5. Clemens K., Yosliyagawa M., Tomazawa M. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64. – № 6. – P. 91–92. 6. Hageman V.B.M., Oonk H.A.G. // Phys. Chem. Glasses. – 1979. – Vol. 20. – № 6. – P. 126–129. 7. Ohta Y., Morinaga K., Yanagase T. // J. Ceram. Soc. Japan. – 1982. – Vol. 90. – № 9. – P. 511–516. 8. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. Явления ликвации в стеклах. – Л., 1974. – 195 с.

УДК 547.924.

О.І. Макота, Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, І.Ю. Пиріг
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

ВПЛИВ СПИРТУ І РОЗЧИННИКА НА КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Пиріг І.Ю., 2002

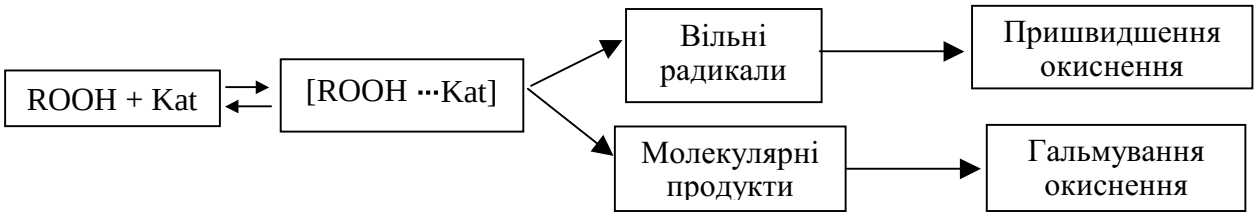
Досліджено перебіг процесу каталітичного розкладу гідропероксиду третбутилу в толуолі та хлорбензолі і вплив третбутилового спирту на нього. Встановлено, що розклад гідропероксиду краще протікає у толуолі. Третбутиловий спирт виявляє інгібуючу дію на цей процес.

The proceeding of the process of catalytical decomposition of tert-butyl hydroperoxide in toluene and in chlorobenzene and the influence ot tert-butyl alcohol on it were investigated. It was established that decomposition of tert-butyl hydroperoxide proceed better in toluene. The tert-butyl alcohol exercises inhibite influence on this process.

Вивчення розкладу органічних пероксидів є актуальним напрямком розвитку хімії органічних пероксидних ініціаторів. Адже гідропероксиди, як відомо, є первинними продуктами процесів окиснення органічних речовин. Вони накопичуються в окиснювальній системі і під впливом різних факторів проходить їх розклад, продукти якого і визначають подальший перебіг окиснення.

Розклад пероксидів залежить від природи гідропероксиду, каталізатора, розчинника, продуктів реакції та атмосфери процесу.

Розклад гідропероксиду в присутності сполук перехідних металів змінної валентності проходить через утворення проміжних комплексів гідропероксиду з каталізатором [1] координацією гідропероксиду з атомом металу як через кисень гідрокси- (-OH), так і через кисень алкокси- (-OR) груп. Ця координація позначається на швидкості і напрямку подальших хімічних перетворень. Розпад проміжних комплексів гідропероксид–каталізатор приводить до утворення вільних радикалів або молекулярних продуктів. В загальному цей процес можна подати схемою:



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Зміна властивостей каталізатора під час розкладу гідропероксиду може зумовлюватися зміною електронної густини на активному його центрі через адсорбцію донорів або акцепторів електронів з газової фази [2]:

$$S + D \rightarrow [D^{\delta+} \cdots S^{\delta-}],$$

$$S + A \rightarrow [A^{\delta-} \cdots S^{\delta+}],$$

де δ – ефективний заряд $|\delta| \leq 1$; D – донор; A – акцептор.

