

З.М. Комаренська, М.В. Никипанчук  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## ВПЛИВ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ І РЕАКТАНТІВ НА ПОЧАТКОВУ ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ *трет*-БУТИЛ ГІДРОПЕРОКСИДУ З ОКТЕНОМ-1 У ПРИСУТНОСТІ $\text{Mo}_2\text{B}$

© Комаренська З.М., Никипанчук М.В., 2009

Досліджено вплив продуктів реакції і реактантів на початкову швидкість реакції взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з октенем-1 у присутності  $\text{Mo}_2\text{B}$ . Подані результати досліджень, встановлені загальні закономірності перебігу процесу та закономірності зміни активності молібденборидного каталізатора.

It is lead research influences of products of reaction and substance for initial speed of reaction of interaction *tert*-butyl hydroperoxide with 1-octene at presence  $\text{Mo}_2\text{B}$ . Results research are sent, the general laws of course of process and law of change of activity molybdenum-boron the catalyst are established.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Епоксидування олефінів у присутності гетерогенних каталізаторів є одним з актуальних хімічних досліджень як одного з ефективних методів отримання епоксидних сполук. Молібденвмісні каталізатори є одними з найактивніших каталізаторів у реакції епоксидування олефінів гідропероксидами, значну активність в цій реакції проявляють молібденборидні каталізатори. Тому було доцільно дослідити вплив продуктів реакції і реактантів на початкову швидкість реакції взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з октенем-1 в присутності  $\text{Mo}_2\text{B}$ , дослідити зміну активності молібденборидного каталізатора в часі і вплив цього процесу на селективність утворення епоксиду.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У ряді публікацій [1–4] показано, що криві витрати гідропероксиду у часі в процесах епоксидування октену-1 і етилалілетилакрилату у присутності гетерогенного каталізатора  $\text{Mo}_2\text{B}$  мають S-подібний характер. Встановлено, що така залежність пов'язана з активуванням каталізатора під час реакції. Однак залишається незрозумілим, як впливають на цю зміну природа олефіну або гідропероксиду та продукти реакції.

**Метою роботи** було дослідити вплив продуктів реакції і реактантів на початкову швидкість реакції взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з октенем-1 у присутності  $\text{Mo}_2\text{B}$  та встановити загальні закономірності перебігу процесу. А також встановити вплив зміни активності каталізатора на селективність даного процесу.

**Експериментальна частина.** Об'єктом дослідження був процес гідропероксидного епоксидування октену-1 в присутності  $\text{Mo}_2\text{B}$ , що супроводжується активуванням каталізатора.

У роботі використовували: октен-1 – реактив марки “ч”, свіжоперегнаний; борид молібдену складу  $\text{Mo}_2\text{B}$ , марки ”ч” з питомою поверхнею  $220 \text{ м}^2/\text{кг}$ , визначеною методом десорбції азоту.

Методики одержання і очищення інших реагентів, проведення експерименту, аналізу реакційної суміші і обробки кінетичних кривих описані в роботах [1–3].

Цю реакцію вивчали при температурі 360 К. Типова кінетична крива витрати гідропероксиду третбутилу в процесі епоксидування октену-1 має S-подібний характер. Це свідчить, що процес

відбувається з автопришвидшенням. Експериментально встановлено [2–4], що збільшення швидкості реакції в часі пов'язано з активацією каталізатора, яка відбувається при сумісній дії гідропероксиду третбутилу і олефіну.

Залежності початкової швидкості витрати ГПТБ в період активації каталізатора від початкових концентрацій ГПТБ, октену-1, та вмісту каталізатора наведено на рис. 1–3 відповідно.

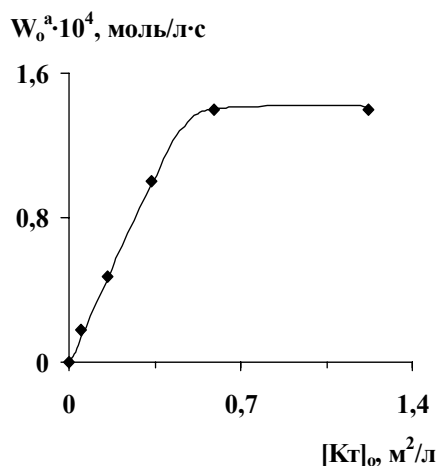


Рис.1. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі активації каталізатора  $Mo_2V$  від його вмісту.  $[ГПТБ]_o = 0,5$  моль/л,  $[Ок]_o = 2,5$  моль/л,  $T = 360$  К.

