

- Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
7. Алексеев В.Н., Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
8. Крешков А.П., Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982 – 256 с.
9. Александров В.В., Кислотность неводных растворов. – Харьков: Высшая школа. – 1981. – 152 с.
10. Худякова Т.А., Арбатский А.П., Кислотно-основные свойства электролитов и критерии их анализа: Справочник. – М.: Химия. – 1988. – 64 с.

УДК 547.313:542.943.67

Т.М. Петренкова

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ГОМОГЕННА КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ БІКАРБІДУ МОЛІБДЕН-ВОЛЬФРАМУ

© Петренкова Т.М., 2007

За допомогою фотоколориметричного методу аналізу визначено вміст і ступінь окиснення вольфраму та молібдену у каталітичних фільтратах, які використовували під час епоксидування октену-1 гідроген пероксидом. Досліджено епоксидування та встановлена відмінність хімізму реакції епоксидування цього олефіну гідроген пероксидом у присутності складного карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ від хімізму дії гомогенних каталітичних систем на основі цієї сполуки.

Photocolorimetric analysis was used to determine the content and level of oxidation of tungsten and molybdenum in catalytic filtrates, which are used for the epoxidation of octene-1 by hydrogen peroxide. The investigation of the process of epoxidation of this olefine showed that the reaction mechanism for the epoxidation by hydrogen peroxide in the presence of molybdenum-tungsten carbide $(MoW)_2C$ differs from the mechanism observed for homogeneous catalytic systems based on the same compound.

Постановка проблеми. Розроблення технології одержання епоксидних сполук прямим окисненням α -олефінів гідроген пероксидом ставить завдання пошуку та дослідження ефективних каталітичних систем. Одним із перспективних каталізаторів для реакції епоксидування олефінів гідроген пероксидом вважаються сполуки на основі молібдену та вольфраму, що пояснює актуальність досліджень.

Аналіз останніх досліджень. Молібден-вольфрамовмісні сполуки каталізують процес епоксидування α -олефінів гідроген пероксидом [1–2]. Особливістю молібдену та вольфраму є їхня здатність утворювати комплекси різного ступеня стійкості з олефіном та оксигенвмісними сполуками. Лігандне оточення істотно впливає на каталітичну активність сполук цих металів.

Мета роботи полягала у дослідженні каталітичної активності гомогенної складової карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ (її форм, вмісту та ступеня окиснення металів у каталітичному фільтраті) в реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом.

Попередні досліди показали, що в присутності складного карбіду молібден-вольфраму $(MoW)_2C$ епоксидування октену-1 гідроген пероксидом відбувається з участю його розчинної та твердої фаз [3,4].

Каталізатор розчиняється лише в присутності гідроген пероксиду (витримка порошку $(MoW)_2C$ з 25% безводним розчином гідроген пероксиду в органічному розчиннику (суміш діоксан – бензол = 1,2:1) за температури 366К протягом 10 хв. та відокремлення твердої частини каталізатора). Швидкість витрати гідроген пероксиду під час додавання олефіну в цьому разі нижча, ніж у присутності твердої частини каталізатора (табл. 1).

**Витрата гідроген пероксиду в реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом
([RH]₀=3,2 моль/л, вміст каталізатора 0,1 г/л, T=366K)**

а) попередня витримка каталізатора у суміші розчинник – гідроген пероксид 5 хв.

[H ₂ O ₂], моль/л	0,2	0,15	0,12	0,10	0,08	0,07	0,07
Час реакції, хв.	0	5	10	15	20	25	30

б) попередня витримка каталізатора у суміші розчинник – гідроген пероксид 10 хв.

[H ₂ O ₂], моль/л	0,1	0,07	0,06	0,04	0,03	0,03	-
Час реакції, хв.	0	5	10	15	20	30	-

в) після відокремлення твердої фази (попередня витримка каталізатора у суміші розчинник – гідроген пероксид 5 хв.)

[H ₂ O ₂], моль/л	0,2	0,15	0,12	0,10	0,08	0,08	0,08
Час реакції, хв.	0	5	10	15	20	25	30

г) після відокремлення твердої фази (попередня витримка каталізатора у суміші розчинник – гідроген пероксид 10 хв.)

