

дифосфатів лужних металів. Максимальний ендоефект відповідає оптимальному каталізаторові, найселективнішому та найактивнішому у процесах газофазної конденсації формальдегіду з карбонільними сполуками. Оскільки, згідно з результатами ІЧ-спектроскопії, дифосфат натрію в оптимальному каталізаторі відсутній, можна припустити, що активною фазою є подвійний дифосфат натрію-цезію  $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-II}$ .

**Висновки.** Отже, виконані дослідження показали, що реакція альдольної конденсації в газовій фазі відбувається на основних активних центрах поверхні каталізатора, а побічні реакції піролізу – на кислотних активних центрах. Значна активність оптимального  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$  каталізатора зумовлена його високою основністю, а висока селективність за цільовим продуктом – низькою кислотністю. В процесі приготування каталізатора відбувається хімічна взаємодія його компонентів з утворенням активної фази  $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-II}$ .

1. Івасів В.В., Жизневський В.М. Бінарні каталізатори. Газофазна конденсація ацетону з формальдегідом // *Хімічна промисловість України*. – 2005. – № 1. – С. 34-36. 2. Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В. Дослідження ефективності гетерогенних каталітичних систем у процесі газофазової конденсації ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон // *Доповіді НАН України*. – 2005. – № 2. – С. 123-125. 3. Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C., Catrinescu C., Tichit D., Durand R. Influence of the acid-base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 178, № 2. – P. 145-157. 4. Azzouz A., Messad D., Nistor D., Catrinescu C., Zvolinschi A., Asaftei S. Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 241, № 1-2. – P. 1-13. 5. Ji W., Chen Y., Kung H.H. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 161, № 1-2. – P. 93-104. 6. Bej S.K., Thompson L.T. Acetone condensation over molybdenum nitride and carbide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 264, № 2. – P. 141-150. 7. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04. Львів, 1997.

УДК 547.71.07

О.І. Макота, Ю.Б. Трач

Національний університет “Львівська політехніка”  
кафедра загальної хімії

## ГІДРОПЕРОКСИДНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 У ПРИСУТНОСТІ СПЛУК МОЛІБДЕНУ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., 2006

Досліджено вплив лігандного оточення молібдену на каталітичну активність його сполук в реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу та розкладу гідропероксиду. Показано, що найефективнішим у епоксидуванні є  $\text{MoB}_2$ , а у розкладі гідропероксиду –  $\text{MoS}_2$ .

The influence of molybdenum ligand environment on catalytic activity of its compounds in epoxidation reaction of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide and hydroperoxide decomposition was investigated. It was shown that  $\text{MoB}_2$  was the most effective in the epoxidation process,  $\text{MoS}_2$  – in the decomposition process.

**Постановка проблеми.** Однією з важливих реакцій органічної хімії є реакція епоксидування ненасичених сполук, в результаті якої утворюються епоксиди, які широко використовуються в промисловості та є цінними напівпродуктами для органічного синтезу. Тому актуальним є

продовження дослідження кінетики і механізму процесів епоксидування, зокрема епоксидування олефінів гідропероксидами у присутності каталізаторів для оцінки реакційної здатності реагентів і каталітичної активності сполук металів та встановлення оптимального складу реакційної системи і умов перебігу процесу.

**Аналіз останніх досліджень.** Аналіз літературних джерел свідчить, що визначальним чинником, що впливає на вихід цільового продукту реакції епоксидування – епоксиду, є склад каталізаторів. Активність і ефективність каталізаторів в процесі епоксидування визначається як природою та співвідношенням його складових, так і структурою каталізатора [1–3]. Серед каталізаторів гідропероксидного епоксидування найвищу ефективність проявляють сполуки, до складу яких входить молібден [4].

**Мета.** Дослідити вплив лігандного оточення молібдену в каталізаторах складу:  $\text{MoV}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  на їхню активність в реакції епоксидування октену-1 (ОК) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) та в реакції розкладу цього гідропероксиду як конкуруючої стадії епоксидування.

