

1. Федевич Е.В., Дацько О.Р., Левуш С.С. и др. Некоторые закономерности жидкофазного окисления аллилацетата в среде уксусной кислоты // Журн. прикладной химии. – 1981. – Т. 89. – № 5. – С. 1194–1198. 2. Федевич Е., Дацько О., Грицик Я. та ін. Кінетика взаємодії оксидів алілового спирту, алілацетату та алілформату з оцтовою та мурашиною кислотами // Стан і перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в західному регіоні України: Тез. наук. конф. до 150-річчя “Львівської політехніки”. – 1994. – С. 44. 3. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т2. Методы анализа. – 4-е изд. перераб. – М., 1963. – С. 1032. 4. Дацько О.Р., Белоусов В.М., Федевич Е.В. Исследование состава продуктов окисления оллилового спирта в среде уксусной кислоты // Докл. АН УССР. – 1981. – Сер. Б.1. – № 11. – С. 36–39.

УДК 547.71.07

Ю.Б. Трач, З.М. Комаренська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ СПИРТУ І ЕПОКСИДУ НА ГІДРОПЕРОКСИДНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ Mo_2B

© Трач Ю.Б., Комаренська З.М., 2001

Досліджено вплив продуктів реакції (2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату і третбутанолу) на епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом третбутилу у присутності Mo_2B . Показано, що епоксид інгібує цей процес, а спирт, залежно від його концентрації, є активатором або інгібітором цієї реакції.

The influence of reaction products (2,3-epoxy-2-ethylpropylethylacrylate and tert-butanol) on epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide in the presence of Mo_2B is investigated. It was shown that epoxide inhibit this process, but alcohol in depend of it's concentration is activator or inhibitor of this reaction.

Основними продуктами реакції гідропероксидного епоксидування є спирт і епоксид, які, накопичуючись в реакційній суміші під час реакції, впливають на перебіг процесу. Спирти, залежно від природи олефіну, гідропероксиду та каталізатора, можуть як активувати [1], так і сповільнювати епоксидування [2].

Додавання епоксиду в реакційну суміш як правило приводить тільки до інгібування процесу епоксидування [3].

В цій роботі досліджено вплив 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату (епоксиду) і третбутилового спирту (ТБС) як продуктів реакції на швидкість процесу епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності Mo_2B .

Методика проведення експерименту і підготовка реагентів наведені в [4].

Одержані дані наведено в таблиці та на рис. 1 і 2.

Залежність конверсії ГПТБ та ефективної константи швидкості ($k_{\text{еф}}$), розрахованої за рівнянням першого порядку, реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ у присутності Mo_2V від початкових концентрацій епоксиду і спирту ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{кат}] = 8$ г/л, $T = 383$ К, $t = 15$ хв)

	[ТБС] ₀ , моль/л						[епоксид] ₀ , моль/л			
	0	0,1	0,25	0,5	0,7	1,0	0	0,1	0,25	0,5
конверсія ГПТБ, %	75	77	85	89	84	76	75	70	50	40
$k_{\text{еф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	20,0	24,4	31,5	34,3	23,0	16,2	20,0	14,4	9,7	6,2

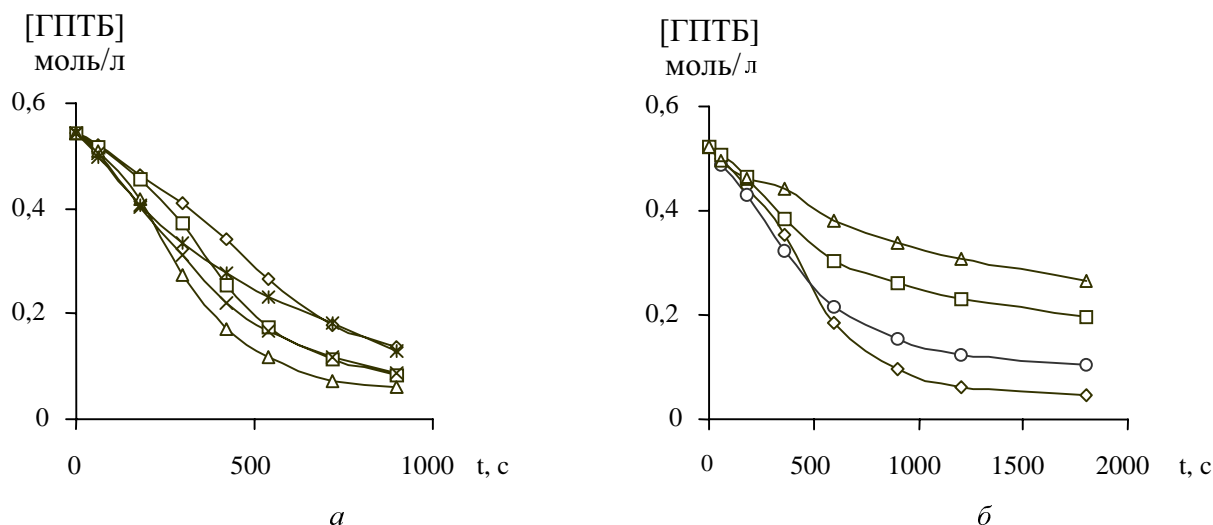


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування ЕАЕА при різних початкових концентраціях ТБС (а) і епоксиду (б) (моль/л):
 \diamond – 0; \circ – 0,1; \square – 0,25; Δ – 0,5; \times – 0,7; $*$ – 1,0.
 $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$ моль/л, $[\text{кат}] = 8$ г/л, $T = 393$ К

З рис. 1 видно, що кінетичні криві витрати ГПТБ в умовах, коли продукти реакції не додавались в реакційну суміш або при їх низьких концентраціях, мають s-подібний характер. Це може свідчити про те, що в початковий період проходить модифікація каталізатора, в результаті якої каталізатор, під дією реагентів, збільшує свою активність. Після початкового періоду витрата ГПТБ, до конверсії більше ніж 70 %, описується рівнянням швидкості першого порядку.

З одержаних результатів (див. рис. 1, таблицю), видно, що при збільшенні кількості ТБС, введеного в реакційну систему перед початком реакції, до 0,5 моль/л конверсія ГПТБ і константа швидкості, розрахована за рівнянням першого порядку, зростають. При подальшому збільшенні початкової концентрації ТБС (0,5-1 моль/л) конверсія ГПТБ і константа починають зменшуватись. Характер зміни початкової швидкості цього процесу при зміні $[\text{ТБС}]_0$ дещо інший. Початкова швидкість, при збільшенні початкової концентрації спирту, закономірно збільшується. Такий характер впливу ТБС на перебіг епоксидування ЕАЕА ГПТБ в присутності Mo_2V зумовлений, мабуть, таким: ТБС бере участь у модифікації каталізатора, тому при збільшенні його концентрації зростає кількість активованого каталізатора (кат^{*}). Модифікований каталізатор утворює комплекси з речовинами, що знаходяться в реакційній суміші, в тому числі з ТБС і епоксидом.

Каталізатор з ТБС та гідропероксидом може утворювати різні за складом і активністю комплекси. При збільшенні концентрації спирту до 0,5 моль/л утворюється, мабуть, активний потрійний комплекс ТБС-кат*-ГПТБ і швидкість зростає. При подальшому збільшенні концентрації спирту зростає концентрація комплексу ТБС-кат*-ТБС, який є неактивним у реакції епоксидування, зменшує концентрацію активного каталізатора, а отже, і швидкість процесу в цілому. Такий висновок базується на тому, що негативний вплив спирту проявляється при його концентрації, більшій за початкову концентрацію ГПТБ.

Характер впливу епоксиду на цей процес відрізняється від впливу спирту. Збільшення початкової концентрації епоксиду приводить лише до зменшення конверсії ГПТБ і константи швидкості реакції (див. рис. 1, таблицю). Початкова швидкість процесу при цьому практично не змінюється (рис. 2), що вказує на відсутність впливу епоксиду на модифікацію каталізатора.

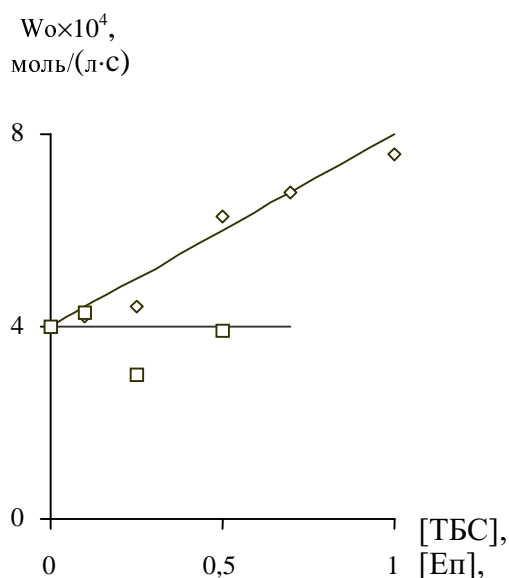


Рис. 2. Залежності початкової швидкості реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ у присутності Мо₂В від початкових концентрацій ТБС (◇) і епоксиду (□).

$$[EAEA]_0 = 2,2 \text{ моль/л}, [кат] = 8 \text{ г/л}, \\ [ГПТБ]_0 = 0,5 \text{ моль/л}, T = 383 \text{ К}$$

Отже, одержані дані свідчать, що епоксид сповільнює епоксидування ЕАЕА ГПТБ в присутності Мо₂В і не впливає на модифікацію каталізатора. Третбутанол бере участь в модифікації каталізатора, в результаті чого початкова швидкість в присутності ТБС зростає. Крім цього, спирт, можливо, утворює з каталізатором два типи комплексів – активний і неактивний, концентрація яких в реакційній суміші залежить від кількості введенного ТБС. При низьких концентраціях ТБС (до 0,5 моль/л) утворюється переважно активний комплекс, а при концентраціях >0,5 моль/л – неактивний. Тому при збільшенні концентрації ТБС швидкість процесу спочатку зростає до певної величини, після чого починає зменшуватись.

1. Стожкова Г.А., Леонов В.Н., Субботина И.В. и др. Роль спирта в реакции эпоксидирования олефинов гидропероксидом кумола // Основ. орган. синтез и нефтехимия. – Ярославль, 1987. – № 23. – С. 28–32. 2. Sheldon R.A. Synthetic and mechanistic aspects of metal-

catalyzed epoxidations with hydroperoxides // J. Mol. Catal. – 1980. – № 7. – P. 107–126.
 3. Гриненко С.Б., Белоусов В.М., Ошин Л.А. и др. Влияние продуктов реакции на процесс эпексидирования хлористого аллила гидропероксидом третбутила // Укр. хим. журн. – 1982. – Т. 48. – № 11. – С. 1175–1178. 4. Комаренська З.М. Вплив складу молібденборвмісного каталізатора на кінетику витрати гідропероксиду в реакції епоксидування // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1999. – № 374. – С. 3–5.

УДК 547.924

О.І. Макота

Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра загальної хімії

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ В ХЛОРБЕНЗОЛІ

© Макота О.І., 2001

Досліджено каталітичну активність боридів металів змінної валентності в реакції розкладу гідропероксиду третбутилу. Встановлено, що VB_2 є найактивнішим із досліджених каталізаторів.

The catalytical activity of transition metals borides in decomposition of tert-butyl hydroperoxide is investigated. It was shown that VB_2 is the most active in this reaction.

Гідропероксиди є проміжними, а в деяких випадках кінцевими продуктами реакції окиснення вуглеводнів молекулярним киснем. Тому кінетика і напрямок перебігу цього процесу значною мірою визначається саме природою та напрямком подальшого перетворення утворених гідропероксидів. Реакції, які відбуваються при розкладі гідропероксидів, викликають зацікавлення також взаємопов'язаністю з процесами епоксидування і полімеризації олефінів.

На напрямок перетворення гідропероксидів значний вплив має наявність чи відсутність сполук металів змінної валентності. Введення каталізаторів перш за все впливає на механізм утворення радикалів. При окисненні олефінів за відсутності каталізатора основним джерелом радикалів є термічний розклад гідропероксидів, а у присутності каталізатора – взаємодія гідропероксиду з каталізатором.

