

РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 І ЦИКЛООКТЕНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ VB_2

© Булгакова Л.В., Трач Ю.Б., 2007

Досліджено вплив бориду ванадію на закономірності рідиннофазного окиснення октену-1 і циклооктену молекулярним киснем. Показано, що характер залежності початкової швидкості окиснення октену-1 і циклооктену від концентрації олефіну відрізняється. Відмінності в закономірностях окиснення пов'язані з процесами комплексоутворення в реакційній суміші.

The influence of vanadium diboride on regularities of the liquid-phase oxidation of 1-octene and cyclooctene by molecular oxygen was investigated. It was shown that dependences of initial oxidation rate of 1-octene and cyclooctene on olefin concentration are differ. It is connected with complex formation process in reaction mixture.

Постановка проблеми. Епоксидування олефінів молекулярним киснем є одним із ефективних методів прямого отримання епоксидних сполук, які становлять значний інтерес для різноманітних органічних синтезів [1–2]. Ці сполуки мають самостійне значення або застосовуються як напівпродукти для отримання цінних кисневмісних речовин, оскільки висока активність епоксидної групи сприяє легкому приєднанню до речовин багатьох типів. На основі епоксидних смол отримують покриття, які володіють добрими захисними властивостями, високою твердістю, адгезією до різних матеріалів, стійкістю в агресивному середовищі [3].

Однією з основних проблем технологій, заснованих на процесах окиснення органічних речовин, є їх невисока селективність. В рідиннофазному окисненні олефінів з метою проведення процесу з високими швидкостями і збільшення виходу цільових продуктів часто використовують каталізатори на основі перехідних металів [4–5]. Застосування гетерогенних каталізаторів з метою підвищення швидкості окиснення передбачає вивчення ініціюючої здатності цих каталізаторів під час рідиннофазного окиснення олефінів.

Аналіз останніх досліджень. Під час рідиннофазного окиснення олефінів гетерогенний каталізатор може брати участь практично у всіх стадіях ланцюгового процесу окиснення – ініціювання, продовження і обриву ланцюга [4–5].

Сполуки ванадію, як гомогенні, так і гетерогенні, досить широко використовуються як каталізатори рідиннофазного окиснення вуглеводнів [6–8], так і розкладу гідропероксидів.

Відомо, що каталізатор VB_2 проявляє високу активність під час окиснення октену-1 і циклооктену молекулярним киснем [9], а також під час гідропероксидного епоксидування ненасичених сполук [10]. Під час дослідження рідиннофазного окиснення олефінів у присутності гетерогенних каталізаторів особливої уваги заслуговують початкові елементарні стадії, що здебільшого визначають кінетику процесу загалом.

Мета. Дослідження закономірностей початкових стадій рідиннофазного окиснення октену-1 (Ок) і циклооктену (Цок) молекулярним киснем у присутності каталізатора (кат) – бориду ванадію VB_2 .

Октен-1 реактивний препарат марки “ч” перед використанням додатково переганяли. Ступінь очищення контролювали хроматографічно і кінетично. Циклооктен – реактивний препарат фірми Acros Organics, перед використанням додатково переганяли. Всі кінетичні дослідження було проведено в хлорбензолі марки “ч” який перед використанням додатково переганяли і сушили. Борид ванадію VB_2 – реактивний препарат марки “ч” Донецького заводу хімреактивів. Питома поверхня, визначена методом десорбції азоту становить $0,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Додатковими дослідженнями встановлено, що поглинання кисню у процесі окиснення октену-1 і циклооктену у присутності каталізатора VBr_2 без наявності ініціюючих добавок не спостерігається протягом 2 год. Тому як гомогенний ініціатор використовували гідропероксид третбутилу (ГПТБ), який синтезували за відомою методикою [11]. Швидкість реакції окиснення визначали за швидкістю поглинання кисню на газометричній установці [12] при температурі 353 К і парціальному тиску кисню, близькому до атмосферного.

