

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

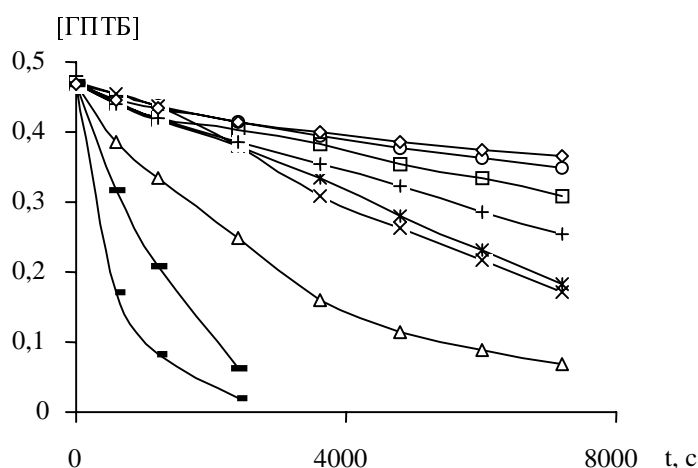
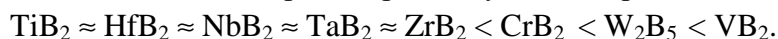


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час розкладу гідропероксиду в присутності:

o – 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

У порядку зростання активності в реакції розкладу ГПТБ бориди можна розмістити в ряд:



Для найактивніших боридів розраховано ефективні енергії активації розкладу ГПТБ, які становлять для:

VB_2 – 49 кДж/моль, інтервал температур 335–375 К;

W_2B_5 – 100 кДж/моль, інтервал температур 383–393 К;

CrB_2 – 67 кДж/моль, інтервал температур 373–393 К.

Ці енергії є нижчими від енергії розкладу ГПТБ без каталізатора (163 кДж/моль) [3], що вказує на участь використаних каталізаторів в реакції розкладу ГПТБ.

Зміна активності досліджених боридів досить добре корелює зі зміною акцепторної здатності йона металу, яку можна охарактеризувати величиною питомого заряду, яка дорівнює відношенню величини заряду йона металу (z) до квадрата йонного радіуса (r^2). В табл. 2 наведено питомі заряди йонів атомів металів, а на рис. 2 – залежність W_{\max} від питомого заряду йона металу.

Таблиця 2

Питомий заряд йонів атомів

Йон	Hf^{+4}	Zr^{+4}	Ti^{+4}	Ta^{+5}	Nb^{+5}	W^{+6}	V^{+5}	Cr^{+6}
z/r^2	5,95	5,95	8,65	10,81	10,81	12,6	14,3637	48,98

Видно, що ця залежність має екстремальний характер. Найбільшу активність проявляють метали, величина питомого заряду яких лежить в межах 12–15. Метали, питомий заряд яких є меншим або більшим, проявляють меншу активність в реакції розкладу ГПТБ.

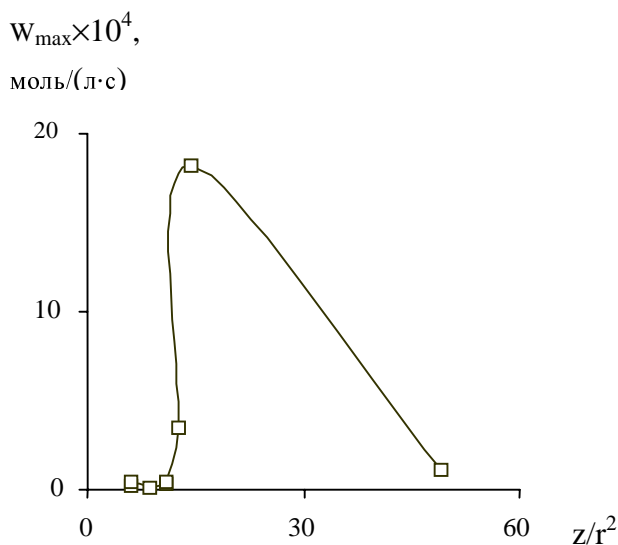


Рис. 2. Залежність максимальної швидкості витрати ГПТБ від питомого заряду атома

Отже, одержані дані з впливу боридів металів: TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , VB_2 і W_2B_5 на розклад ГПТБ показали, що найактивнішим у цій реакції є VB_2 . Меншу активність проявляють CrB_2 і W_2B_5 , а TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 є порівняно малоактивними. Активність сполук металів змінної валентності залежить від питомого заряду йона металу. Найбільшу активність в розкладі ГПТБ проявляють бориди, до складу яких входять метали з певним оптимальним співвідношенням заряду до радіуса йона.

1. Нориков Ю.Д., Блюмберг Э.А., Салукадзе Л.В. Роль поверхности гетерогенного катализатора в механизме жидкофазного окисления углеводов // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – Вып. 16. – С. 150–163. 2. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208. 3. Walling C., Heaton D. Radical formation in the reaction of *t*-butyl hydroperoxide with styrene // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – № 1. – P. 38

УДК 547.655.6

Е.І. Абдеррахім, Л.Р. Журахівська, Н.Г. Марінцова, М.Ю. Плотніков,
Б.В. Здирко, Р.Я. Мусянович, В.П. Новіков
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації та біотехнології

СИНТЕЗ НОВИХ АМІНОПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ

© Абдеррахім Е.І., Журахівська Л.Р., Марінцова Н.Г., Плотніков М.Ю.,
Здирко Б.В., Мусянович Р.Я., Новіков В.П., 2001

Отримані, що раніше не були описані, амінокислотні похідні дихлорнафтохінону, які є перспективними для біологічних досліджень. Амінокислотні фрагменти сполук дають змогу одержати хелатні комплекси з мікроелементами, що може збільшити їх біологічну активність та тривалість дії.

New aminoacids derivatives of 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone were obtained, perspective as biologically active compounds. Aminoacid fragments of synthesized compounds can be involved for obtaining helate complexes with high biological activity and prolonged effect described.

Раніше нами було синтезовано деякі амінокислотні похідні 1,4-нафтохінону [1–3], які показали різноманітні види біологічної активності і перспективність подальших досліджень в цьому напрямку. Окрім того, синтез хелатних комплексів мікроелементів на основі лізину і метіоніну привів до отримання позитивних результатів щодо збільшення біологічної активності [4–5]. Поєднання в одній молекулі нафтохінонового фрагменту і хелатної компоненти, на наш погляд, повинно як збільшити біологічну активність утвореної сполуки, так і пролонгувати її дію.

З цією метою було синтезовано нові похідні на основі 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону (1) і деяких L-амінокислот: аргініну (2), гістидину (3) та аланіну (4), використовуючи два методи: А (взаємодія еквімолярної кількості відповідної амінокислоти з 2,3-дихлоро-