

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 547.38:313;542.943.7;545.54-39;541.427

ПІХ

Зорян Григорович

СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСЛЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК
ЗВ'ЯЗАНИМ КИСНЕМ

041 0
546
300 в ін.

05.17.04. - Технологія продуктів важкого
(або основного) органічного синтезу

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

✓
Львів - 1994



AB 29.587

Дисертацією в рукопис
робота виконана на кафедрі технології основного органічного та наф-
хімічного синтезу Державного університету "Львівська політехніка"

Офіційні опоненти :

1. Член-кореспондент АН України, Ковтун Григорій Олександрович.
доктор хімічних наук
2. Доктор хімічних наук, професор Опейда Йосип Олексійович.
Лауреат Державної премії України
3. Доктор хімічних наук, професор Левуш Сергій Сидорович.

Провідна установа : Науково-дослідний інститут "Синтез"
(м. Борислав)

Захист відбудеться "13" травня 1994 р. о "15" годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.36.03
у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою :
290646, Львів - 13, пл. Св. Юра 3/4 , ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці
Державного університету "Львівська політехніка"
(вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано "9" квітня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

Жизневський В.М.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

1. Актуальність проблеми.

Ненасичені кислоти різної будови, їх похідні та епоксиди алканів є цінною сировиною для одержання полімерних та композиційних матеріалів з специфічними властивостями. Одним з шляхів одержання кисневмісних мономерів цього класу є окислення ненасичених альдегідів та олефінів в рідкій фазі.

Окислення ненасичених альдегідів та олефінів до відповідних кисневмісних сполук можливе як киснем, так і сполуками, в яких кисень знаходиться у зв'язаному вигляді (пероксидами). Окислення молекулярним киснем проходить за радикальним механізмом і відзначається низькою селективністю утворення основного продукту. Натомість, використання як окислювачів пероксидних сполук забезпечує високу швидкість реакції в м'яких умовах, більшу селективність реакції і створює можливості для створення безвідпадкових і екологічно чистих виробництв кисневмісних мономерів.

Окислювальні процеси взагалі і окислення ненасичених сполук зокрема йдуть за складними, багатостадійними механізмами і важливою проблемою при їх реалізації є пошук умов селективного здійснення реакції. Для встановлення принципів керування селективністю окислювальних процесів необхідні детальні та різносторонні дані, одержані в результаті систематичних, цілеспрямованих досліджень закономірностей окислення широкого спектру ненасичених альдегідів та олефінів різними окисниками.

Проблему селективності окислення ненасичених альдегідів, які мають у своєму складі дві здатні до окислювальних перетворень функціональні групи слід розглядати з точки зору участі в перетвореннях як карбонільної групи, так і подвійного $C=C$ зв'язку. Проблема окислення ненасичених альдегідів акролеїнового ряду з таких позицій раніше не розглядалася.

Встановлення єдності механізмів окислення ненасичених альдегідів різними окисниками і пошук шляхів керування селективністю окислювальних реакцій вимагає детального вивчення хімізму перетворень, вивчення впливу різних чинників на перебіг реакції і встановлення кінетичних моделей. Кінетичні моделі, з іншого боку, мають і самостійне значення, так як є підставою для пошуку оптимальних умов і реактора при практичній реалізації процесів.

Тема роботи сформована у відповідності до основного напрямку наукових досліджень кафедри технології основного органічного та нафтохімічного синтезу "Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективних

перетворень органічних сполук". Робота виконується у відповідності до програми Державного Комітету з науки і технологій N 5.41.3 "Створення теоретичних засад розробки наукоємних технологій одержання акрилатів та їх переробки на базі олефінових вуглеводнів" (проект N 5.41.3.6. "Розробка теоретичних основ одержання ненасичених кислот, їх похідних і епоксидів рідиннофазним окисленням олефінових вуглеводнів") та у відповідності до проекту з фонду фундаментальних досліджень ДКНТ N 3/203 "Теоретичні основи створення нових ініціюючих та каталітичних систем селективного окислення органічних сполук з метою одержання мономерів, синтетичного палива і синтезу полімерних матеріалів".

Мета та основні завдання роботи.

Мета роботи. Створення наукових основ процесів окислення ряду ненасичених альдегідів та олефінів різними окисниками та розробка принципів селективного одержання нових кисневмісних мономерів.