Причому адсорбція донорів електронів приводить до збільшення швидкості розпаду гідропероксиду:

$$[D^{\delta+} \cdots S^{\delta-}] + ROOH \leftrightarrow [D^{\delta+} \cdots S \cdots ROOH^{\delta-}] \rightarrow [D \cdots S \cdots OH] + RO^{\cdot}$$

За рахунок переносу електрона в комплексах каталізатор–гідропероксид розпад гідропероксиду може перебігати за гетерогенно-гомогенним механізмом і супроводжуватися утворенням вільних алкокси- та пероксирадикалів за схемою:

$$ROOH + S \leftrightarrow [ROO^{\delta-}H \cdots S] \rightarrow RO^{\cdot} + [O^{\cdot}H \cdots S],$$

$$ROOH + S \leftrightarrow [ROOH^{\delta+} \cdots S] \rightarrow RO_2^{\cdot} + [^{\cdot}H \cdots S].$$

Подальші перетворення утворених радикалів залежать від природи розчинника. В інертних апротонних розчинниках (наприклад, хлорбензол) можуть відбуватися такі подальші перетворення:

$$RO^{\cdot} + ROOH \rightarrow ROH + RO_2^{\cdot},$$

$$RO^{\cdot} \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3^{\cdot}, \text{ (при } R = (CH_3)_3C\text{–)},$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow [ROOOOR] \rightarrow RO^{\cdot}\ OO^{\cdot}\ OR \begin{cases} \rightarrow 2RO^{\cdot} + O_2 \\ \rightarrow ROOR + O_2 \end{cases}$$

Як видно з наведеної вище схеми основними продуктами реакції розкладу гідропероксиду є спирт і дипероксид.

При додаванні до апротонного розчинника невеликих кількостей вуглеводню, який містить реакційноздатні зв’язки C–H (R'H), або повній його заміні на вуглеводень [3] відбувається зміна механізму процесу – спостерігається різке зниження швидкості витрати гідропероксиду і зміна складу продуктів. Алкокси- і пероксирадикали переважно відривають атом водню від молекул, що містять реакційноздатний атом водню:

$$RO^{\cdot} + R'H \rightarrow ROH + R'^{\cdot},$$

$$RO_2^{\cdot} + R'H \rightarrow ROOH + R'^{\cdot},$$

$$RO_2^{\cdot} + R'^{\cdot} \rightarrow ROOR'.$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

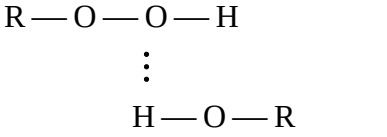
Квадратична рекомбінація радикалів $RO_2^{\cdot}$ в цьому випадку відсутня. Несиметричний ж пероксид є продуктом перехресної рекомбінації радикалів $RO_2^{\cdot}$ і $R'^{\cdot}$.

Закономірності зміни довжини ланцюга радикального перетворення гідропероксиду в двох розчинниках вказують на те, що розпад гідропероксиду в інертному розчиннику є радикальним ланцюговим процесом, в умовах ж реакційноздатного вуглеводневого середовища – радикальним неланцюговим процесом, що протікає на поверхні каталізатора без виходу радикалів в об'єм рідини.

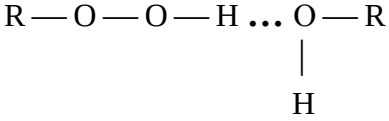
Одним з основних кінцевих продуктів реакції розкладу гідропероксиду як в інертних, так і реакційноздатних вуглеводневих розчинниках, є спирт, який також впливає на даний процес. Спирт може як сповільнювати, так і пришвидшувати розклад гідропероксиду.

При розкладі гідропероксиду кумолу в присутності резинату молібдену [4], наявність спирту в реакційній системі призводить до послаблення перебігу розкладу гідропероксиду. Така інгібуюча дія спирту пояснюється можливим конкурентним утворенням комплексу спирту з каталізатором. Причому гальмівний ефект спирту визначається, в основному, природою спирту, зокрема впливом структури вуглеводневого радикала R на донорні властивості гідроксильного атома кисню спирту, із посиленням яких інгібуюча сила (дія) спирту зростає. Для вторинних і третинних спиртів суттєве значення також відіграє стеричний ефект радикала R.

При розкладі ГПТБ в хлорбензолі при 363 К [5], наявність в реакційній системі органічних сполук, що містять гідроксильні групи (в даному випадку третбутилового спирту) пришвидшує процес. Автори пов'язують це з їх здатністю, за рахунок водневих зв'язків, утворювати асоціати між собою та з іншими молекулами, зокрема гідропероксидами:



з енергією 14,7 – 18,9 кДж / моль



з енергією 10,5 кДж / моль

полегшуючи цим розрив зв'язку О–О та пришвидшуючи розклад гідропероксиду.