Реакцію гідропероксидного епоксидування та розкладу гідропероксиду третбутилу здійснювали в атмосфері інертного газу – аргону, в скляному термостатованому реакторі, обладнаному зворотним холодильником, у розчині хлорбензолу. Перемішували реакційну суміш за допомогою магнітної мішалки. У реактор завантажували вихідні компоненти – хлорбензол, октен-1 і ГПТБ. Реакційну суміш нагрівали за допомогою теплоносія, що циркулював в оболонці реактора, до заданої температури, після чого вносили каталізатор.

Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку довжиною 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10% апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 450 К. Витрата газу-носія водню 1,6 л/год.

Октен-1 – реактивний препарат марки “ч”, який додатково переганяли. Як розчинник використовували хлорбензол – реактивний препарат марки “ч”, який додатково сушили і переганяли. Гідропероксид третбутилу (ГПТБ) отримували за методикою [5]. Каталізатори –  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  – реактивні препарати марки “ч”.  $\text{MoV}_2$  одержували сплавленням шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Структуру отриманого бориду підтверджували дифрактометрично.

Результати досліджень наведено на рис. 1 і 2 та в таблиці.

Як видно з рис. 1, а кінетичні криві витрати ГПТБ в часі ( $t$  – час реакції) під час реакції епоксидування октену-1 цим гідропероксидом у присутності молібденвмісних сполук складу  $\text{Mo}_x\text{L}_y$  та при здійсненні процесу без каталізатора (б/к) значно відрізняються. За відсутності в реакційній системі каталізатора ГПТБ практично не витрачається. Введення каталізатора в реакційну суміш пришвидшує витрату гідропероксиду, причому найшвидше ГПТБ витрачається у присутності  $\text{MoV}_2$ , а найповільніше у присутності –  $\text{MoO}_3$ . У присутності  $\text{MoS}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{C}$  величини конверсії ГПТБ є практично однаковими. За величиною конверсії ГПТБ у процесі епоксидування октену-1 сполуки молібдену можна розмістити в ряд:

без каталізатора <  $\text{MoO}_3$  <  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  <  $\text{MoV}_2$ .

Дані, наведені в таблиці, свідчать, що в некаталітичному процесі епоксид октену практично не утворюється. Найвища селективність утворення 1,2-епоксиоктану спостерігається у присутності  $\text{MoV}_2$  та  $\text{MoO}_3$  і досягає 95 %. У присутності  $\text{MoS}_2$  епоксиду утворюється найменше. За зростанням селективності утворення епоксиду у процесі епоксидування октену-1 досліджені сполуки молібдену можна розмістити в ряд:

без каталізатора <  $\text{MoS}_2$  <  $\text{Mo}_2\text{C}$  <  $\text{MoV}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ .

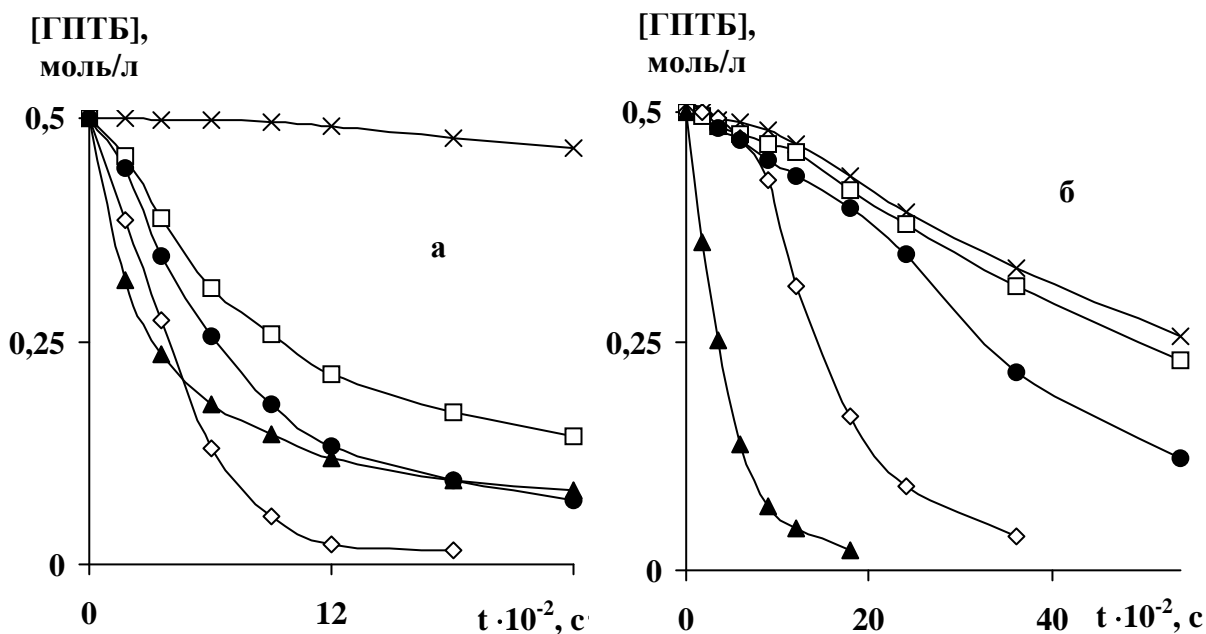


Рис. 1. Кінетичні криві витрати гідропероксиду у процесі епоксидування октену-1 (а) і розкладу ГПТВ (б) у присутності:  $\text{MoO}_3$  ( $\square$ ),  $\text{MoS}_2$  ( $\sigma$ ),  $\text{MoB}_2$  ( $\diamond$ ),  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $\bullet$ ) та без каталізатора ( $\times$ ).  $[\text{Кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $[\text{OK}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 363 \text{ К}$ .

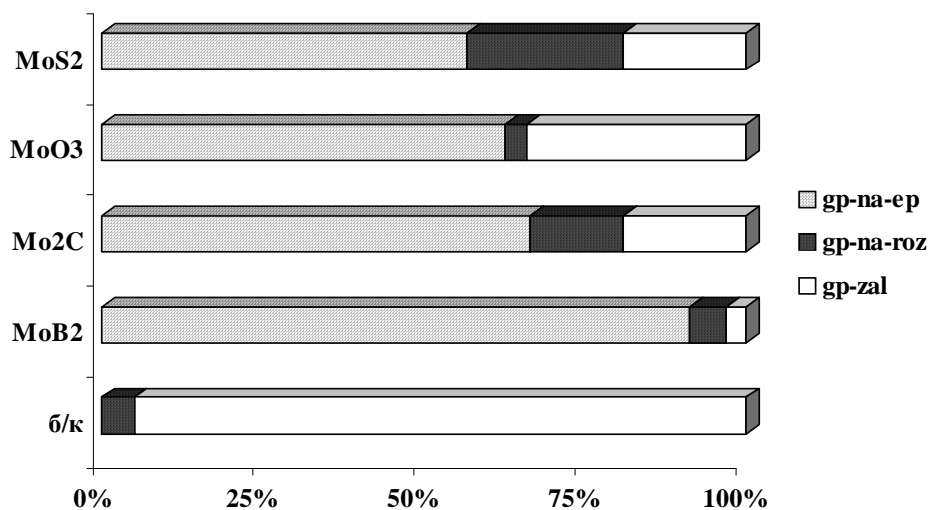
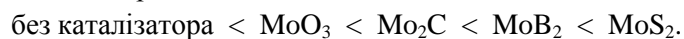


Рис. 2. Залежність частки ГПТВ, витраченого на утворення епоксиду ( $\square$ ) і розклад гідропероксиду ( $\blacksquare$ ), а також частки непрореагованого ГПТВ ( $\square$ ) від природи ліганду в молібденвмісній сполуці у процесі епоксидування октену-1 ГПТВ.  $[\text{Кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $[\text{ГПТВ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{OK}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $t = 30 \text{ хв}$ ,  $T = 363 \text{ К}$ .

**Конверсія ГПТВ та селективність утворення епоксиду (в розрахунку на прореагований ГПТВ) в реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу та конверсія ГПТВ у процесі його розкладу у присутності сполук мо-лібдену ( $[\text{OK}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ГПТВ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{Кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $T = 363 \text{ К}$ ,  $t = 30 \text{ хв}$ )**

процес		б/к	$\text{MoB}_2$	$\text{MoO}_3$	$\text{MoS}_2$	$\text{Mo}_2\text{C}$
епоксидування	Конв., %	5	97	66	81	81
	Сел., %	1	94	95	70	82
розклад	Конв., %	14	66	17	96	21

