

*Сибилле МУЭЛЛЕР, А. МЯННИК, А. ФОМИНА,  
А. КУЦЕНКО, Г. ЛЫСЕНКО*

## ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИМЕТИЛАДИПАТА 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ

Распространенным способом разделения смесей насыщенных дикарбоновых кислот является этерификация их метиловым спиртом и ректификация продуктов метилирования. Полученные сложные эфиры обычно представляют собой лишь промежуточный продукт для последующих процессов гидролиза и кристаллизации. Целью настоящей работы было исследование реакционной способности диметиловых эфиров дикарбоновых кислот (ДМЭ ДКК) как исходного сырья для получения диалкиловых эфиров переэтерификацией высокомолекулярными спиртами.

Несмотря на то что диалкиловые эфиры дикарбоновых кислот широко используются в качестве пластификаторов и смазочных масел, в литературе имеются лишь некоторые данные о закономерностях реакции переэтерификации диметиловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот [1, 2] и практически отсутствуют они о переэтерификации насыщенных алифатических дикарбоновых кислот. Последнее обстоятельство обусловлено, по-видимому, трудностями точного количественного определения продуктов реакции. В целях преодоления этих трудностей разработан газохроматографический метод одновременного количественного определения исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции переэтерификации. Для этого использовался хроматограф «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором (диаметр колонки 3 мм, длина ее 90 см, твердый носитель — хромосорб W (60—80 меш.); жидкая фаза — ПЭГА 0,4% от веса твердой фазы; газ-носитель — аргон). Температура колонки программировалась от 120 до 230 °С; количество вводимой пробы составляло 0,1 мкл. Расчет хроматограмм проводился методом внутренней нормировки.

Переэтерификацию проводили в потоке инертного газа в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником, представляющим собой парциальный дефлегматор. Холодильник обогревали до температуры 70—80°, обеспечивающей выход паров метилового спирта. Конденсирующиеся в дефлегматоре пары высококипящего спирта стекали через гидрозатвор в колбу. Мольное соотношение ДМА и спирта составляло 1 : 2,4, количество тетрабутоксититана — 0,1% веса ДМА. В ходе реакции из колбы шприцем отбирали пробы в количестве 0,1—0,2 мл, состав которых определяли непосредственно на газовом хроматографе.

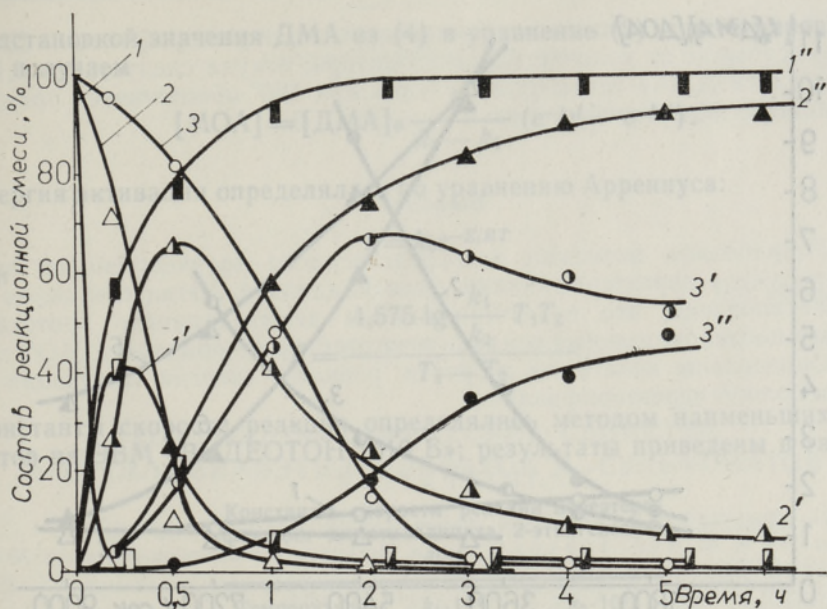
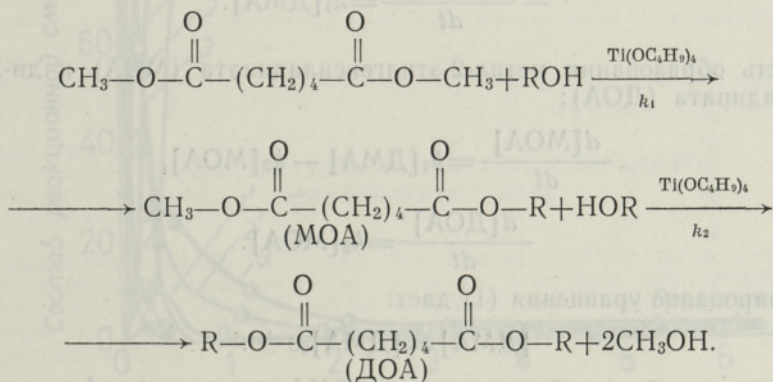


Рис. 1. Зависимость относительного содержания диметиладипата и продуктов его перезтерификации 2-этилгексаноном от температуры и времени реакции: 1 — при 180 °С; 2 — при 140 °С; 3 — при 120 °С; 1', 2', 3' — [МОА], 1'', 2'', 3'' — [ДОА]. Катализатора 0,1%.

Путем многократного введения в хроматограф смеси исходных компонентов и катализатора определено, что в течение анализа реакция перезтерификации не протекает. Наибольшее время удерживания имел катализатор (тетрабутокситан), который удалялся из колонки продувкой при 230°.

На рис. 1 представлена зависимость относительного содержания диметиладипата (ДМА) и продуктов его перезтерификации 2-этилгексаноном (О) от температуры и времени реакции. Кинетические кривые имеют форму, характерную для последовательных реакций.

Перезтерификацию можно представить схемой:



Порядок обеих реакций определен графически и методом подстановки. Графически получена линейная зависимость только для функций  $\lg[\text{ДМА}] = f(t)$  и  $\lg[\text{ДОА}] = f(t)$  (рис. 2).

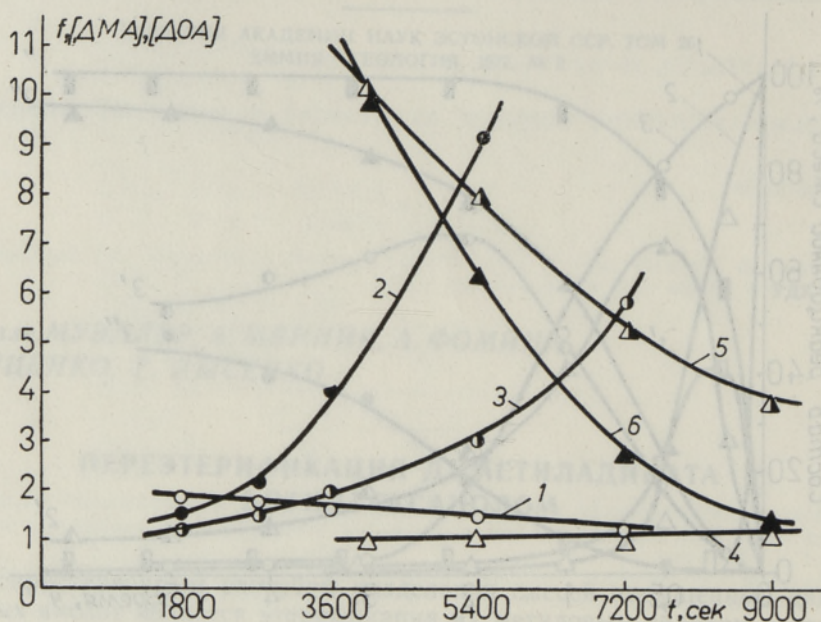


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции переэтерификации ДМА 2-этилгексанолам при 120 °С.

$$\begin{aligned}
 1 - \lg [\text{ДМА}] = f(t), & \quad 2 - \frac{1}{[\text{ДМА}]} = f(t), & \quad 3 - \frac{1}{[\text{ДМА}]^2} = f(t), \\
 4 - \lg [\text{ДОА}] = f(t), & \quad 5 - \frac{1}{[\text{ДОА}]} = f(t), & \quad 6 - \frac{1}{[\text{ДОА}]^2} = f(t).
 \end{aligned}$$

Подстановка экспериментальных данных в кинетическое уравнение реакции первого порядка дала практически постоянные значения констант скорости.

Скорость исчезновения  $[\text{ДМА}]$  [3]:

$$-\frac{d[\text{ДМА}]}{dt} = k_1[\text{ДМА}]. \quad (1)$$

Скорость образования метил-2-этилгексиладипата (МОА) и ди-2-этилгексиладипата (ДОА):

$$\frac{d[\text{МОА}]}{dt} = k_1[\text{ДМА}] - k_2[\text{МОА}], \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{ДОА}]}{dt} = k_2[\text{МОА}]. \quad (3)$$

Интегрирование уравнения (1) дает:

$$[\text{ДМА}] = [\text{ДМА}]_0 e^{-k_1 t}. \quad (4)$$

По кинетической кривой расходования ДМА определялась  $k_1$ :

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{ДМА}]_0}{[\text{ДМА}]}. \quad (5)$$

Подстановкой значения ДМА из (4) в уравнение (2) и интегрированием его получаем

$$[\text{МОА}] = [\text{ДМА}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (6)$$

Энергия активации определялась по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

или

$$E = \frac{4,575 \lg \frac{k_1}{k_2} T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

Константы скорости реакции определялись методом наименьших квадратов на ЭВМ «ВИДЕОТОН 1010 Б»; результаты приведены в таблице.

