

енергии для разрыва этих зацеплений еще не достаточно, поэтому система отклоняется от первоначального пути развития, показанного на рисунке пунктирной линией — происходит накопление “нереализованных возможностей”; 3) сообщаемая системе энергия увеличилась до степени, достаточной для массового разрыва зацеплений, усиленных водородными связями, — происходит постепенный возврат к первоначальному пути развития, реализация созданных на втором этапе “нереализованных возможностей”; 4) система вошла в русло развития, которое было бы, если бы водородных связей между уретановыми группами не существовало.

Существование всех четырех областей подтверждается реологическими кривыми загусток, полученных при различных значениях концентрации лапрола ДЗ.

Приведенная авторами гипотеза о структуре загустки и о влиянии ее на реологические характеристики говорит о существовании теоретической возможности значительного уменьшения степени или полного устранения перегиба реологической кривой путем ослабления силы донорно-акцепторного взаимодействия между уретановыми группами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено однорівневу та дворівневу моделі структури гелів, що одержуються на основі поліуретанового загущувача. На базі однорівневої моделі структури гелів запропоновано модель реологічної поведінки останніх. З теоретичної точки зору показано можливість впливу на характер реологічних кривих за рахунок послаблення сили донорно-акцепторної взаємодії між уретановими групами.

SUMMARY. The one-level and two-level structure models of gels obtaining on the basis of polyurethane thichener are explored. It is shown that the one-level model is more equivalent to really. The reological model is proposed on the basis of the one-level structure model of the gels. Possibility to influence on the form of the reological curves is shown by means of weakening power of the donor-acceptor interaction between the urethane groups.

1. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991.
2. Антощенко Т. А. // Информ. листок № 116-93. -Сер. P.61.65.09. -Владимир: ЦНТИ, 1993.
3. Иберла К. Факторный анализ / Пер. с нем. В. М. Ивановой. -М.: Статистика, 1980.
4. Шараф М. А., Иллман Д. Л., Ковальски Б. Р. Хемометрика. -Л.: Химия, 1989.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. -М.: Химия, 1977.
6. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. В 2 кн. -М.: Химия, 1974.
7. Николс Г., Пригожин И. Познание сложного. -М: Мир, 1990.

Херсонский государственный технический университет

Поступила 12.02.98

УДК 541.128-39:547.257.7

М. В. Никипанчук, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, Г. В. Романюк

ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТБУТИЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЗМІШАНОГО МОЛІБДЕНБОРНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Проведено дослідження реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу за наявності молібденмісних сполук (гексакарбонілу молібдену, ацетилацетонату молібдену, оксиду молібдену (VI)), бормісних сполук (оксиду бору, борної кислоти, бури) та суміші цих сполук. Встановлено, що в реакційній суміші утворюється сполука, яка включає молібден та бор, активність якої вища, ніж індивідуальних молібденових і борних каталізаторів.

Одним із ефективних методів синтезу епоксидів — сполук, які мають широке практичне застосування, є каталітичне епоксидування олефінів гідропероксидами [1].

Висока активність бориду молібдену спостерігається як для гетерогенної фази, так і для гомогенної, одержаної при розчиненні Mo_2B_5 в реакційній суміші [2]. Важливим є питання, чи висока активність цього каталізатора пов'язана з його індивідуальною властивістю, чи, можливо, активність молібденового каталізатора буде підвищуватись при введенні в систему молібдену і бору у вигляді окремих сполук.

Реакцію епоксидування октену-1 проводили за методикою, описаною в [2], в інтервалі температур 70—100 °С. Як молібденскладову змішаного ка-

талізатора використовували відомий гомогенний каталізатор епоксидування олефінів гексакарбоніл молібдену $\text{Mo}(\text{CO})_6$. В реакціях епоксидування олефінів за наявності гексакарбонілу молібдену спостерігається індукційний період, для усунення якого необхідно активувати каталізатор шляхом термічної обробки в середовищі олефіну при 60—80 °С впродовж 5—30 хв [3]. Встановлено [4], що протягом індукційного періоду відбувається поетапне і рівноважне відщеплення CO і заміна молекулами олефіну, внаслідок чого вихідний каталізатор перетворюється в активну форму.