[H ₂ O ₂], моль/л	0,1	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03
Час реакції, хв.	0	5	10	15	20	25	30

Це свідчить про те, що під час взаємодії складного карбиду (MoW)₂C з гідроген пероксидом відбувається часткове його розчинення і, після 10 хв. витримки, активною практично залишається лише гомогенна форма цієї сполуки. У зв'язку з чим наважку твердого (MoW)₂C (0,3г/л) витримували при температурі 366К у суміші розчинник – гідроген пероксид протягом 60хв. (конверсія дорівнює 98%) і після відокремлення твердої (нерозчинної) частини каталізатора одержували фільтрат, який містить гомогенну форму каталізатора, яку і використовували надалі під час епоксидування.

У присутності гомогенної форми (MoW)₂C швидкість витрати гідроген пероксиду в часі практично не змінюється та не залежить від початкової концентрації гідроген пероксиду (табл.2).

Таблиця 2

**Залежність початкової швидкості реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом
в присутності гомогенної форми карбиду (MoW)₂C від початкової концентрації H₂O₂
([RH]₀=3,2 моль/л, вміст розчину каталізатора 4 мл (8об.%), T=366K)**

[H ₂ O ₂] ₀ , моль/л	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60
$\omega_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	3,00	2,98	3,01	3,02	2,97

Із збільшенням початкової концентрації олефіну та каталізатора швидкість витрати гідроген пероксиду лінійно зростає (табл. 3). Отже, порядок реакції епоксидування за гідроген пероксидом дорівнює нулю та одиниці за олефіном і каталізатором. У разі, коли швидкість витрати гідроген пероксиду під час додавання октену-1 в присутності лише гомогенної форми каталізатора практично збігається зі швидкістю витрати гідроген пероксиду в присутності твердої частки цього каталізатора, активною залишається лише гомогенна форма цієї сполуки.

**Залежність початкової швидкості реакції епоксидування октену-1
гідроген пероксидом у присутності гомогенної форми карбиду (MoW)₂C**

а) від початкової концентрації олефіну :

([H₂O₂]₀=0,12 моль/л, вміст розчину каталізатора 4 мл (8об.%), T=366K, час реакції 30 хв.)

[RH] ₀ , моль/л	1	2	4	6
$\omega_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	5	8	12	17

б) об'єму каталітичного розчину:

([H₂O₂]₀=0,12 моль/л, ([RH]₀=3,2 моль/л, T=366K, час реакції 30 хв.)

Об'єм каталізатора, мл	2	4	6	8
$\omega_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	2,8	3,9	5,0	5,7

Для визначення вмісту вольфраму та молібдену у каталітичних фільтратах, які використовували під час епоксидування октену-1 гідроген пероксидом, застосовували фото- колориметричний метод аналізу. Визначення проводили на фотоелектричному колориметрі ФЭК-56М[5]. Елемент (молібден або вольфрам) попередньо переводили у поглинаючу світло сполуку за методикою з роданідом калію (після відновлення шестивалентного елементу утворюється комплексна сполука п'ятивалентного елементу, яка розчинна у спиртах та ефірах) [6].

За калібрувальним графіком, який будували в координатах оптична густина розчину (D) – концентрація речовини ([W] або [Mo], моль/л) для штучно виготовлених розчинів, які містять відому кількість вольфраму (або молібдену), визначали вміст цих елементів у каталітичних фільтратах, які використовувалися для епоксидування.

Методом порівняння максимумів спектрів поглинання розчинних сполук молібдену та вольфраму (різних ступенів окиснення) встановлювали ступінь окиснення цих елементів у гомогенних формах цього каталізатора (табл. 4).