Видно, що швидкість витрати ГПТБ в період активації каталізатора лінійно зростає до його вмісту в реакційній суміші близько  $0,6$  м<sup>2</sup>/л. Такий характер впливу каталізатора на процес активації вказує на перший порядок за каталізатором у цьому проміжку зміни його кількості у реакційній масі. При вмісті каталізатора, вищому за  $0,6$  м<sup>2</sup>/л, спостерігається область “насичення”.

У разі збільшення початкової концентрації гідропероксиду третбутилу швидкість його витрати в період активації каталізатора зростає лінійно (рис. 2). Порядок реакції за цим реагентом теж дорівнює одиниці.

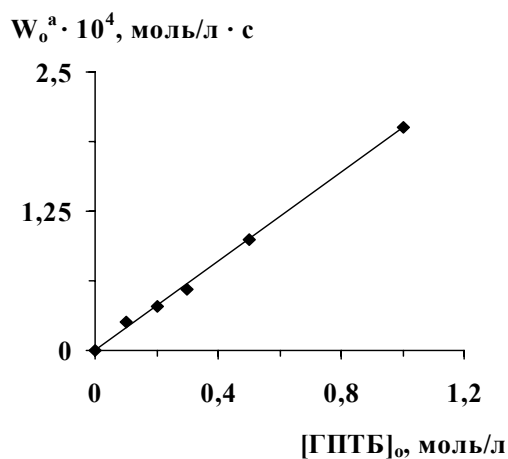


Рис.2. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі активації каталізатора  $Mo_2V$  від початкової концентрації ГПТБ.  $[Kt]_o = 0,22$  м<sup>2</sup>/л,  $[Ок]_o = 2,5$  моль/л,  $T = 360$  К.

Швидкість витрати ГПТБ в період активації каталізатора також лінійно зростає із зростанням початкової концентрації октену-1, що вказує на перший порядок за цим реагентом (рис. 3).

Вплив продуктів реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу у присутності  $Mo_2V$  – 1,2-епоксиоктану і третбутанолу на початкову швидкість витрати ГПТБ у період активації каталізатора наведено на рис. 4 і 5.

Видно, що введення третбутилового спирту в реакційну суміш перед початком реакції не впливає на початкову швидкість витрати ГПТБ в період активації каталізатора.

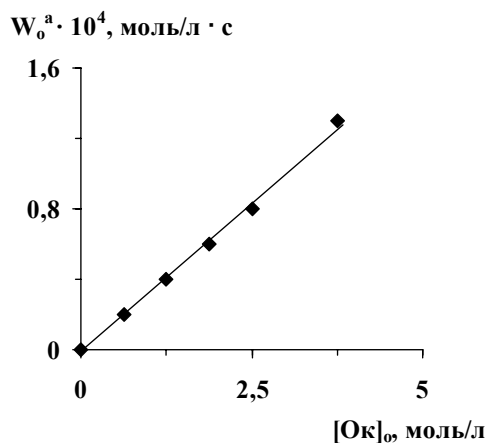


Рис.3. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі активації каталізатора  $Mo_2V$  від початкової концентрації октену-1.  $[Kt]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[ГПТБ]_o = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 360 \text{ К}$

Дані рис. 5 показують, що попереднє введення епоксиду в реакційну систему в концентраціях 0,1–0,7 моль/л також практично не впливає на початкову швидкість витрати гідропероксиду.

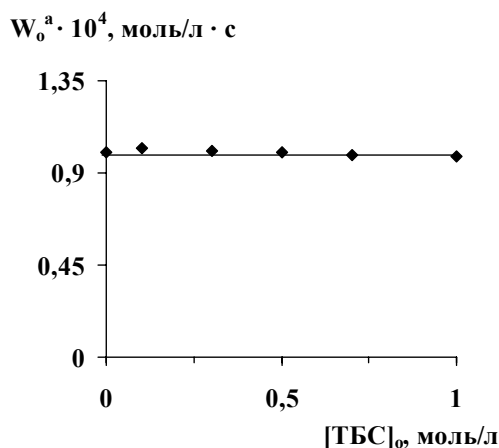


Рис.4 Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі активації каталізатора  $Mo_2V$  від початкової концентрації ТБС.  $[Kt]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[ГПТБ]_o = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $[Ok]_o = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 360 \text{ К}$

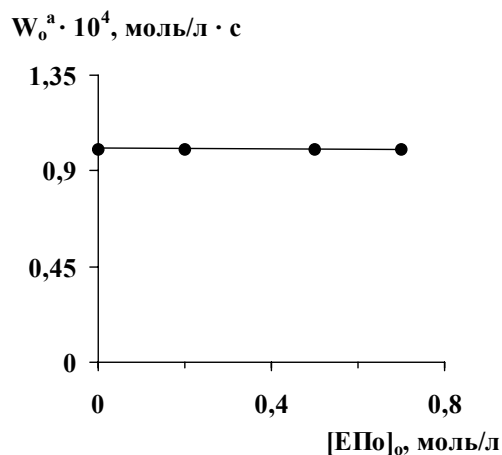
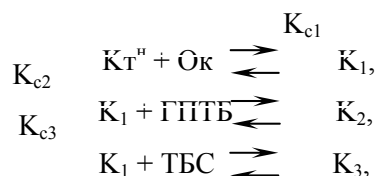
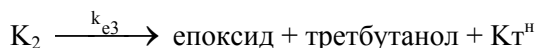


Рис. 5. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі активації каталізатора  $Mo_2V$  від початкової концентрації епоксиду.  $[Kt]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[ГПТБ]_o = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $[Ok]_o = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 360 \text{ К}$

Якщо прийняти загальну схему перетворення гідропероксиду в період активації каталізатора, що передбачає утворення проміжних комплексів:



їх витрату за реакціями епоксидування на неактивованому каталізаторі:



та утворення активної форми каталізатора за реакціями:



то загальну швидкість витрати гідропероксиду в період активації каталізатора можна описати рівнянням:

$$-\frac{d[\text{ГПТБ}]}{dt} = W_o^a = \frac{[(k_{e1} + k_a^{\text{ГП}})K_{c2}[\text{ГПТБ}]_o + (k_{e2} + k_a^{\text{СП}})K_{c3}[\text{ТБС}]_o + (k_{e3} + k_a^{\text{BM}})K_{c2}]K_{c1}[\text{Ок}]_o[\text{ГПТБ}]_o[\text{КТ}]_o}{1 + (1 + K_{c2}[\text{ГПТБ}]_o + K_{c3}[\text{ТБС}]_o)K_{c1}[\text{Ок}]_o}$$

Згідно з цим рівнянням спостережуваний перший порядок реакції за октенем-1 можливий, якщо  $(1 + K_{c2}[\text{ГПТБ}]_o + K_{c3}[\text{ТБС}]_o)K_{c1}[\text{Ок}]_o \ll 1$ .

Перший порядок за гідропероксидом вказує на те, що в присутності октену-1 переважає мономолекулярна реакція розпаду комплексу  $K_2$ , з утворенням продуктів реакції, а не бімолекулярна реакція взаємодії цього комплексу з гідропероксидом, тобто що  $(k_{e3} + k_a^{\text{BM}}) \gg (k_{e1} + k_a^{\text{ГП}})$ . Відсутність впливу спирту на початковій стадії реакції свідчить, що  $(k_{e3} + k_a^{\text{BM}})K_{c2} \gg K_{c3}(k_{e2} + k_a^{\text{СП}})$ . З врахуванням цього швидкість витрати гідропероксиду в період активації каталізатора повинна описуватися залежністю:

$$W_o^a = (k_{e3} + k_a^{\text{BM}})K_{c1}K_{c2}[\text{Ок}]_o[\text{ГПТБ}]_o[\text{КТ}]_o. \quad (1)$$

Розраховане значення добутку констант  $(k_{e3} + k_a^{\text{BM}})K_{c1}K_{c2}$  за тангенсом кута нахилу прямих залежності початкової швидкості від вмісту каталізатора (рис. 1), початкової концентрації ГПТБ (рис. 2) і початкової концентрації олефіну (рис. 3) дорівнює:  $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^2$ .

Порівняння кінетичних кривих витрати гідропероксиду і нагромадження епоксиду в часі та зміни селективності утворення епоксиду під час реакції (рис. 6 і 7) дають підстави стверджувати, що швидкістю витрати гідропероксиду на реакцію епоксидування за участю неактивованого каталізатора, яка є набагато меншою в порівнянні зі швидкістю його витрати в стадії активації каталізатора, очевидно, можна знехтувати.

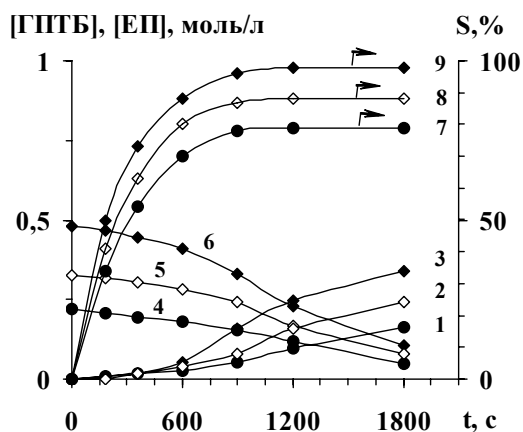


Рис.6. Зміна селективності утворення епоксиду октену-1 (S) (7, 8, 9) та криві витрати ГПТБ (4, 5, 6) і нагромадження епоксиду (1, 2, 3) в процесі епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  при різних початкових концентраціях ГПТБ: 0,2 (●); 0,3 (◇); 0,5 (◆).  $[\text{КТ}]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[\text{Ок}]_o = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ГПТБ}]_o = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 360 \text{ К}$

З цього можна зробити висновок, що визначувана константа швидкості реакції є близькою до константи швидкості реакції активації каталізатора  $k_a^{\text{BM}}K_{c1}K_{c2}$  і неістотно відрізняється від суми констант швидкості реакцій епоксидування і активації  $(k_{e3} + k_a^{\text{BM}})K_{c1}K_{c2}$ .

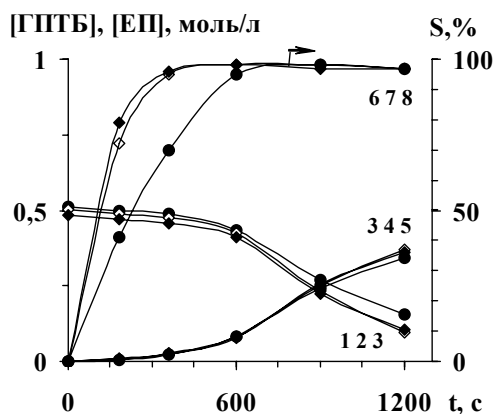


Рис. 7. Зміна селективності утворення епоксиду октену (S) (6, 7, 8) та криві витрати гідропероксиду третбутиду (1, 2, 3) і нагромадження епоксиду (3,4,5) в процесі епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  з попереднім введенням спирту моль/л: 0,3(●); 0,5(◇); 0,7(◆).  $[\text{Kt}]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[\text{Ok}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 360 \text{ К}$

Підсумовуючи одержані результати, можна зазначити, що в процесі активації  $\text{Mo}_2\text{V}$  при епоксидуванні октену-1 переважає реакція мономолекулярного розпаду комплексу над бімолекулярною реакцією його взаємодії з ГПТБ. Причиною цього є, на наш погляд, низька стійкість комплексів, утворених каталізатором за участі октену-1. А нестійкість комплексу  $[\text{Ok} - \text{Kt}^{\text{H}} - \text{TBC}]$ , очевидно, є причиною відсутності активуючої дії спирту на цьому етапі.

1. Trach Yu., Nykuranchuk M., Komarenska Z., *Polish J. Chem.*, 2002, 76, 1323. 2. Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Комаренська З.М. // *Кинетика и катализ.* – 2004. – 45 (4), 536. 3. Трач Ю.Б., Комаренська З.М., Никипанчук М.В. // *Нефтехимия.* – 2003. – № 43 (5). – С. 386. 4. Комаренська З.М. *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*, 2003, № 488. – С.62.