Основні завдання роботи.

- систематичне вивчення закономірностей реакцій ряду ненасичених альдегідів та олефінів з різними окисниками (перкислотами, пероксидом водню та киснем);
- одержання нових систематизованих даних про реакційну здатність ненасичених сполук в реакції з різними окисниками, механізмами окислювальних перетворень та встановлення взаємозв'язку між механізмами окислення різними окисниками в різних фазових станах;
- встановлення шляхів керування селективністю процесів окислення та оптимальних умов одержання ненасичених кислот та епоксидів;
- створення математичних моделей досліджуваних реакцій, доказ їх адекватності та придатності для вибору оптимальних умов і розрахунку технологічних процесів;
- формування наукових основ процесів окислення ненасичених сполук пероксидами;
- пошук шляхів практичної реалізації результатів роботи.

Наукова новизна. Вперше проведено систематичні дослідження закономірностей реакцій окислення ненасичених альдегідів та олефінів рівної будови перкислотами, пероксидом водню та киснем. Встановлено повний склад продуктів реакцій і схеми їх утворення. Одержано нові дані про механізм утворення продуктів в різних окислювальних процесах, показано взаємозв'язок між будовою продуктів та будовою субстрату.

Встановлено роль проміжних пероксидних сполук в формуванні складу кінцевих продуктів при окисненні ненасичених альдегідів киснем. Доведено, що в цій реакції побічні продукти утворюються як на радикальних, так і на молекулярних стадіях реакції.

Проблема окислення ненасичених альдегідів розглянута з позицій участі обох функціональних груп (карбонільної групи та подвійного $>C=C<$ зв'язку) в перетвореннях. На прикладі окислення рядів ненасичених альдегідів та олефінів, в молекулах яких планомірно змінювалися властивості замісників, одержано масиви нових даних про реакційну здатність ненасичених сполук різної будови в реакції з різними окисниками і пояснено одержані закономірності.

Виявлено двоякість реакційної здатності органічних перкислот в залежності від властивостей субстрату.

На основі проведених досліджень обгрунтовано важливий теоретичний висновок про принциповий взаємозв'язок механізмів окислення ненасичених альдегідів та олефінів різними окисниками.

Вперше проблему окислення ненасичених сполук розглянуто з позицій сумісного окислення субстратів з різною реакційною здатністю і показано взаємозв'язок механізмів окислення.

Практична цінність роботи полягає в тому, що вона скерована на вирішення проблеми селективного одержання цілого спектру кисневмісних мономерів.

Одержано дані про залежність селективності утворення ненасичених кислот та епоксидів від різних факторів, які створюють підстави для керування селективністю окислювальних процесів і можливості вибору оптимальних умов здійснення реакції окислення.

Зроблено ряд практичних рекомендацій щодо організації процесів і запропоновано принципові технологічні схеми одержання ненасичених кислот, їх складних ефірів та епоксидів.

Розроблено метод синтезу гетерогенізованого селенвмісного каталізатора і опрацьовано неперервну технологію одержання ненасичених кислот в протічному реакторі.

Опрацьовано метод одностадійного сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів, який дозволяє одержувати ці продукти в бажаному співвідношенні та метод селективного одержання епоксидів вищих олефінів і їх сумішей.

Дослідженні можливості практичного застосування ненасичених кислот та вищих епоксидів для синтезу нових ініціаторів та композиційних матеріалів.

Результати роботи рекомендовані для використання концернові "Хлорвініл" (м. Калуш), виробничому об'єднанню "Галлак" (м. Борислав) та науково-дослідним та проектним організаціям, що займаються опрацюванням технологій виробництв кисневмісних мономерів з альдегідів та олефінів.

