

тронна густина на $5d_{yz}$ -орбіталі атома вольфраму зменшилася на 0.165 е, на $2s$ - і $2p_x$ -орбіталах атомів кисню $O_{(1,2)}$ вона зменшилася відповідно на 0.018 е і 0.037 е, а на $2p_z$ -орбіталах атомів кисню $O_{(3)}$ і $O_{(4)}$ — на 0.055 е.

Приведені вище результати вказують на те, що основний донорний вклад аніона в процес катіон-аніонної взаємодії належить d -орбіталам центрального атома W (табл. 2). Слід відмітити незначний ефект превалювання переносу електронної густини з аніона (з домінантою на центральному атомі) на катіони з більшою поляризуючою силою (наприклад, Mg^{2+}) порівняно з катіоном Li^+ у досліджуваних взаємодіях (табл. 2), який посилюється зі зростанням координаційного числа. Це викликає різке послаблення внутрішньоаніонних зв'язків W–O. А при взаємодії аніона з п'ятьма катіонами магнію відбувається навіть дестабілізація зв'язку W– $O_{(4)}$, викликана як проявом акцепторних властивостей катіонів, так і електронодонорним ефектом центрального атома аніона, що ілюструється інтенсивним зменшенням електронної густини переважно $5d_{xy}$ -, $5d_{xz}$ -, $5d_{yz}$ -орбіталей атома вольфраму — відповідно на 0.071 е, 0.182 е, 0.057 е; $2s$ - і $2p_x$ -орбіталей атома $O_{(4)}$ — відповідно на 0.035 е і 0.110 е та $2s$ -орбіталей атомів $O_{(1-3)}$ — на 0.043 е (табл. 2) внаслідок катіон-аніонних взаємодій.

Таким чином, результати неемпіричних розрахунків енергетичних і електронних характеристик взаємодій $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ показали, що присутність катіонів у сольватній оболонці аніона, а також виявлений значний електронодонорний ефект атома вольфраму, що виникає в процесі катіон-аніонної взаємодії, — два головних фактори, що ініціюють не тільки послаб-

лення внутрішньоаніонних зв'язків, а й дисоціацію вольфрамат-йона в результаті впливу надмірної кількості катіонів сильної поляризуючої дії, залишаючи незмінним головний результат — утворення катіонізованих аніонів виду $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в об'ємі розплаву.

РЕЗЮМЕ. На основе результатов неэмпирических расчетов проведен анализ энергетических и электронных характеристик взаимодействий $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, реализующихся на фоне разбавленных хлоридных расплавов. Установлено, что возможность образования катионизированных анионов $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ обусловлена как наличием катионного окружения, так и электронодонорными свойствами атома вольфрама, которые проявляются под влиянием катионного состава расплава.

SUMMARY. On the basis of the results of the not empirical calculations the analysis of the power and the electronic characteristics of the interactions $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$, sold on the background of the diluted chloride melts is carried spent. It is established, that formation of the cations anions $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ is caused as the presence of the cations environments, and by the electrons-donors properties of the tungsten, arising under the influence cations structure in melts.

1. Соловійов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
2. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // Comput. Chem. -1993. -14, № 11. -P. 1347—1363.
3. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. -1990. -166, № 4. -P. 275—280.
4. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -К.: Наук. думка, 1977.
5. Clark G.M., Doyle W.P. // Spectrochim. Acta. -1966. -22. -P. 1441—1447.

Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 16.02.2004

УДК 547.924

Ю.Б. Трач, М.О. Черній

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ В ПРИСУТНОСТІ БОРИДУ МОЛІБДЕНУ

Досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу в присутності бориду молібдену MoB. Вивчено вплив початкових концентрацій гідропероксиду, каталізатора, води, 1,2-епоксиоктану, третбутанолу і його ізомерів на перебіг реакції. Запропоновано кінетичну схему та розраховано кінетичні параметри процесу.