У даній роботі досліджено вплив природи розчинника та початкової концентрації спирту на швидкість розкладу гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) у присутності боридів металів змінної валентності: TaB_2, TiB_2, HfB_2, NbB_2, ZrB_2, CrB_2, VB_2, W_2B_5, Mo_2B_5.

Розклад гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) проводили у скляному термостатованому реакторі в атмосфері інертного газу – аргону, з метою уникнення впливу можливої модифікації каталізатора адсорбцією донорів або акцепторів електронів з газової фази на швидкість реакції. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки. Момент вводу каталізатора в реакційну суміш вважався початком реакції.

ГПТБ одержували за методикою [6]. В дослідах як розчинник використовували толуол та хлорбензол (ХБ) марки "осч", які додатково сушили і переганяли. Каталізатори – реактивні препарати марки "ч" Донецького заводу хімреактивів. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

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

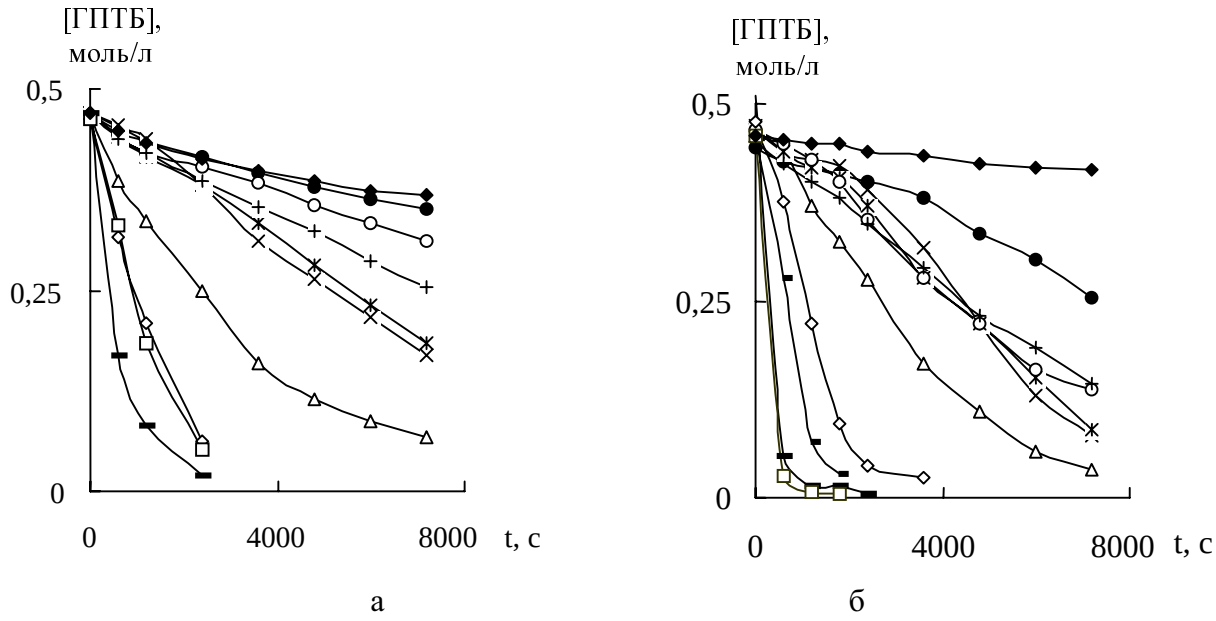


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності каталізаторів: TiB_2 (•), VB_2 (—), CrB (△), ZrB_2(×), NbB_2 (ж), MoB_2 (–), HfB_2 (?), TaB_2(+), W_2B_5 (◊), Mo_2B_5 ( ) та без каталізатора (♦) при 393 К в хлорбензолі (а) та толуолі (б) ([кат] = 8 г/л)