Результати досліджень. Встановлено, що при парціальному тиску кисню більше 5×10^4 Па швидкість окиснення октену-1 і циклооктену в присутності бориду ванадію не залежить від тиску кисню, що вказує на переважаючу участь радикалів RO_2^{\cdot} у процесі окиснення. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 і циклооктену від концентрації олефіну, гідропероксиду та вмісту каталізатора в реакційній суміші зображено відповідно на рис. 1 і 2.

Характер впливу концентрації гідропероксиду, олефіну та вмісту бориду ванадію в реакційній суміші на процес окиснення октену-1 і циклооктену подібний. В області незалежності швидкості окиснення від парціального тиску кисню під час збільшення концентрації ГПТБ швидкість процесу окиснення олефінів лінійно зростає, що свідчить про перший порядок реакції за цим реагентом. Порівнюючи отримані залежності початкової швидкості окиснення від концентрації гідропероксиду, видно, що у випадку октену-1 за подібних умов швидкість поглинання кисню є набагато вищою, ніж при окисненні циклооктену. Це може вказувати на те, що разом з участю в реакції окиснення, внаслідок чого швидкість процесу зростає, циклооктен інгібує каталітичний процес, що приводить до менших значень швидкості окиснення, порівняно з октеном-1.

Залежність початкової швидкості окиснення від вмісту каталізатора в реакційній суміші нелінійна. В області невеликих кількостей бориду ванадію швидкість окиснення пропорційна $[кат]^{0.5}$. Ця ж залежність не виходить з початку координат, що зумовлено наявністю некаталітичного процесу окиснення. У випадку циклооктену некаталітична складова є в чотири рази вища, порівняно з октеном-1, що вказує на вищу окислювальну здатність циклооктену за відсутності каталізатора в реакційній суміші. Під час збільшення вмісту каталізатора в реакційній суміші швидкість окиснення зростає. Під час окиснення октену-1 при вмісті каталізатора $2 \text{ м}^2/\text{л}$ швидкість зростає порівняно з некаталітичним процесом у 8,5 рази, в той час як під час окиснення циклооктену лише в 2,2 рази, що може бути підтвердженням раніше зроблених припущень про інгібуючий вплив циклооктену на каталітичний процес окиснення.

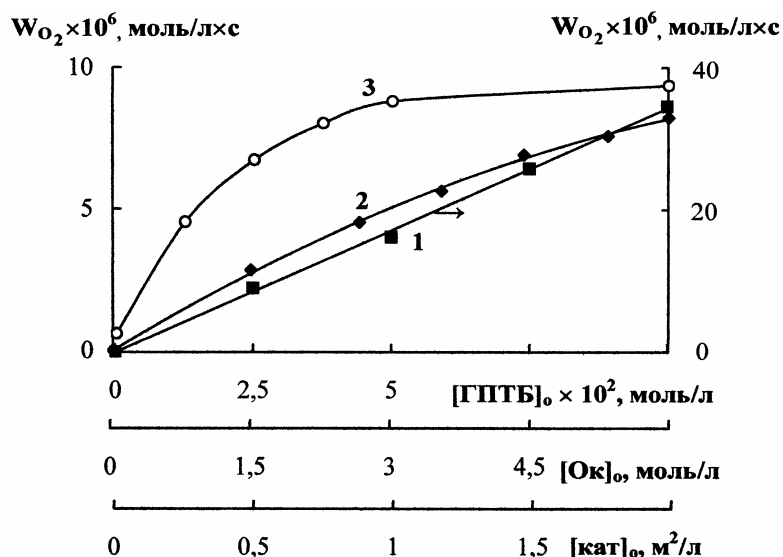
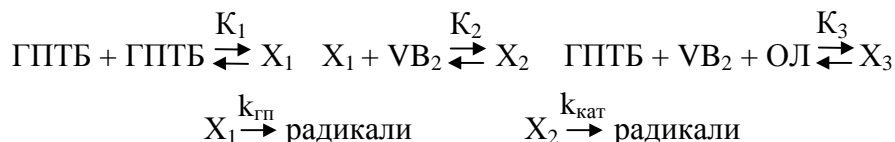