© Ю.Б. Трач, М.О. Черній, 2005

Епоксидування ненасичених сполук органічними гідропероксидами у присутності молібденвмісних каталізаторів є важливим процесом органічного синтезу для одержання епоксидів, які знаходять використання для одержання багатьох цінних кисневмісних похідних [1—3]. У залежності від складу каталізатора і умов проведення процесу паралельно з основним процесом каталітичного епоксидування в тій чи іншій мірі можливий паралельний перебіг реакції непродуктивного розкладу гідропероксиду, що приводить до зменшення селективності одержання основного продукту — епоксиду. З метою оптимізації процесу епоксидування важливим є вивчення закономірностей і механізму процесу розкладу гідропероксиду, що дасть можливість зменшити внесок цієї реакції в процес епоксидування. Крім цього, порівняння закономірностей перебігу процесів розкладу гідропероксиду і гідропероксидного епоксидування, можливо, дозволить встановити механізми цих складних реакцій.

У роботі досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) у присутності каталізатора — бориду молібдену MoB , а також вплив на цей процес води, продукту розкладу ГПТБ — третбутилового спирту (ТБС), ізомерів ТБС — бутанолу-1 (БС) і 2-метил-пропанолу-1 (ІБС) та продукту епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу в присутності MoB — 1,2-епоксиоктану (ЕП).

Процес проводили в термостатованому скляному реакторі в атмосфері аргону. Момент вводу каталізатора в реакційну суміш вважався початком реакції. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу на вміст гідропероксиду, який визначали йодометрично. Як розчинник використовували толуол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. ГПТБ використовували свіжоперегнаним з вмістом основної речовини не менше 99.5 %, визначеним йодометричним методом аналізу. MoB одержували шляхом сплавлення шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Структуру одержаного бориду підтверджували дифрактометрично. Питому поверхню подрібненого MoB , визначена методом десорбції азоту, складала $0.3 \text{ м}^2/\text{г}$.

На кривих витрати ГПТБ в часі спостерігався початковий період, протягом якого швидкість процесу збільшувалась (рис. 1). Відділення твердої фази каталізатора після цього

періоду приводить практично до припинення витрати ГПТБ. Це може свідчити, що наявність індукційного періоду не пов'язана з нагромадженням активної розчиненої форми цього каталізатора, а зумовлена, мабуть, активацією поверхні каталізатора, в результаті якої утворюються каталітично активні центри. Після закінчення індукційного періоду криві витрати ГПТБ спрямляються в координатах $\ln[\text{ГПТБ}] - t$ (час реакції), що свідчить про перший біжучий порядок реакції за гідропероксидом після початкового періоду, а також про те, що після цього періоду процес відбувається, мабуть, на повністю активованому каталізаторі.

Виходячи з цього, кінетичну криву після закінчення індукційного періоду екстраполювали до початкової концентрації ГПТБ (рис. 1) і знаходили початкову швидкість процесу W_0 в умовах, що відповідають проведенню процесу на повністю активованому каталізаторі.

Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ від початкової концентрації ГПТБ наведена на рис. 1. Видно, що при збільшенні початкової концентрації ГПТБ швидкість процесу лінійно зростає, що свідчить про перший порядок реакції за цим реагентом. Збільшення початкової концентрації гідропероксиду приводить також до зменшення індукційного періоду, що вказує на участь ГПТБ у процесі активації каталізатора. Залежність W_0 від вмісту каталізатора, як і у випадку ГПТБ, є лінійною (рис. 1). Збільшення вмісту каталізатора в реакцій-