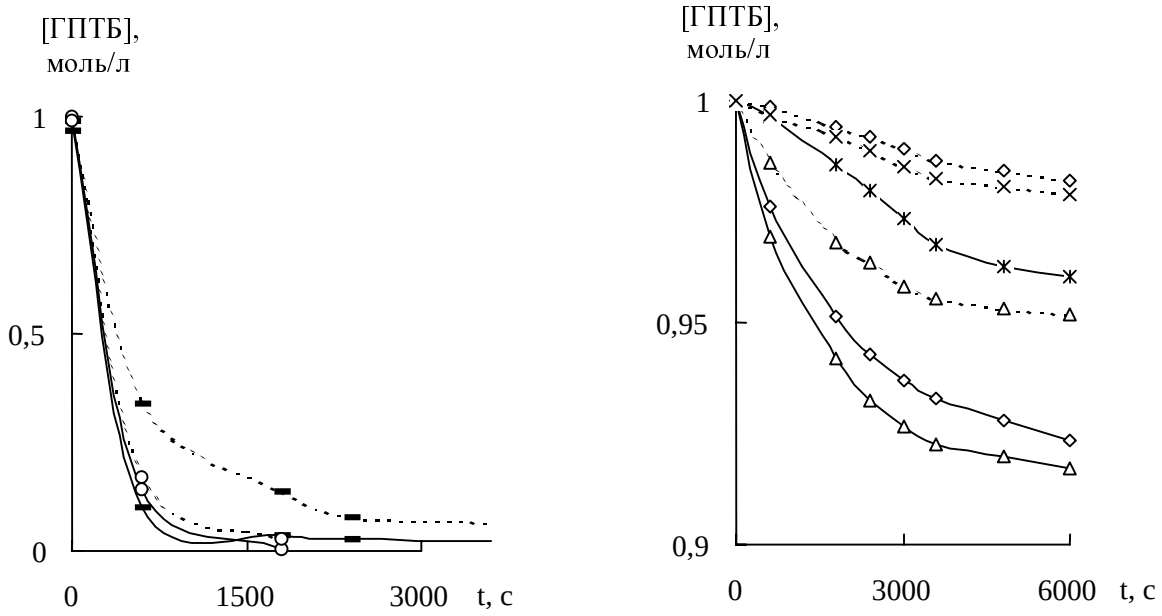


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності каталізаторів: VB_2 (—), MoB_2(о), TiB_2 (◊), ZrB_2 (△) та без каталізатора (×)за наявності (пунктирні лінії) та при відсутності суцільні лінії) ТБС при 383 К ($[ТБС]_0$ = 1 моль/л, [кат] = 8 г/л

З рис. 1 видно, що досліджені нами бориди проявляють різну активність під час розкладу ГПТБ при 393 К. Однак як у хлорбензолі, так і в толуолі бориди за активністю можна розмістити в ряд:

$TiB_2 < HfB_2 \approx TaB_2 < NbB_2 \approx ZrB_2 < CrB_2 < W_2B_5 < MoB_2 \approx Mo_2B_5 \approx VB_2$.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Одержані дані показують, що визначальний вплив на характер розпаду гідропероксиду має природа металу в каталізаторі. Природа розчинника не впливає на зміну ряду активності даних каталізаторів.

При порівнянні перебігу розкладу ГПТБ в інертному апротонному розчиннику (хлорбензолі) і реакційноздатному вуглеводні (толуолі) видно, що краще він протікає в останньому, але з невеликим індукційним періодом на початку, після якого слідує різке пришвидшення реакції.

Особливо сильне зниження початкової швидкості витрати ГПТБ з подальшим прискоренням спостерігається у присутності малоактивних боридів: TiB_2, HfB_2, TaB_2, NbB_2, ZrB_2 та при проведенні процесу без каталізатора. За наявності ж у реакційній системі активних боридів індукційний період не спостерігається, що, мабуть, можна пояснити високою швидкістю проходження реакції, внаслідок чого подібних змін не вдалося зафіксувати.

Такі відмінності у перебігу розкладу ГПТБ залежно від природи розчинника можна пояснити наявністю у толуолі реакційноздатних зв'язків С–Н, які можуть залучатись у подальші перетворення [3], внаслідок чого і відбувається зміна механізму процесу.

Одним з основних продуктів реакції розкладу гідропероксиду є спирт, який, в свою чергу, може впливати на подальший перебіг реакції, пришвидшуючи або сповільнюючи її. Для встановлення дії спирту на перебіг каталітичного та термічного розкладу ГПТБ в реакційну суміш перед початком реакції вводили третбутиловий спирт (ТБС). Вплив спирту досліджували під час розкладу ГПТБ без каталізатора та у присутності двох найбільш реакційноздатних (VB_2, MoB_2) і двох малоактивних (TiB_2, ZrB_2) в реакції розкладу боридів.