При епоксидуванні октену-1 гідропероксидом третинного бутілу за наявності гексакарбонілу молібдену також спостерігається індукційний період, який усувається введенням в систему

© М. В. Никипанчук, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, Г. В. Романюк, 2000

борвмісних додатків при прогріванні суміші каталізатор—олефін протягом 10—15 хв при 70—90 °С.

Бор вводили в реакційну систему у вигляді оксиду B_2O_3 .

На рис. 1 і в табл. 1 наведено дані епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу з використанням як каталізатора гексакарбонілу молібдену, оксиду бору і їх суміші. Видно, що за наявності в системі тільки оксиду бору гідропероксид третинного бутілу практично не витрачається, тобто сам оксид бору не є каталізатором даної реакції. Гексакарбоніл молібдену після термічної обробки стає активним каталізатором реакції споксидування. Активність $Mo(CO)_6$ значно зростає після введення в реакційну систему оксиду бору.

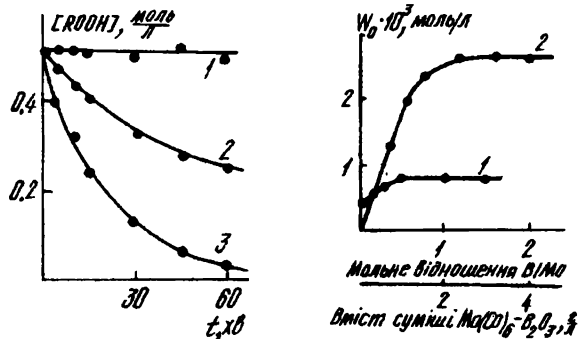


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ при епоксидуванні октену-1 за наявності: 1 — B_2O_3 ($3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 2 — $Mo(CO)_6$ (активованого протягом 15 хв в октені-1, $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 3 — суміші $Mo(CO)_6$ ($1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) і B_2O_3 ($3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л). $t = 70$ °С, $[C_8H_{16}]_0 = 6.4$ моль/л (те ж саме на рис. 2—4), $[ГПТБ]_0 = 0.5$ моль/л.

Рис. 2. Залежність початкової швидкості реакції епоксидування октену-1 від співвідношення бор—молібден в каталізаторній суміші (1) ($[Mo] = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) і від вмісту каталізаторної суміші $Mo(CO)_6-B_2O_3$ (2) (вміст в суміші $Mo(CO)_6 = 93.8$ %; $B_2O_3 = 6.2$ %). $[ГПТБ]_0 = 0.52$ моль/л.

Початкова швидкість епоксидування залежить від мольного співвідношення компонентів в каталітичній суміші (рис. 2, крива 1). Видно, що із введенням в реакційне середовище невеликих кількостей оксиду бору початкова швидкість епоксидування помітно збільшується до деякого постійного значення. Незалежність швидкості реакції від кількості бору в каталітичній суміші досягається вже за мольного співвідношення бор—молібден = 0.5. Можливо, при цьому мольному співвідношенні компонентів утворюється специфічна структура гомогенного каталізатора. На рис. 2 (крива 2) і 3 подані залежності початкових швидкостей реакції епоксидування від початкових концентрацій гідропероксиду третинного бутілу і вмісту каталітичної суміші гексакарбоніл молібдену—оксид бору в реакційній масі.

Видно, що початкова швидкість реакції лінійно зростає із збільшенням концентрації гідропероксиду до 3 моль/л. Порядок за гідропероксидом дорівнює 1.