В роботі [1] показано, що гетерогенні каталізатори, які не розкладають гідропероксиди, не є активними також в реакції окиснення вуглеводнів. Враховуючи це дослідження каталітичного розкладу гідропероксиду, можна досить швидко попередньо оцінити ініціюючу активність гетерогенних контактів в реакції окиснення вуглеводнів.

Активність сполук, які використовуються як каталізатори, значною мірою залежить від природи елементів, що входять до їх складу. З метою встановлення впливу природи металу, який входить до складу каталізатора, і зменшення впливу природи іншого елемента на розклад гідропероксиду, для дослідження вибрано бінарні сполуки – бориди.

В цій роботі досліджено вплив природи металу в боридів TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , HfB_2 , TaB_2 , VB_2 , W_2B_5 на розклад гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) з тим, щоби найактивніші з них випробувати під час окиснення олефінів.

Швидкість реакції розкладу гідропероксиду може змінюватися внаслідок модифікації каталізатора адсорбцією донорів або акцепторів електронів з газової фази [1], тому, з метою уникнення цього впливу, цей процес проводили в атмосфері інертного газу – аргону. Як розчинник використовували хлорбензол.

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки. За початок реакції брався момент вводу каталізатора в кількості 8 г/л в реакційну суміш. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням.

Хлорбензол марки “ч” додатково сушили та переганяли. Каталізатори – реактивні препарати марки “ч” Донецького хімічного заводу. ГПТБ одержували за методикою [2].

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

Таблиця 1

**Конверсія та максимальна швидкість розкладу
гідропероксиду третбутилу у присутності боридів металів
([ГПТБ]₀ = 0,5 моль/л, [кат] = 8 г/л, T = 393 К, t = 120 хв)**

	Без кат.	TiB_2	CrB_2	ZrB_2	NbB_2	HfB_2	TaB_2	VB_2 (40 хв), T = 363 К	W_2B_5 (40 хв)
Конверсія ГПТБ, %	22	26	86	64	61	34	46	96	87
$W_{max} \cdot 10^4$, моль/(л·с)	0,13	0,16	1,07	0,45	0,41	0,21	0,29	18,16	3,48

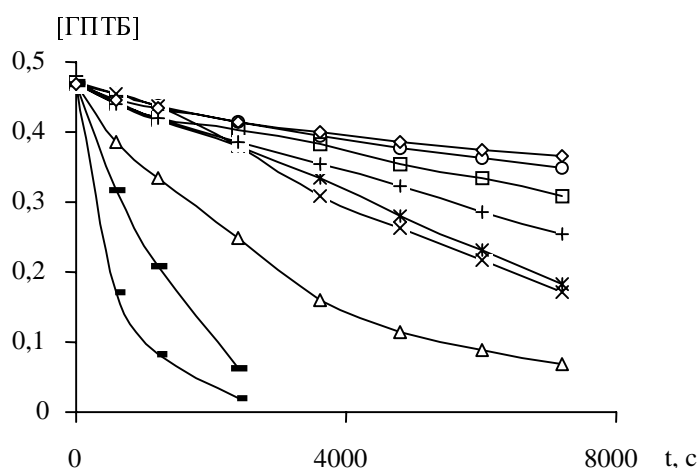


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час розкладу гідропероксиду в присутності:

о – TiB_2 ; Δ – CrB_2 ; \times – ZrB_2 ; * – NbB_2 ; — – HfB_2 ; + – TaB_2 ; — – VB_2 ; — – W_2B_5
 \diamond – без каталізатора. ([кат] = 8 г/л, T = 393 К)

Одержані дані показують (табл. 1, рис. 1), що у присутності всіх каталізаторів швидкість розкладу ГПТБ є вищою, ніж за відсутності каталізатора. Залежно від природи елемента, який входить до складу каталізатора, активності боридів в реакції розкладу значно відрізняється. Найбільшу активність в цьому процесі проявляє VB_2 , а TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 і ZrB_2 проявляють приблизно однакову низьку активність