

УДК 547.71.07

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

ВПЛИВ ВОДИ НА ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 У ПРИСУТНОСТІ MoB₂

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

Досліджено залежність перебігу епоксидування октену-1 у присутності MoB₂ від кількості доданої води. Показано, що в малих кількостях вода пришвидшує процес, а у великих – сповільнює його.

The dependence of proceeding of the process of epoxidation of octene-1 in the presence of MoB₂ on the quantity of adding water is investigated. It was shown that water in a small quantity speeding up the process but in a great quantity retarding it.

Під час реакції епоксидування ненасичених сполук гідропероксидами у присутності каталізаторів у реакційному середовищі нагромаджуються два основні продукти: продукт епоксидування олефіну – епоксид, і продукт розкладу гідропероксиду – спирт.

Крім вихідних речовин і продуктів реакції, в системі може бути присутня вода, яка може утворитися в реакційному середовищі внаслідок дегідратації спирту або ж може бути внесена з вихідними речовинами чи каталізатором.

Наведений в літературі експериментальний матеріал з епоксидування олефінів свідчить, що наявність цих речовин у реакційному середовищі певним чином відбивається на епоксидуванні [1]. Однак характер і ефективність їх впливу на кінетику і механізм процесу залежно від природи реагуючих речовин можуть бути різними.

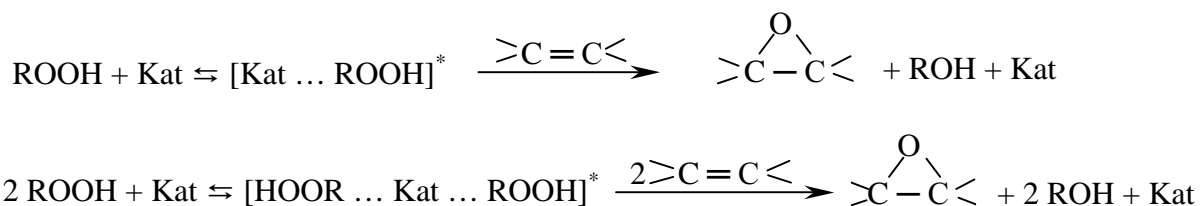
Наведені в літературі дані показують, що вода, в основному, є інгібітором процесу [2], внаслідок чого реакцію епоксидування рекомендують проводити за відсутності води. Інгібуюча здатність води пояснюється її спроможністю утворювати з каталізатором стійкі і каталітично неактивні (або малоактивні) комплекси. При цьому вода, рівноважно приєднуючись до каталізатора, займає координаційні місця, необхідні для координації вихідних речовин (гідропероксиду чи олефіну):



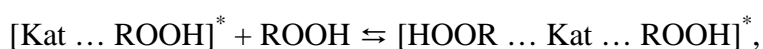
В результаті концентрація активного комплексу каталізатор–реагент зменшується, що приводить до гальмування процесу. Стійкості комплексу (2), що утворюється, особливо сприяє значна полярність води, яка, як правило, сильно гальмує процес.

В той же час в [3] відзначається, що вода може як інгібувати, так і пришвидшувати процес. Збільшення кількості води у реакційній системі до певної концентрації сприяє перебігу епоксидування: ступінь перетворення гідропероксиду і вихід епоксиду значно підвищується. І висловлюється припущення, що при повній відсутності води реакція епоксидування, очевидно, не відбувається. Проте при подальшому підвищенні концентрації води показники процесу різко зменшуються.

Одним з механізмів реакції епоксидування у присутності сполук молібдену, є взаємодія останніх з органічними гідропероксидами, з утворенням пероксикомплексів [4], які і беруть участь у наступній реакції епоксидування:



Активнішим згідно з [4] є монопероксикомплекс, який перебуває у рівновазі з дипероксикомплексом:



і активність якого є на два порядки вищою порівняно з дипероксокомплексом.

Вплив води на епоксидування в роботі [4] пояснюють так: вода координується на молібдені і у присутності гідропероксиду приводить до утворення активного моноперокси-комплексу і тим самим сприяє реакції епоксидування. Великі ж кількості води або сприяють утворенню малоактивного дипероксикомплексу, або заповнюють координаційну сферу каталізатора настільки, що перешкоджають утворенню активних епоксидуючих частинок і гальмують процес.

Наведені літературні дані показують, що залежно від природи каталізатора, гідропероксиду, олефіну вплив води на процес може бути різний. Тому з цією метою для встановлення механізму дії води нами проведено дослідження впливу води на епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності MoV_2 .

Дослідження реакції проводили при температурі 360 К в атмосфері інертного газу аргону в скляному термостатованому реакторі, оснащеному зворотним холодильником. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки.

ГПТБ одержували за методикою [5]. Каталізатор MoV_2 готували сплавленням шихти з чистих компонентів у електродуговій печі в атмосфері аргону. Як розчинник використовували толуол, додатково осушений над металічним натрієм і перегнаний.