Таблиця 1

Вплив складу каталізатора ($Mo(CO)_6$) на вихід епоксиду октену-1 (мольне співвідношення олефін/ГПТБ = 5:1, $[Mo(CO)_6] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Час, хв	Каталізатор					
	Термічно оброблений в октені-1		Термічно оброблений в октені-1 з додатком $3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л B_2O_3		Без термічної обробки з додатком $3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л B_2O_3	
	70 °С	90 °С	70 °С	90 °С	70 °С	90 °С
5	13.2	49.5	21.1	72.6	18.3	59.8
10	20.7	57.5	31.4	84.7	27.8	88.7
15	27.4	64.6	44.4	86.8	44.4	93.5
20	34.0	66.4	52.2	89.6	55.5	94.7
25	35.8	67.2	62.2	90.5	63.0	95.6
30	35.8	68.1	65.4	92.5	68.5	93.7

Початкова швидкість реакції епоксидування лінійно збільшується також із збільшенням вмісту каталітичної суміші до деякого граничного значення. На лінійній ділянці залежності початкової швидкості реакції від концентрації каталізатора порядок реакції за останнім дорівнює 1.

Досягнення постійного значення початкової швидкості реакції зі збільшенням концентрації каталізатора може бути пов'язано, як відзначалось раніше [5], з утворенням сполук, подібних до кластерів. Отже, загальні кінетичні закономірності реакції епоксидування октену-1 за наявності гомогенного молібденвмісного каталізатора одержаного з $Mo(CO)_6$ і B_2O_3 і гомогенного каталізатора, одержаного при розчиненні бориду молібдену, подібні.

Збільшення активності гексакарбонілу молібдену через додавання оксиду бору в реакції епоксидування октену-1 можна було б пояснити різними причинами. По-перше, активацією гексакарбонілу молібдену за рахунок заміни ліганда. Відомо [6], що заміна ліганда СО на піридин, бензол приводить до значного збільшення активності цього каталізатора. Припускається [6], що цей хімізм лежить в основі термічної активації гексакарбонілу молібдену, коли ліганди СО обмінюються на молекули олефіну. По-друге, збільшення швидкості реакції за наявності в системі оксиду бору можна пояснити тим, що він зв'язує продукти реакції (спирт і епоксид), що є інгібіторами процесу, і переводить їх в борні ефіри, в результаті чого швидкість епоксидування зростає. По-третє, борна сполука утворює з молібденовим каталізатором специфічну структуру, яка більш активна в реакції епоксидування, ніж кожен з компонентів окремо.

Якщо активація гексакарбонілу молібдену оксидом бору пов'язана тільки із заміною ліганда, то додавання цієї сполуки до молібденвмісного ка-

талізатора іншої природи, що не вимагає активації, не повинне приводити до суттєвої зміни його активності.

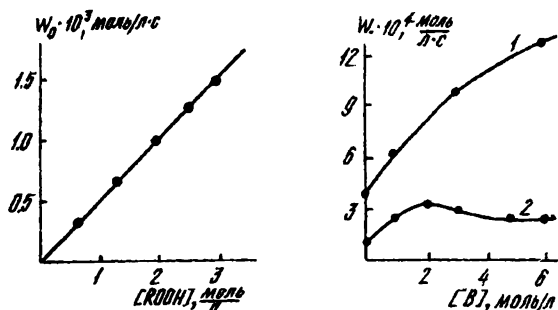


Рис. 3. Залежність початкової швидкості реакції епоксидування октену-1 від початкової концентрації ГПТБ. $[\text{Mo}(\text{CO})_6] = 1.5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{B}_2\text{O}_3] = 3.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Рис. 4. Залежність початкової швидкості реакції епоксидування октену-1 ГПТБ в присутності каталізаторної суміші $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ — B_2O_3 (1) ($[\text{MoO}_2(\text{acac})_2] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) і MoO_3 — B_2O_3 (2) (вміст MoO_3 6 г/л) від концентрації бору. $[\text{ГПТБ}] = 0.72$ моль/л.

На рис. 4 дані із впливу додатку оксиду бору до ацетилацетонату молібденілу і до оксиду молібдену (VI). Видно, що при додаванні оксиду бору до ацетилацетонату молібденілу початкова швидкість реакції епоксидування закономірно зростає.

