

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 MoO<sub>3</sub> // *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 TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, HfSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> і WSi<sub>2</sub>. Встановлено, що найвищу каталітичну активність у цьому процесі проявляє силіцид ванадію.

The decomposition of tert-butyl hydroperoxide catalyzed by TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, HfSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> і WSi<sub>2</sub> was investigated. It was established that vanadium silicide shows the highest catalytic activity in this process.

**Постановка проблеми.** Алкілгідропероксиди 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

використовуватись як радикально-ланцюгові ініціатори в полімеризаційних процесах. Тому дослідження закономірностей перебігу процесів за участю алкілгідропероксидів, зокрема реакцій їх розкладу у присутності сполук металів, як каталізаторів, є актуальним і потребує детального вивчення.

**Аналіз останніх досліджень.** Огляд літературних джерел свідчить про широке використання сполук d-металів як каталізаторів в реакції розкладу гідропероксидів. Високу активність в цій реакції проявляють селеніди  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{CuSe}_2$  [1]; бориди  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{VB}_2$  [2]; карбіди  $\text{TiC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{WC}$  [3]; ацетилацетонати  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  [4]; комплекси  $\text{Mn}(\text{N},\text{N}'\text{-біс(саліциліден)триметилендіамінато})$ ,  $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{OCO}_3$  [5], тощо.

Однак, відомостей, що є на сьогодні, недостатньо для точного прогнозування активності каталізатора у процесі розкладу гідропероксиду. Різні дослідження здійснювали в різних умовах. З цієї причини кількісний зв'язок між природою і активністю каталізатора, будовою гідропероксиду і напрямком перебігу реакції його розкладу на сьогодні ще не встановлено остаточно.

**Мета.** Дослідження перебігу процесу розкладу гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) у присутності силіцидів перехідних металів:  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  як каталізаторів для встановлення залежності каталітичної активності силіциду в цій реакції від природи перехідного металу, що входить до його складу.

Для виключення впливу різного співвідношення елементів та будови кристалічної ґратки сполук на процес розкладу гідропероксиду було обрано силіциди з однаковою брутто формулою  $\text{MeSi}_2$  та однаковою кристалічною будовою:  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ . З метою уникнення можливої модифікації каталізаторів за допомогою адсорбції донорів або акцепторів електронів з газової фази процес здійснювали в атмосфері інертного газу – аргону.

Каталізатори –  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  – реактивні препарати марки “ч”. Методики одержання і очистки інших реагентів та проведення експерименту наведені в [2].

Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності силіцидів металів зображено на рис. 1. Для кількісної характеристики активності цих сполук розраховано конверсію ГПТБ, яка показана на рис. 2.

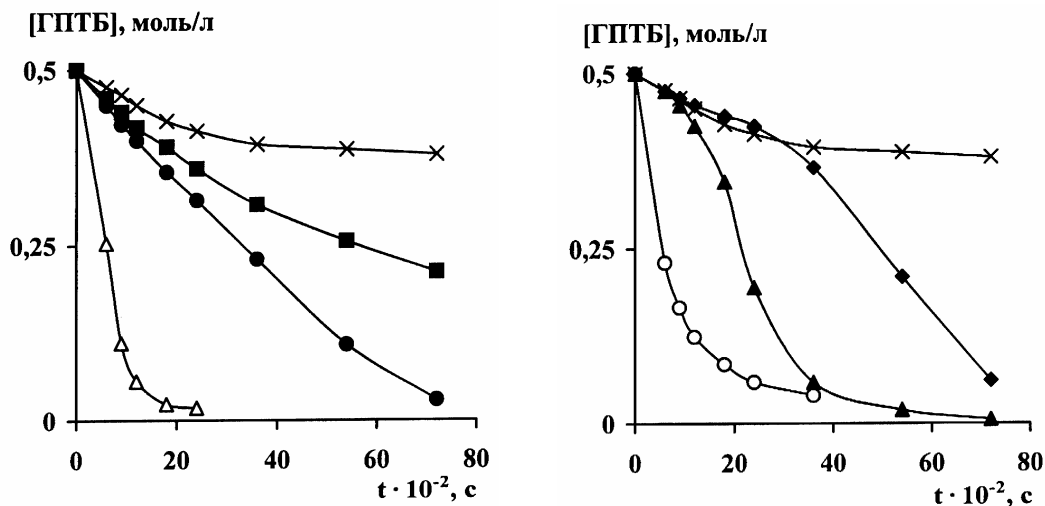


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ у процесі його розкладу у присутності:  $\text{MoSi}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{WSi}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TaSi}_2$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{VSi}_2$  ( $\circ$ ),  $\text{HfSi}_2$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{TiSi}_2$  ( $\blacktriangle$ ) та без каталізатора ( $\times$ ).  
[кат] = 8 г/л,  $T = 393 \text{ K}$  (у присутності  $\text{VSi}_2 - T = 363 \text{ K}$ ).