У реактор завантажували вихідні компоненти реакційної суміші і, перемішуючи, нагрівали до заданої температури за допомогою термостата, підмикаючи циркуляцію нагрітого теплоносія через оболонку реактора, і вводили каталізатор. Додатковими дослідженнями встановлено, що за відсутності каталізатора як реакція епоксидування октену-1, так і реакція розкладу ГПТБ в умовах експерименту не відбувається, тому момент вводу каталізатора вважався початком реакції.

Під час реакції через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для аналізу. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 440 К. Витрата газу-носія водню 1,6 л/год. Як мітку використовували *para*-ксилол.

Результати досліджень наведено на рис. 1 і 2.

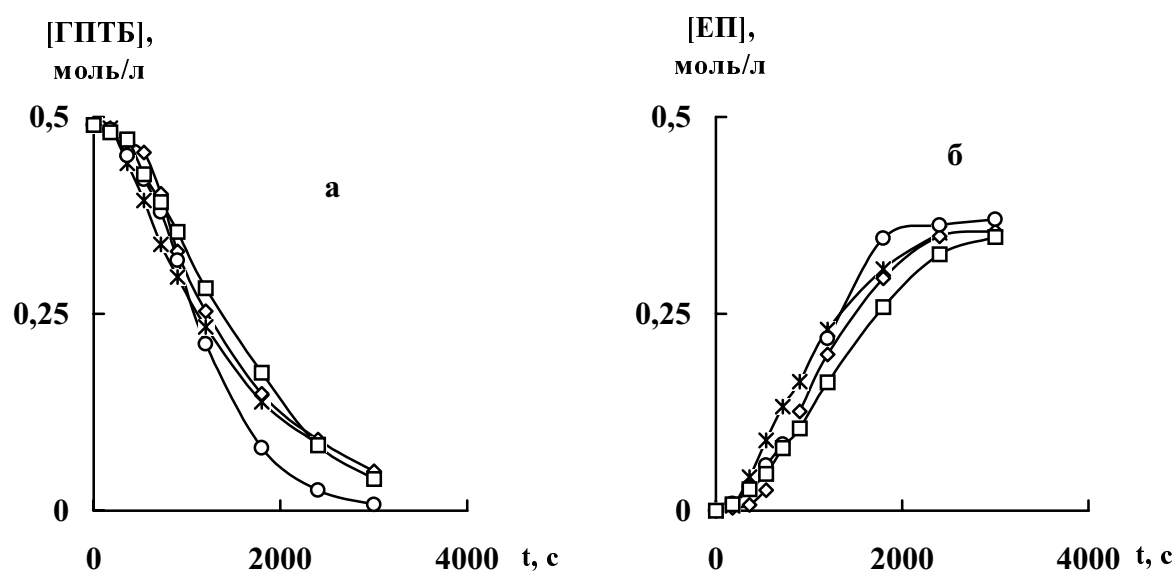


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ (а) та нагромадження епоксиду (б) у процесі епоксидування октену-1 в присутності MoV_2 при різних початкових концентраціях води (моль/л): ж – 0; \diamond – $0,2 \cdot 10^{-3}$; \circ – $1,6 \cdot 10^{-3}$; \bullet – $3,2 \cdot 10^{-3}$. ($[\text{октену-1}]_0 = 4$ моль/л, $[\text{кат}] = 0,46$ г/л, $T = 360$ К)

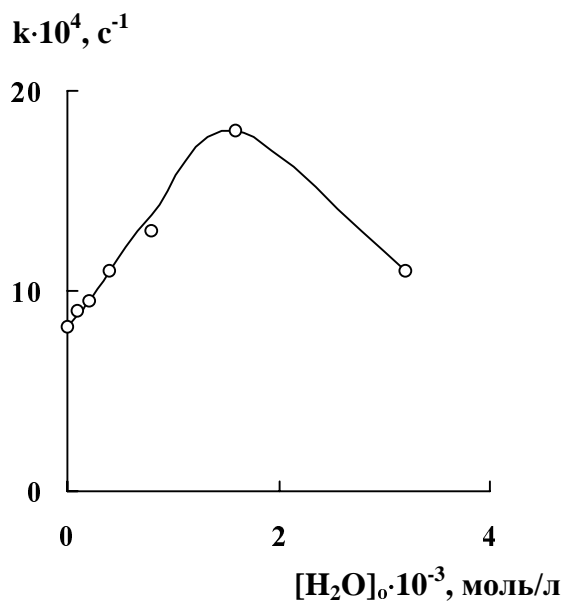


Рис. 2. Залежність констан-ти швидкості витрати ГПТБ реакції епоксидування октену-1 у присутності MoV_2 від початкової концентрації води ($[\text{октен-1}]_0 = 4$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{кат}] = 0,46$ г/л, $T = 360$ К)

З рис. 1 видно, що на початку реакції спостерігається деякий період індукції, протягом якого іде дуже повільна витрата ГПТБ, після цього відбувається швидка, практично повна витрата ГПТБ. Це може свідчити про те, що реакція відбувається через дві послідовні стадії: на першій з них каталізатор реагує з компонентами реакційної суміші, перетворюючись в активний аддукт, який на другій стадії вступає в реакцію епоксидування октену-1.