Рис. 1. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності VBr_2 від концентрації ГПТБ (1) ($[Ок]_o = 5,3$ моль/л, $[кат]_o = 1 \text{ м}^2/\text{л}$, $P_{O_2} = 9 \times 10^4$ Па), октену-1 (2) ($[ГПТБ]_o = 0,025$ моль/л, $[кат]_o = 1 \text{ м}^2/\text{л}$, $P_{O_2} = 9 \times 10^4$ Па), та вмісту каталізатора (3) ($[ГПТБ]_o = 0,025$ моль/л, $[Ок]_o = 5,3$ моль/л, $P_{O_2} = 9 \times 10^4$ Па)

Враховуючи отримані результати, можна очікувати, що залежності початкової швидкості окиснення октену-1 і циклооктену від концентрації олефіну теж повинні відрізнитись, що підтвердилось експериментально (рис. 1 і 2). У випадку окиснення октену-1 залежність початкової швидкості окиснення від концентрації олефіну є незначно нелінійною. Під час окиснення циклооктену ця залежність має чітко виражений нелінійний характер. Порядок реакції за октенем-1 і циклооктенем менший від одиниці. З аналізу експериментально отриманих залежностей можна зробити висновок про більший сповільнюючий вплив циклооктену на процес окиснення, порівняно з октенем-1, що пов'язане, мабуть, з процесами комплексоутворення в реакційній системі.

Враховуючи отримані експериментально результати та результати, наведені в [13], для реакції окиснення октену-1 і циклооктену молекулярним киснем у присутності бориду ванадію, можемо запропонувати таку кінетичну схему процесу:



де K_1 , K_2 і K_3 – константи рівноваги утворення комплексів відповідно X_1 , X_2 і X_3 ; $k_{\text{ГП}}$ – константа швидкості зародження радикалів за рахунок розпаду гідропероксиду; $k_{\text{кат}}$ – константа швидкості зародження радикалів внаслідок каталітичного розпаду ГПТБ.

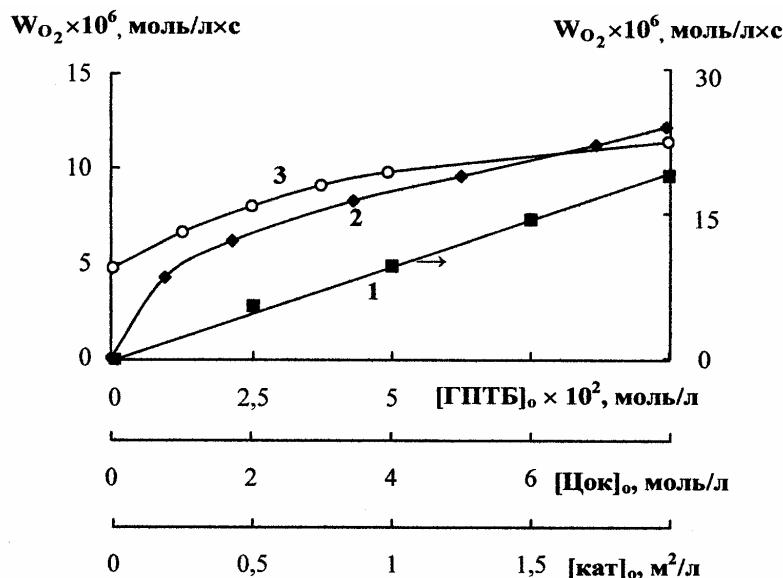
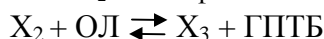


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності VB_2 від концентрації ГПТБ (1) ($[\text{Цок}]_0 = 6,9$ моль/л, $[\text{кат}]_0 = 1$ м²/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^4$ Па), циклооктену (2) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{кат}]_0 = 1$ м²/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^4$ Па), та вмісту каталізатора (3) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л, $[\text{Цок}]_0 = 6,9$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^4$ Па)

Нелінійність залежності швидкості окиснення октену-1 і циклооктену від олефіну зумовлена мабуть заміною гідропероксиду в комплексі X_2 на олефін.



Можливо у випадку окиснення циклооктену значне відхилення залежності від лінійності вказує на вищу, порівняно з октенем-1, спорідненість циклооктену до бориду ванадію. Концентрація комплексу гідропероксиду з каталізатором зменшується і відповідно зменшується кількість каталітичних центрів зародження радикалів.

Висновки. На основі отриманих експериментальних даних і зроблених припущень стосовно перебігу процесу окиснення октену-1 і циклооктену у присутності VB_2 можна зробити висновок,

що відмінності у характері залежності початкової швидкості окиснення у разі збільшення концентрації олефіну пов'язані з утворенням проміжних комплексів різної стійкості. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення глибоких стадій процесу окиснення октену-1 і циклооктену в присутності бориду ванадію.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України.

1. Marson C.M. Oxygen-directed carbocyclizations of epoxides // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – № 45. – P. 8779–8794. 2. Oyama T., Yamashita T., Suzuki T., Ebitani R., Hoshino M., Iijima T., Tomoi M. Photo-crosslinking of polystyrenes having pedant epoxy groups // *Reactive and functional polymers*. – 2000. – Vol. 49. – № 2. – P. 99–116. 3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – К.: Наукова думка, 1990. – 198с. 4. Рубайло В.Л., Маслов С.А. Жидкофазное окисление непредельных соединений. – М.: Химия, 1989. – 224 с. 5. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. – К.: Наукова думка, 2002. – 541с. 6. Холуйская С.Н., Каспаров В.В., Рубайло В.Л. Механизм активации молекулярного кислорода соединениями ванадия (IV) // *Кинетика и катализ*. – 1991. – Т. 32, № 5. – С. 1140–1145. 7. Холуйская С.Н., Рубайло В.Л. Активность кислородосодержащих интермедиатов ванадия (V) в процессах окисления // *Кинетика и катализ*. – 1991. – Т. 32, № 5. – С. 1146–1151. 8. Булатов М.А., Кононенко В.И., Сукин А.В. Влияние твердых соединений ванадия на распад органических перекисей. // *Журн. общ. хим.* – 1985. – Т. 55, № 3. – С. 512–516. 9. Trach Yu., Schulze B., Makota O., Bulgakova L. The liquid-phase oxidation of olefins by molecular oxygen in the presence of metal borsdes and MoO₃ // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemscal*. – 2006. – P. 292–294. 10. Трач Ю.Б., Макота О.И., Никипанчук М.В., Пыриг И.Ю., Макитра Р.Г. Гидропероксидное эпоксидирование в присутствии боридов металлов // *Нефтехимия*. – 2002. – Т.65, №6. – С. 139–144. 11. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl and di-*t*-butyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208. 12. Цепалов В.Ф. Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа // *Заводская лаборатория*. – 1964. № 1. – С. 111–112. 13. Трач Ю.Б., Булгакова Л.В. Початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 у присутності боридів хрому і молібдену // *Український хімічний журнал*. – 2005. – Т.71, № 5. – С. 38–41.

УДК 547.924

О.І. Макота, Ю.Б. Трач

Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра загальної хімії

РОЗКЛАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ, КАТАЛІЗОВАНИЙ СИЛЦИДАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., 2007

Досліджено розклад гідропероксиду третбутилу, каталізований TiSi₂, VSi₂, MoSi₂, HfSi₂, TaSi₂ і WSi₂. Встановлено, що найвищу каталітичну активність у цьому процесі проявляє силіцид ванадію.

The decomposition of tert-butyl hydroperoxide catalyzed by TiSi₂, VSi₂, MoSi₂, HfSi₂, TaSi₂ і WSi₂ was investigated. It was established that vanadium silicide shows the highest catalytic activity in this process.

Постановка проблеми. Алкілгідропероксицид внаслідок високої реакційної здатності знаходять широке використання у промисловості і органічному синтезі. Завдяки наявності пероксидної групи вони можуть слугувати джерелом вільного кисню в різноманітних процесах окиснення, а також