У випадку використання як каталізатора оксиду молібдену (VI) додаток оксиду бору також веде до збільшення його активності. Проте в цьому випадку залежність швидкості реакції від вмісту в суміші оксиду бору носить екстремальний характер. Ці закономірності вказують на те, що витіснення частини СО з гексакарбінілу молібдену не є основною причиною збільшення його активності при введенні в систему оксиду бору. На підставі одержаних даних можна зробити висновок, що і друга причина (зв'язування продуктів реакції), ймовірно, теж не відіграє суттєвої ролі. Такий висновок можна зробити на тій підставі, що гранична концентрація бору у всіх випадках значно нижча за концентрації продуктів реакції, які утворюються. А саме, при концентрації оксиду бору в реакційній масі $(3.6\text{—}6.7) \cdot 10^{-3}$ моль/л максимальні концентрації спирту і епоксиду досягаються в межах 0.35—0.45 моль/л, що на два порядки перевищує концентрацію оксиду бору.

Цей висновок підтверджується тим, що активація каталізатора спостерігається при введенні в систему і інших борвмісних сполук, а саме, борної кислоти та бури (табл. 2).

Борна кислота здатна, як і оксид бору, утворювати борні ефіри, пов'язуючи продукти реакції, проте в цьому випадку в еквівалентних кількостях повинна виділятися вода, яка є сильнішим інгібітором, ніж вихідні продукти реакції [7]. Тому

Т а б л и ц я 2

Вихід епоксиду октену-1 у відсотках в залежності від природи активуючого додатку (90 °С, мольне співвідношення олефіну—гідропероксид = 5:1, $[\text{Mo}(\text{CO})_6] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Час, хв	Mo(CO) ₆ без термічної обробки з додатком	
	3.1 · 10 ⁻³ моль/л бури	1.6 · 10 ⁻² моль/л борної кислоти
5	44.1	82.2
10	63.7	89.7
15	69.6	93.4
20	79.4	94.4
25	81.4	95.3
30	84.3	96.5

при додаванні борної кислоти, якщо її роль зводиться до зв'язування продуктів реакції, скоріше всього повинно спостерігатись зменшення швидкості реакції. На практиці борна кислота як активатор навіть сильніша, ніж борний ангідрид. Бура також активує каталізатор, але меншою мірою, ніж борна кислота та оксид бору.

Із сукупності наведених даних можна зробити висновок, що, ймовірно, в реакційній системі утворюється сполука граничного складу, яка включає компоненти Mo—B або Mo—O—B, активність якої в реакції епоксидування вища, ніж чистих молібденвмісних каталізаторів. З цієї причини, ймовірно, борид молібдену є одним з найактивніших каталізаторів реакції епоксидування як в гетерогенній формі, так і в розчиненому стані.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция эпоксидирования октена-1 гидропероксидом третбутила в присутствии молибденосодержащих ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, MoO_3), борсодержащих (B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) соединений и их смесей.

SUMMARY. Investigations on the epoxidation of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide in the presence of both molybdenum-containing compound ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, MoO_3), and boron-containing compound (B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and their mixture were carried out.

- Толстикова Г. А. Реакции гидропероксидного окисления. -М.: Наука, 1976.
- Пыриг И. Ю., Никитанчук М. В., Черняк Б. И. // Кинетика и катализ. -1983. -XX, № 3. -С. 600—605.
- Пат. США 3654317. // Y. F. Harrod, Y. S. Melatyre. -Опубл. 1970.
- Литвицнев И. Ю., Сапунов В. Н. // Тр. МХТИ им. Менделеева. -1974. -Вып. 80. -С. 39—41.
- Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н., Маргитфальви Й. // Кинетика и катализ. -1974. -15, № 5. -С. 1178—1182.
- Сапунов В. Н., Литвицнев И. Ю., Свистыч Р. Б., Ржевская Н. Н. // Там же. -1977. -18. -Вып. 2. -С. 408—412.
- Фарберов М. И., Стожкова Г. А., Бондаренко А. В., Глускор А. Л. // Нефтехимия. -1970. -10, № 2. -С. 218—225.