закономірності естерифікації оцтової кислоти спиртами $C_4 - C_5$ у присутності солей перфтор (4-метил-3,6-діокса-октан)-сульфонатної кислоти // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 169–171.
12. Мельник С. Р., Мельник Ю. Р., Дзіняк М. Б. Кінетика естерифікації оцтової кислоти *n*-аміловим спиртом у присутності солей цинку // *Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS): матеріали Міжнародної наукової конференції*. – 6–8 листопада 2012 року, м.Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 86 с. – С.38.
13. Skrzypek Jerzy, Sadlowski Jan Zbigniew, Lachowska Maria, Nowak Paweł. – Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol Part IV: Non-catalytic process. Final kinetic comparison of the catalysts. – *Chemical Engineering and Processing*. – 1998. – Vol.37. – P.163 – 167.
14. Kulawska Maria, Sadlowski Jan Zbigniew, Skrzypek Jerzy. Kinetics of the esterification of maleic anhydride with octyl, decyl or dodecyl alcohol over Dowex catalyst. – *React.Kinet.Catal.Lett.* – 2005. – Vol. 85, No.1. – P.51–56.
15. Kulawska Maria, Moroz Henryk, Kasprzyk Aleksandra. – Kinetic investigations on the esterification of phthalic anhydride with *n*-heptyl, *n*-nonyl or *n*-undecyl alcohol over sulfuric acid catalyst. – *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2011. – Vol.104. – P.9.
15. Tianguai Wang, Yanmin Shen. – Reaction Kinetics of Methanol and Maleic Anhydride. – *Advanced Materials Research* – 2011. – Vols. 233–235 P.1623–1627.
17. Гладій А. І., Цюпко Ф. І., Полюжін І. П., Ятчишин Й. Й., Ларук М. М. Розробка методики аналітичного контролю реакції каталітичного ацилювання гідроксіполіоксіалкілен (мет) акрилатів ангідридами дикарбонових кислот // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С.17–22.
18. Tiwari, N. J., Sawant S. B. Behenic acid esters: kinetics and properties. *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2005. – Vol. 107.- P. 30–35.
19. Zuoxiang Zeng, Li Cui, Weilan Xue, Jing Chen and Yu Che. Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts. – P.255–282. – Chapter 12 in *Chemical Kinetics* Edited by Dr Vivek Patel. – Publisher InTech, 2012. – 344 p. P.265.
20. Mandakea M. B., Anekarb S. V., Walkec S. M. – Kinetic Study of Catalyzed and Un-catalyzed Esterification Reaction of Acetic acid with Methanol. – *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*. – 2013. – Vol.3(1), June-August., P.114–121.
21. <http://www.getdata-graph-digitizer.com/ru/download.php>.
22. Fradet A., Marechal E. Kinetics and Mechanisms of Polyesterification. I. Reaction of Diols with Diacids. – P.51–142.