Конверсія та максимальна швидкість реакції розкладу гідропероксиду третбутилу без каталізатора (б/к) та у присутності боридів металів у толуолі ([ГПТБ] = 1 моль/л, [ТБС] = 1 моль/л [кат] = 8 г/л, T = 383 К, t = 6000 с)

	б/к	TiB_2	VB_2 t = 600 с	ZrB_2	MoB_2 t = 600 с T = 393 К
Конв. ГПТБ, %	4	8	90	9	86
ТБС					
Конв. ГПТБ, %	2	2	24	5	83

Як видно з рис. 2 та таблиці, вплив спирту на розклад ГПТБ залежить від природи каталізатора. При проведенні процесу без каталізатора та у присутності VB_2, TiB_2, ZrB_2 спирт сповільнює даний процес. У присутності MoB_2 спирт практично не впливає на розклад ГПТБ.

Отже, встановлено, що розклад ГПТБ краще перебігає у толуолі, після індукційного періоду, ніж в хлорбензолі. Продукт реакції – ТБС – інгібує реакцію розкладу ГПТБ у присутності VB_2, TiB_2, ZrB_2 та без каталізатора.

Робота виконана за часткової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (ґрант № Ф 7/367-2001).

1. Emanuel N.M., Maizus Z.K., Skibida I.P. The catalytic activity of transition metal compounds in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons // Angew. Chem. – 1969. – Vol. 8. – № 2. – P. 97–107. 2. Нориков Ю.Д., Блюмберг Э.А., Салукеадзе Л.В. Роль поверхности гетерогенного катализатора в механизме жидкофазного окисления углеводородов // Пробле-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

мы кинетики и катализа. – 1975. – Вип. 16. – С. 150–165. 3. Сапунов В.Н., Диалл Х.М., Шарыкин В.Г., Лебедев Н.Н. Состав продуктов разложения гидроперикесей в присутствии соединений металлов переменной валентности // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, № 2. – С. 220–224. 4. Свитыч Р.Б., Бучаченко А.Л., Яблонский О.П. и др. ЯМР в парамагнитных комплексах спиртов и гидроперикисей с некоторыми катализаторами // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 5. – С. 1300–1306. 5. Денисов Е.Т. Роль водородніх связей в образовании радикалов из гидроперикиси // Журн. физ. химии. – 1964. – Вип. 38. – С. 2085–2086. 6. 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.

УДК 541.11

В.В. Сергеєв, С.І. Герасимчук, Ю.П. Павловський
Національний університет "Львівська політехніка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАГИ РІДИНА – ПАРА В ТРИКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ ЕТИЛАКРОЛЕЇН – ОЦТОВА КИСЛОТА – ЕТИЛАКРИЛОВА КИСЛОТА

© Сергеєв В.В., Герасимчук С.І., Павловський Ю.П., 2002

Досліджено рівновагу між рідиною та парою в трикомпонентній системі етилакролеїн – оцтова кислота – етилакрилова кислота. На основі експериментальних даних побудовані трикутні діаграми кипіння та конденсації для трикомпонентної системи.

The vapor-liquid equilibrium for ternary systems contained ethyllacrylic aldehyd, acetic acid and ethyllacrylic acid has been investigated. The results of experiments have drawn triangular diagrams of boiling and condensations for ternary systems.

Було досліджено рівновагу рідина – пара в системі етилакролеїн – оцтова кислота – етилакрилова кислота. Дослідження проводили циркуляційним методом ізотермічної перегонки на модифікованому ебуліометрові Свентославського [1, 2].

Для дослідження стану рівноваги в трикомпонентній системі етилакролеїн – оцтова кислота – етилакрилова кислота приготували 6 розчинів, процентний вміст яких було вибрано за такою схемою (табл. 1).

Склад рівноважних фаз визначали хроматографічно на газорідинному хроматографі "ЛХМ-8Д" з детектором по теплопровідності. Для розрахунку хроматограм трикомпонентної системи також був використаний метод внутрішньої нормалізації, тільки в даному випадку вираховували процентний вміст площі S_i, % (приведена площа) кожного піка відносно суми площин всіх піків і будували для кожного з компонентів суміші окремий графік залежності масової концентрації від приведеної площі відповідного хроматографічного піка. Для полегшення розрахунків було написано програму для ЕОМ, яка перераховувала за відповідною залежністю площі піків у масові, а потім у мольні концентрації. Похибки вимірювання тиску і температури становили, відповідно, 13 Па і 0,1 К.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua