

ПРО ОСОБЛИВОСТІ КАТАЛІТИЧНОЇ ДІЇ БОРИДІВ МОЛІБДЕНУ В РЕАКЦІЇ ЕПОКСИДУВАННЯ ОЛЕФІНІВ ТРЕТБУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ

Михайло Никипанчук, Зоряна Комаренська, Марія Черній

НУ "Львівська політехніка"

mnykupan@lp.edu.ua

Вивчено закономірності епоксидування октену-1 і α -етилалілетилакрилату трет-бутилгідропероксидом у присутності молібденборидних каталізаторів. Встановлено, що цей процес супроводжується модифікуванням каталізатора, активність якого в часі зростає. Селективність утворення епоксиду залежить від ступеня модифікування каталізатора. Процес модифікування описується топокінетичним рівнянням Аврамі-Єрофеева.

При епоксидуванні олефінів (октену-1, α -етилалілетилакрилату) третбутилгідропероксидом у присутності боридів молібдену Mo_2B , MoB , Mo_2B_5 ¹ спостерігається автоприскорення реакції. Окремими дослідями встановлено, що тільки у присутності Mo_2B_5 збільшення швидкості реакції в часі пов'язане з розчиненням гетерогенної фази Mo_2B_5 і нагромадженням у розчині гомогенної активної форми каталізатора.

У випадку Mo_2B і MoB , спостережуване автоприскорення реакції пов'язане зі зміною активності гетерогенного каталізатора під дією реактантів і продуктів реакції.

Зміна ступеня модифікування каталізатора (α) в часі описується топокінетичним рівнянням Аврамі-Єрофеева

$$\alpha = 1 - e^{-k_{\tau} \tau^n},$$

де k_{τ} і n – топохімічні константи, значення яких визначаються умовами і які взаємопов'язані між собою компенсаційною залежністю:

$$\ln k_{\tau} = b - an$$

Встановлено, що як активність каталізатора, так і селективність утворення епоксиду залежить від ступеня модифікування каталізатора.

На немодифікованій формі каталізатора епоксид утворюється з дуже низькою селективністю (< 50 % Mo_2B), або не утворюється зовсім (MoB). У присутності модифікованих форм каталізаторів селективність утворення епоксиду перевищує 90 %.

Закономірності зміни ступеня модифікування каталізатора у часі свідчать, що цей процес включає щонайменше дві послідовні стадії: стадію утворення зародків на поверхні каталізатора, яка полягає в окисненні поверхневих атомів молібдену до вищого ступеня окиснення (Mo^{+6}) і стадію об'ємного росту нової активної фази каталізатора з участю атомів Mo^{+6} , реактантів і продуктів реакції.

Одержано аналітичний вираз, що дозволяє розрахувати селективність утворення епоксиду в будь-який момент часу.

[1] И.Ю.Пыриг, М.В.Никипанчук, Б.И.Черняк. Эпоксидирование октена-1 гидропероксидом третичного бутила в присутствии бориды молибдена. – Кинетика и катализ, 1983, т. XXIV, № 3, с.600-605.