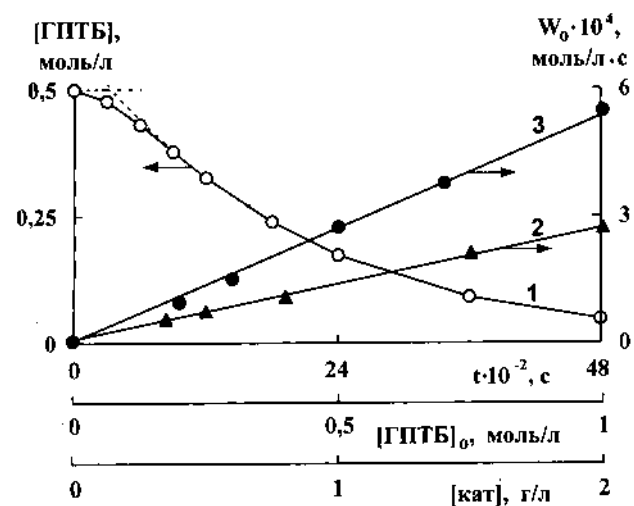


Рис. 1. Кінетична крива витрати ГПТБ (1) і залежність початкової швидкості розкладу гідропероксиду від початкових концентрацій каталізатора (2) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0.5 \text{ моль/л}$) і ГПТБ (3) ($[\text{кат}]_0 = 2 \text{ г/л}$) при 375 К.

ній суміші приводить до зменшення індукційного періоду реакції.

Введення в реакційну суміш перед початком реакції 1,2-епоксиоктану приводить до зменшення початкової швидкості процесу (рис. 2).

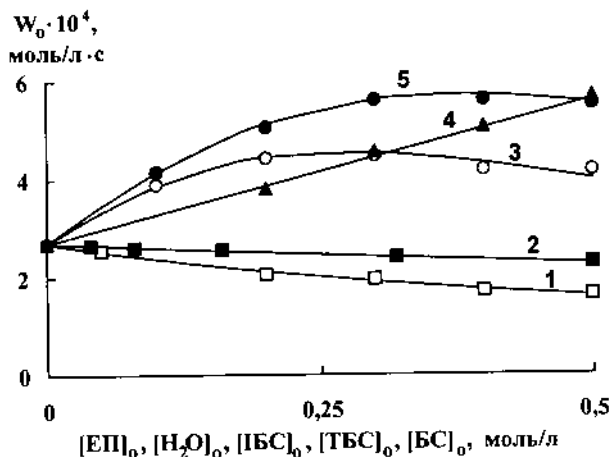


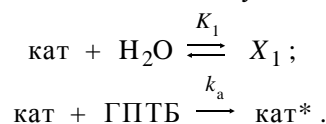
Рис. 2. Залежність початкової швидкості розкладу гідропероксиду від початкових концентрацій 1,2-епоксиоктану (1), води (2), ІБС (3), ТБС (4) і БС (5). $T=375$ К, $[ГПТБ]_0=0.5$ моль/л, $[кат]_0=2$ г/л.

Індукційний період при цьому практично не змінюється. Вода в дослідженій області концентрацій збільшує початковий період процесу і зменшує швидкість витрати гідропероксиду після цього періоду (рис. 2). Збільшення тривалості індукційного періоду пропорційне кількості введеної води перед початком реакції.

Вплив продукту реакції третбутанолу і його ізомерів — бутанолу та ізобутанолу, введених у реакційну суміш перед початком реакції, наведений на рис. 2. З рисунку видно, що вплив досліджених спиртів на процес є різним. Введення третбутанолу приводить до збільшення початкової швидкості процесу. При введенні в реакційну суміш БС та ІБС швидкість реакції спочатку зростає і після досягнення максимуму починає зменшуватись. Криві витрати ГПТБ при всіх досліджених початкових концентраціях спиртів після індукційного періоду спрямляються в координатах $\ln[ГПТБ]-t$. Індукційний період при цьому практично не змінюється.

Наведені дані свідчать, що розклад ГПТБ у присутності МоВ складається з двох послідовних процесів — активування каталізатора і реакції каталітичного розкладу гідропероксиду. Під час першого процесу вихідний каталізатор ($[кат]_0$) під дією гідропероксиду переходить в

активовану форму $кат^*$. Введення в реакційну систему перед початком реакції води приводить до її комплексоутворення з вихідним каталізатором і утворення неактивного комплексу $кат+H_2O$. Внаслідок цього сповільнюється процес активування, що проявляється у збільшенні індукційного періоду. Процес активування каталізатора можна подати наступною схемою:



Враховуючи, що процес активування проходить на початку реакції, зміною ГПТБ під час цього процесу можна знехтувати і прийняти її рівною $[ГПТБ]_0$. У цьому випадку швидкість утворення активної форми каталізатора $кат^*$ буде дорівнювати:

$$\frac{d[кат^*]}{dt} = \frac{k_a[ГПТБ]_0([кат]_0 - [кат^*])}{1 + K_1[H_2O]_0}$$

Інтегруючи це рівняння, знаходимо:

$$[кат^*] = [кат]_0 \left(1 - e^{-\frac{k_a[ГПТБ]_0 t}{1 + K_1[H_2O]_0}} \right). \quad (1)$$

Згідно з цим рівнянням, після індукційного періоду $[кат^*] = [кат]_0$. Із залежності тривалості індукційного періоду від концентрацій $[ГПТБ]_0$ і $[H_2O]_0$ розраховано значення величин:

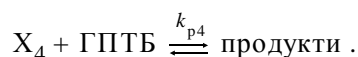
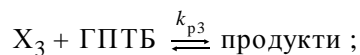
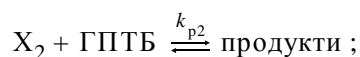
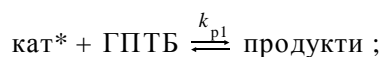
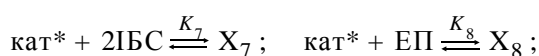
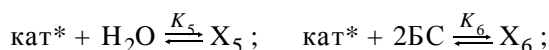
$$k_a = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K_1 = 3.7 \text{ л/моль}.$$

Збільшення швидкості процесу при введенні спиртів може бути зумовлене утворенням активного комплексу $кат^*$ —спирт після індукційного періоду або переходом частини $кат^*$ під час початкового періоду в більш активну форму. Якщо активуючий вплив спирту пов'язаний з утворенням активного комплексу $кат^*$ —спирт, то у випадку ТБС, який є продуктом розкладу ГПТБ і концентрація якого під час перебігу реакції збільшується, залежність витрати ГПТБ після індукційного періоду в координатах $\ln[ГПТБ]-t$ не повинна бути лінійною. Однак експериментальні дані свідчать, що дана залежність як у присутності введеного перед початком реакції ТБС, так і без наявності в реакційній суміші початково введеного третбутанолу, є лінійною. Це вказує на те, що активуючий вплив спиртів зумовлений, мабуть, переходом на початку процесу під дією спиртів частини $кат^*$ в більш активні форми (X_2 (ТБС), X_3 (БС) і X_4 (ІБС)), кількість яких пропорційна

початковій концентрації спирту, що можна виразити добутками $k_2[\text{ТБС}]_0[\text{кат}^*]$, $k_3[\text{БС}]_0[\text{кат}^*]$, $k_4[\text{ІБС}]_0[\text{кат}^*]$, де k_2 , k_3 , k_4 — константи, які характеризують здатність кат* під дією відповідно ТБС, БС і ІБС переходити в X_2 , X_3 і X_4 .

Зменшення швидкості реакції процесу каталітичного розкладу ГПТБ при великих концентраціях БС і ІБС зумовлене, мабуть, утворенням неактивних комплексів цих спиртів з активною формою каталізатора, до складу яких входять дві молекули спирту.

Процес каталітичного розкладу ГПТБ можна подати схемою:



Згідно з наведеною схемою, швидкість витрати ГПТБ розраховується за рівнянням (2) (див. нижче), де $[\text{ТБС}]_0$, $[\text{БС}]_0$, $[\text{ІБС}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}]_0$ і $[\text{ЕП}]_0$ — концентрації ТБС, БС, ІБС, води і епоксиду, введені в реакційну суміш перед початком реакції.

З графічного розв'язку залежностей

$$W_o = k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o,$$

$$W_o = k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o + k_{p2}k_2[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o[\text{ТБС}]_o,$$

$$\frac{1}{W_o} = \frac{1}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o} + \frac{K_5}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o}[\text{H}_2\text{O}]_o,$$

$$W = \frac{(k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_o + k_{p3}k_3[\text{БС}]_o + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_o)[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_o + K_6[\text{БС}]_o^2 + K_7[\text{ІБС}]_o^2 + K_8[\text{ЕП}]_o}, \quad (2)$$

$$W = \frac{(k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_o + k_{p3}k_3[\text{БС}]_o + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_o)[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o \left(1 - e^{-\frac{k_a[\text{ГПТБ}]_o t}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_o}}\right)}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_o + K_6[\text{БС}]_o^2 + K_7[\text{ІБС}]_o^2 + K_8[\text{ЕП}]_o}, \quad (3)$$

$$[\text{ГПТБ}] = [\text{ГПТБ}]_o \cdot \exp \left(\frac{k_{p1} + k_{p2}k_2[\text{ТБС}]_o + k_{p3}k_3[\text{БС}]_o + k_{p4}k_4[\text{ІБС}]_o}{1 + K_5[\text{H}_2\text{O}]_o + K_6[\text{БС}]_o^2 + K_7[\text{ІБС}]_o^2 + K_8[\text{ЕП}]_o} [\text{кат}]_o \times \right. \\ \left. \times \left(t - \frac{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_o}{k_a[\text{ГПТБ}]_o} \left(1 - e^{-\frac{k_a[\text{ГПТБ}]_o t}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]_o}} \right) \right) \right). \quad (4)$$

$$\frac{1}{W_o} = \frac{1}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o} + \frac{K_8}{k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o}[\text{ЕП}]_o,$$

отриманих на основі рівняння (2), знайдено значення ефективних констант:

$$k_{p1} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad k_{p2}k_2 = \\ = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad K_5 = 0.4 \text{ л/моль}; \\ K_8 = 1.4 \text{ л/моль}.$$

Для залежності початкової швидкості процесу від початкових концентрацій БС і ІБС рівняння (2) повинно спрямлятися у координатах:

$$\frac{W_o - k_{p1}[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]_o}{[\text{СП}]_o} \quad \text{від} \quad W_o \cdot [\text{СП}]_o,$$

де СП — БС або ІБС, що підтвердилось експериментально. З цієї залежності знайдено значення констант:

$$k_{p3}k_3 = 15.8 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad k_{p4}k_4 = \\ = 13.7 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad K_6 = 3.7 \text{ л}^2/\text{моль}^2; \\ K_7 = 5.6 \text{ л}^2/\text{моль}^2.$$

З урахуванням рівнянь (1) і (2) загальне рівняння швидкості розкладу ГПТБ запишеться у вигляді (3). Інтегральна форма цього рівняння має вигляд (4) (див. нижче).

Для перевірки правильності зроблених припущень щодо окремих стадій процесу за рівнянням (4), з використанням одержаних значень констант, розраховано теоретичні кінетичні криві витрати ГПТБ у часі при різних початкових концентраціях вихідних речовин. З рис. 3 видно, що розраховані теоретичні криві практично співпадають з експериментальними до глибини перетворення гідропероксиду більше 80 %.

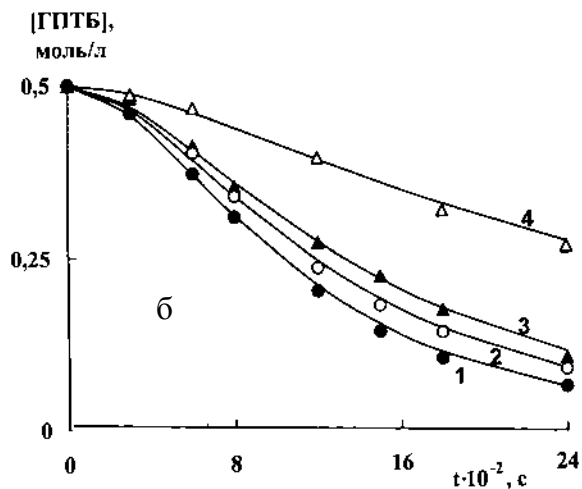
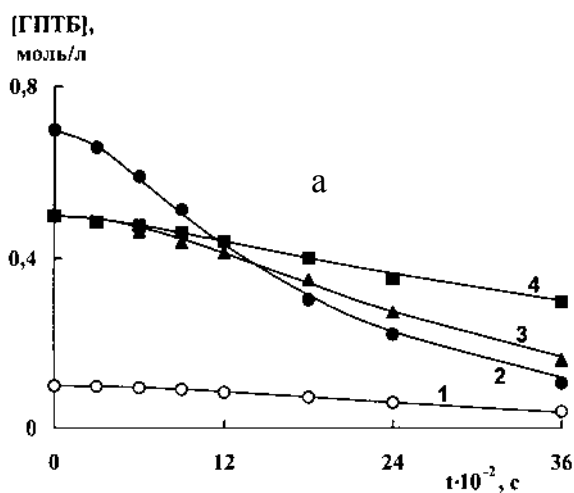


Рис. 3. Теоретично розраховані кінетичні криві та експериментальні точки витрати ГПТБ у часі: *a* — при $[ГПТБ]_0 = 0.1$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л (1); $[ГПТБ]_0 = 0.7$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л (2); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л, $[H_2O]_0 = 0.5$ моль/л (3); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 0.6$ г/л (4); $T = 375$ К; *б* — при $[БС]_0 = 0.5$ моль/л (1); $[БС]_0 = 0.3$ моль/л (2); $[ГБС]_0 = 0.2$ моль/л (3); $[ЕП]_0 = 0.5$ моль/л (4); $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л, $[кат]_0 = 2$ г/л, $T = 375$ К.

Таким чином, на основі одержаних даних можна зробити висновок, що реакція розкладу ГПТБ у присутності бориду молибдену складу МоВ складається з двох послідовних процесів: активування каталізатора (перехід вихідного каталізатора в його активну форму) та каталітичного розкладу гідропероксиду. Введені в реакційну суміш перед початком реакції третбутанол, бутанол-1, ізобутанол, 1,2-епоксиоктан або вода по-різному впливають на ці процеси. Вода сповільнює обидва процеси, а епоксид октену-1 впливає головним чином на процес каталітичного розкладу гідропероксиду, сповільнюючи його. ТБС, БС і ІБС у дослідженій області концентрацій сприяють додатковій активації каталізатора, а БС і ІБС, крім цього, при вищих концентраціях інгібують процес каталітичного розкладу ГПТБ. З'ясування причин різного впливу спиртів на процеси актива-

ції та інгібування буде предметом подальших досліджень.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности разложения гидропероксида третбутила в присутствии бориды молибдена МоВ. Предложена кинетическая схема и рассчитаны кинетические параметры процесса.

SUMMARY. The regularity of tert-butyl hydroperoxide decomposition in the presence of molybdenum boride MoB. The kinetic model was proposed and kinetic constants of this process were calculated.

1. Diez D., Beneitez M.T., Marcos I.S. et al. // Tetrahedron: Asymmetry. -2002. -13, № 6. -P. 639—646.
2. Marson C.M. // Tetrahedron. -2000. -56, № 45. -P. 8779—8794.
3. Oyama T., Yamashita T., Suzuki T. et al. // Reactive and functional polymers. -2000. -49, № 2. -P. 99—116.