Константы скорости реакции перезтерификации диметиладипата 2-этилгексанолом

Температура реакции, °С	$k_1 \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>
120	2,25	0,52
140	10,2	2,24
180	62,6	19,5

Была рассчитана энергия активации  $E_1 = 20,3$  и  $E_2 = 21,8$  ккал.

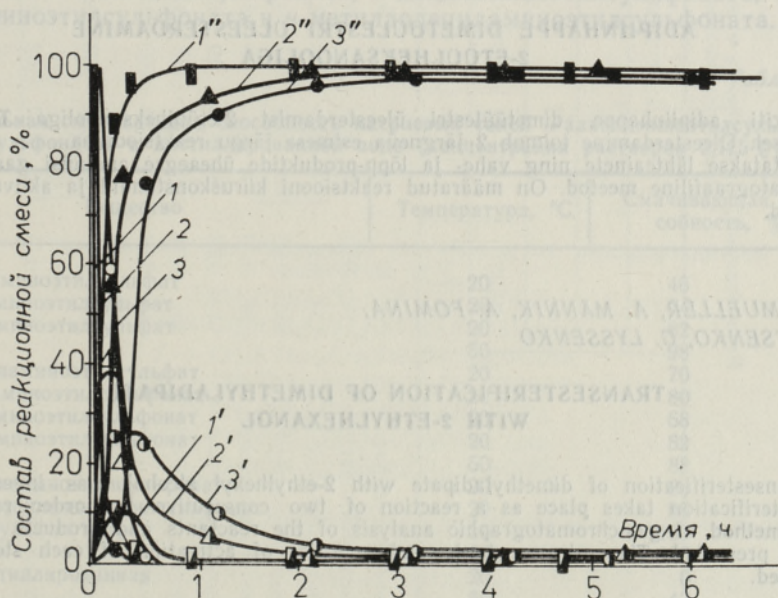


Рис. 3. Влияние количества катализатора на скорость реакции перезтерификации ДМА 2-этилгексанолом.

1 — 0,5%  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 2 — 0,1%  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 3 — 0,05%  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ; 1, 2, 3 — [ДМА], 1', 2', 3' — [МОА], 1'', 2'', 3'' — [ДОА]. Температура 180 °С.

На рис. 3 приведена зависимость скорости переэтерификации ДМА 2-этилгексанолам от количества катализатора, откуда следует, что 0,1—0,5% (от веса ДМА) тетрабутоксититана при 180° обеспечивает практически полную переэтерификацию в течение 1—2 ч.

### Выводы

1. Разработана методика непосредственного количественного анализа продуктов переэтерификации диметиладипата 2-этилгексанолам.
2. Установлено, что переэтерификация диметиладипата протекает через две последовательные реакции псевдопервого порядка.
3. Определены константы скорости реакции, энергия активации и условия полной переэтерификации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kosuke, Tomita, Hiroaki, Ida, *Polymer*, 1973, 14 (2), с. 55—60.
2. Сорокин М. Ф., Чеботарева Н. А., *Тр. Московск. химико-технолог. ин-та*, № 61, 103 (1969).
3. Лейдлер К., *Кинетика органических реакций*. М., 1966, с. 31—33.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
27/VI 1975

*Sibille MUELLER, A. MÄNNIK, A. FOMINA,  
A. KUTSENKO, G. LÖSSENKO*

### ADIPIINHAPPE DIMETÜÜLESTRI ÜLEESTERDAMINE 2-ETÜÜLHEKSANOOLIGA

Uuriti adipiinhappe dimetüülestri üleesterdamist 2-etüülheksanooliga  $Ti(OBu)_4$  manulusel. Üleesterdamine toimub 2 järgneva esimese järgu reaktsioonina.

Esitatakse lähteainete ning vahe- ja lõpp-produktide üheaegse analüüsi gaasi-vedelikkromatograafilise meetodi. On määratud reaktsiooni kiiruskonstandid ja aktivatsiooni-energiad.

*Sibille MUELLER, A. MÄNNIK, A. FOMINA,  
A. KUTSENKO, G. LYSSENKO*

### TRANSESTERIFICATION OF DIMETHYLADIPATE WITH 2-ETHYLHEXANOL

Transesterification of dimethyladipate with 2-ethylhexyl alcohol was investigated. Transesterification takes place as a reaction of two consecutive first-order reactions.

A method of gas-chromatographic analysis of the reactants and products of reaction is presented. The rate constants and energies of activation of each step were calculated.