З рис. 1 видно, що некаталітичний термічний процес розкладу гідропероксиду третбутилу відбувається незначно, і величина конверсії ГПТБ становить лише 12 %.

Введення  $\text{MeSi}_2$  в реакційну систему призводить до зростання швидкості витрати ГПТБ порівняно з термічним процесом (рис. 1), що вказує на каталітичну активність силіцидів металів змінної валентності в цьому процесі. Показані на рисунках результати свідчать, що величина

витрати гідропероксиду в цій реакції визначається природою металу змінної валентності, що входить до складу силіциду.

Найменшу каталітичну активність у цій реакції серед досліджених сполук проявляє  $TaSi_2$ . У присутності  $WSi_2$  і  $TiSi_2$  конверсія гідропероксиду становить 94–98% за 2 год. реакції. Така сама величина конверсії гідропероксиду досягається і для  $MoSi_2$ , але вже на 30 хвилині реакції, що свідчить про більшу активність силіциду молібдену в цьому процесі.  $HfSi_2$  займає проміжне положення між  $TaSi_2$  та  $WSi_2$  і  $TiSi_2$ . Найвищу активність, порівняно з рештою досліджених силіцидів, проявляє  $VSi_2$ , за наявності якого в реакційній суміші вже при температурі 363 K за 30 хв. перебігу реакції розкладу витрачається більше 80 % гідропероксиду третбутилу.

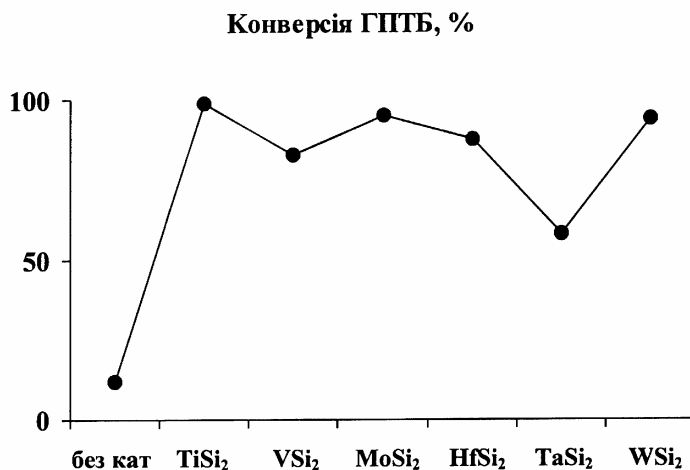
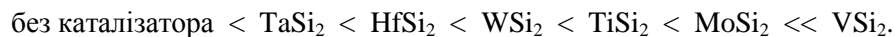


Рис. 2. Залежність конверсії ГПТБ від природи в силіциді під час розкладу гідропероксиду.  $[кат] = 8$  г/л,  $[ГПТБ]_0 = 0,5$  моль/л,  $T = 393$  K (у присутності  $Vsi_2 - T = 363$  K), час реакції – 2 год (у присутності  $MoSi_2$  і  $Vsi - 30$  хв)

На основі одержаних експериментальних даних досліджені силіциди металів за активністю у реакції розкладу ГПТБ можна розмістити в ряд:



**Висновки.** Підсумовуючи одержані дані, можемо відзначити, що активність досліджених силіцидів у реакції розкладу гідропероксиду третбутилу визначається природою перехідного металу, що входить до їх складу. Найвищу каталітичну активність в цьому процесі проявляє силіцид ванадію. Враховуючи це, подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження кінетичних закономірностей перебігу процесу розкладу ГПТБ каталізованого  $VSi_2$  та встановлення кінетичних параметрів цього процесу.

Робота виконана в межах проекту Державного фонду фундаментальних досліджень України № Ф11/36-2006 (грант Президента України).

1. Тимофеев С.В., Смирнова А.Л., Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. Модифицирование поверхности катализатора в процессах распада гидропероксида кумила и эпексидирование олефинов в присутствии селенидов металлов // *Кинетика и катализ.* – 1992. – Т. 33, № 4. – С. 865–872.
2. Трач Ю.Б., Макота О.І., Никипанчук М.В. Каталітичний розклад гідропероксиду третбутилу в присутності боридів металів // *Український хімічний журнал.* – 2003. – Т., № 10. – С. 99–103.
3. Трач Ю.Б., Макота О.І. Розклад гідропероксиду третбутилу у присутності карбідів металів // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2005. – № 529. – С. 44–46.
4. Сапунов В.Н., Диалл Х.М., Шарыкин В.Г., Лебедев Н.Н. Состав продуктов разложения гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности // *Нефтехимия.* – 1979. – Т. 19, № 2. – С. 220–224.
5. Ivanov S.K., Kateva J., Dahlmann J., Höft E. Zersetzung von tert-Butyl- und cumenhydroperoxid in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen // *J. Prakt. Chem.* – 1980. – Vol. 322, № 4. – P. 529–535.