При дослідженні розкладу ГПТБ у присутності цих самих каталізаторів спостерігається дещо інша картина (рис. 1,б). Термічний розклад ГПТБ за відсутності в реакційній системі каталізатора проходить значно помітніше ніж в процесі епоксидування з конверсією ГПТБ, яка дорівнює 14 %, тоді як для епоксидування вона становила лише 5 %. Наявність в реакційній системі оксиду молібдену (VI) лише незначно пришвидшує витрату ГПТБ порівняно з некаталітичним процесом. Найвище значення конверсії ГПТБ спостерігається у присутності  $\text{MoS}_2$  і зменшується при переході до  $\text{MoV}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{C}$ . За зростанням витрати ГПТБ під час розкладу гідропероксиду досліджені каталізатори можна розмістити в ряд:



Як видно з наведених даних, при епоксидуванні октену-1 ГПТБ відбуваються два конкурентні процеси: епоксидування октену-1 і непродуктивний розклад ГПТБ і частка кожного з цих процесів залежить від природи ліганду в каталізаторі. Видно, що за відсутності каталізатора в реакційній системі епоксидування (рис. 2) основна частка ГПТБ залишається непрореагованою і незначна кількість гідропероксиду витрачається непродуктивно. При введенні каталізатора, залежно від природи ліганда, гідропероксид задіюється як на утворення епоксиду, так і на непродуктивний розклад. У присутності  $\text{MoO}_3$  найменша кількість ГПТБ витрачається непродуктивно. За наявності в реакційній системі  $\text{MoS}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{C}$  частка незадіяного ГПТБ є практично однаковою, однак для останнього менше гідропероксиду витрачається непродуктивно.

Серед досліджених сполук молібдену від інших помітно відрізняється диборид молібдену, у присутності якого частка непрореагованого ГПТБ є найменшою, а на утворення цільового продукту витрачається найбільше гідропероксиду і який є найефективнішим серед досліджених каталізаторів під час епоксидування. За збільшенням частки ГПТБ, що витрачається на утворення епоксиду, досліджені сполуки молібдену можна розмістити в ряд:  $\text{MoS}_2 < \text{MoO}_3 < \text{Mo}_2\text{C} < \text{MoV}_2$ , з якого випливає, що при зміні природи ліганду каталізатора в ряду  $\text{S} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{V}$  збільшується внесок реакції витрати ГПТБ на утворення цільового продукту. Отже, зменшення заряду ядра атома ліганду, що входить до складу каталізатора, приводить до збільшення частки ГПТБ, що іде на утворення епоксиду.

**Висновки.** Підсумовуючи одержані дані, можна сказати, що активність і селективність каталізаторів складу  $\text{Mo}_x\text{L}_y$ , де  $\text{L} = \text{V}, \text{C}, \text{O}, \text{S}$  в процесі гідропероксидного епоксидування октену-1 і непродуктивного розкладу ГПТБ визначається природою ліганду, що входить до складу каталізатора. Збільшення заряду ядра атома ліганда в каталізаторі призводить до зменшення селективності утворення епоксиду. Найефективнішим в реакції епоксидування є  $\text{MoV}_2$ . Найактивнішим в процесі розкладу ГПТБ є  $\text{MoS}_2$ . Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження реакції епоксидування інших олефінів у присутності цих каталізаторів.

1. Sheldon R.A. *Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides* // *Recueil*. – 1973. – V. 92. – №2. – P. 253-266. 2. Seiichiro Imamura, Tohru Nakai, Hiroyoshi Kanai, Tomoyasu Ito. *Titanium sites of titania-silica mixed oxides for epoxidation activity and Lewis acidity* // *Catalysis Letters*. – 1994. – V. 28. – P. 277-282. 3. Seiichiro Imamura, Tohru Nakai. *Effect of tetrahedral Ti in titania-silica mixed oxides on epoxidation activity and Lewis acidity* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – V. 91. – № 8. P. – 1261-1266. 4. Arnold U., da Cruz R.S., Mandelli D., Schuchardt U. *Activity, selectivity and stability of metallosilicates containing molybdenum for the epoxidation of alkenes* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol. 165. – P. 149-158. 5. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68. № 2. – P. 205-208.