**Зміна спектра поглинання розчинів сполук молібдену та вольфраму
різного ступеня окиснення**

<i>Ступінь окиснення елементу</i>	Mo(0)			
Оптична густина (D)	0,10	0,25	1,00	0,30
Довжина хвилі (λ), нм	410	450	500	550
<i>Ступінь окиснення елементу</i>	Mo(+2)			
Оптична густина (D)	0,25	0,40	0,80	0,30
Довжина хвилі (λ), нм	360	400	425	450
<i>Ступінь окиснення елементу</i>	Mo(+4)			
Оптична густина (D)	0,05	0,75	0,50	0,25
Довжина хвилі (λ), нм	350	400	410	450
<i>Ступінь окиснення елементу</i>	Mo(+5)			
Оптична густина (D)	0,20	0,75	0,50	0,10
Довжина хвилі (λ), нм	350	365	385	410
<i>Ступінь окиснення елементу</i>	W(+5)			
Оптична густина (D)	0,15	0,40	0,25	0,05
Довжина хвилі (λ), нм	350	365	385	400

Характер УФ-спектрів цього каталітичного розчину показує, що ступінь окиснення молібдену та вольфраму у фільтраті дорівнює +6. Про це свідчать максимуми поглинання (365 нм) розчинів для зразків чистого оксиду молібдену (VI), оксиду вольфраму (VI) та $(\text{MoW})_2\text{C}$, попередньо оброблених гідроген пероксидом у розчиннику за температури 366К, які практично збігаються (табл. 5).

Таблиця 5

Спектри поглинання розчинів WO_3 , MoO_3 , $(\text{MoW})_2\text{C}$

<i>Каталітичний розчин</i>	WO_3			
Оптична густина (D)	0,15	0,35	0,10	0,08
Довжина хвилі (λ), нм	300	365	400	425
<i>Каталітичний розчин</i>	MoO_3			
Оптична густина (D)	0,45	0,75	0,30	0,05
Довжина хвилі (λ), нм	300	365	400	425
<i>Каталітичний розчин</i>	$(\text{MoW})_2\text{C}$			
Оптична густина (D)	0,5	0,60	0,40	0,35
Довжина хвилі (λ), нм	300	365	400	430

Однак, цей гомогенний каталізатор не є адитивною сумішшю оксидів, кислот або перкислот молібдену та вольфраму.

Порівняння експериментальних даних (порядку реакції епоксидування за гідроген пероксидом та початкових швидкостей витрати H_2O_2), одержаних для реакції епоксидування октену-1 в присутності гомогенних форм оксидів MoO_3 , WO_3 та гомогенного каталізатора на основі $(\text{MoW})_2\text{C}$, показує, що останній є складною сполукою, яка включає як молібден, так і вольфрам.

Аналогічні порівняльні дослідження були проведені з використанням у реакції епоксидування каталітичних фільтратів, одержаних зі штучних сумішей порошку оксидів молібдену та вольфраму (з різним мольним співвідношенням $\text{Mo}:\text{W}$) і окремо $(\text{MoW})_2\text{C}$. Одержані при цьому дані про конверсію гідроген пероксиду та селективність за епоксидом також свідчать про неадитивність каталітичних розчинів на основі $(\text{MoW})_2\text{C}$ та чистих оксидів молібдену та вольфраму. Зроблено припущення, що каталітичний фільтрат на основі $(\text{MoW})_2\text{C}$ містить полікислоти, які містять як атоми молібдену, так і атоми вольфраму.

1. Prat D., Lett R. Epoxidation with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media // *Tetrahedron Lett.*-1986. – V.27. – №6. – P. 707–710. 2. Itoi Ynoue Masami, Enomoto Saburo. Epoxidation of Falty Acid Esters with Aqueous Hydrogen Peroxide in the presents of Molybdenum Oxide-Tributyltin Chloride on Charcoal Catalyst // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1986. – V.59. – №12. – P. 3941–3943. 3. Петренкова Т.М., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. Эпоксидирование октена-1 пероксидом водорода в присутствии гомогенного вольфрамсодержащего катализатора // *Нефтехимия.* – 1989. – Т.29. – №4. – С. 520–526. 4. Петренкова Т.М. Дослідження складу гомогенної каталітичної системи на основі $(\text{MoW})_2\text{C}$ // *Тези доп. Наукової конференції ПВС ІМФН.* – Львів. – 2006. – 108 с. 5. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия. 1974. – 438 с. 6. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985 – 359 с.