Апробація роботи. Основні положення дисертації доповідалися на: Всесоюзних конференціях по рідиннофазному окисленню органічних сполук (III - Мінськ, 1975 р.; IV - Баку, 1979 р.; V - Казань, 1982 р.; VI - Львів, 1986 р.); Всесоюзних конференціях по хімії органічних пероксидних сполук (VI - Донецьк, 1976 р.; VII - Волгоград, 1980 р.; VIII - Ленінград, 1985 р.; IX - Горький, 1990 р.); Всесоюзних конференціях молодих вчених з фізичної хімії (II, III - Москва, 1980, 1983 рр.); XII Менделєєвському з'їзді (Баку, 1981 р.) VI Всесоюзній конференції по каталізу в рідкій фазі (Алма-Ата, 1983 р.); Міжнародних симпозиумах по гомогенному каталізу (IV - Ленінград, 1984 р.; VI - Амстердам, 1992 р.); I Всесоюзній школі по окисленню органічних сполук зв'язаним киснем (Львів, 1989 р.); IX Всесоюзній конференції по механізмі каталітичних реакцій (Москва, 1990 р.); IX Всесоюзній конференції "Кінетика радикальних рідиннофазних реакцій" (Ярославль, 1990 р.); Всесоюзній конференції "Селективне окислення вуглеводнів та ресурсозбереження вуглеводневої сировини" (Харків, 1991 р.); Регіональній науково-технічній конференції "Перспективи розвитку каталітичних процесів на підприємствах хімічної промисловості" (Волгоград, 1988 р.); XVI Української конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992 р.);

Автор був науковим консультантом трьох кандидатських дисертацій.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 88 наукових праць, з яких 49 праць склали основу дисертації, серед них дві праці є оглядовими (позиції 40 та 42 списку літератури) і шість опубліковано без співавторів. При стехіометричному аналізі, побудові кінетичних моделей складних реакцій та статистичній обробці експериментальних даних використано навчальний посібник Рудаєвського Ю.К., Мокрого Є.М., Піха З.Г. та ін. "Математичні методи в хімії та хімічній технології". -Львів. Світ. 1993. 208 с.

Автор захищає :

- нові дані про механізми реакцій, реакційну здатність досліджуваних сполук, склад і будову продуктів реакції ненасичених сполук з різними окисниками;

- кінетичні моделі досліджуваних реакцій, придатні для вибору оптимальних умов проведення і розрахунку технологічних процесів та методи обчислення розрахунку параметрів моделей;

- аналітичні та експериментальні залежності швидкості та селективності реакцій ненасичених альдегідів та олефінів різної будови з різними окисниками від будови реагентів, температури реакції, концентрації реагентів, властивостей розчинника, каталізаторів;

- теоретичні основи процесів окислення ненасичених альдегідів та олефінів пероксидами та методи регулювання селективності досліджуваних реакцій;

- встановлений взаємозв'язок механізмів окислення ненасичених альдегідів різними окисниками та обґрунтовано необхідність розглядати процеси окислення ненасичених альдегідів як сумісне окислення сполук з різною реакційною здатністю;

- принципіві схеми селективного одержання ненасичених кислот, складних ефірів, вищих епоксидів та використання цих продуктів для одержання нових ініціаторів та композиційних матеріалів.

Об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку літератури з 157 найменувань, додатків на 8 сторінках і викладена на 380 сторінках основного тексту з 98 рисунками та 38 таблицями. Загальний об'єм роботи 403 сторінок.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ОКИСЛЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК.

Зроблено критичний огляд літературних даних про окислення ненасичених альдегідів та олефінів різними окисниками. З огляду літератури впливає, що з теорії окислення ненасичених альдегідів є ряд проблем та дискусійних питань. Крім цього, відсутність систематичних, цілеспрямованих досліджень з закономірностей окислювальних реакцій ненасичених альдегідів і, особливо, даних про селективність реакції, не дозволяє встановити шляхи керування селективністю одержання ненасичених кислот з відповідних альдегідів.

Обґрунтовано необхідність розгляду реакції окислення ненасичених альдегідів з позицій сумісного окислення сполук з різною реакційною здатністю, можливості участі в окислювальних перетвореннях обох функціональних груп ненасичених альдегідів та потребу в систематичних дослідженнях реакції епоксидування ненасичених сполук різної будови. На основі цього сформульовано мету та основні завдання дисертаційної роботи.

Селективність утворення ненасиченої кислоти визначається співвідношенням реакцій (1) та (2) (окисленням за участю карбонільної групи та С-С зв'язку альдегіду). Селективність в розрахунку на витрачену перекислоту для альдегідів різної будови зменшується в такому порядку: β -алкілакролеїни > α -алкілакролеїни > α, β -диалкілакролеїни.

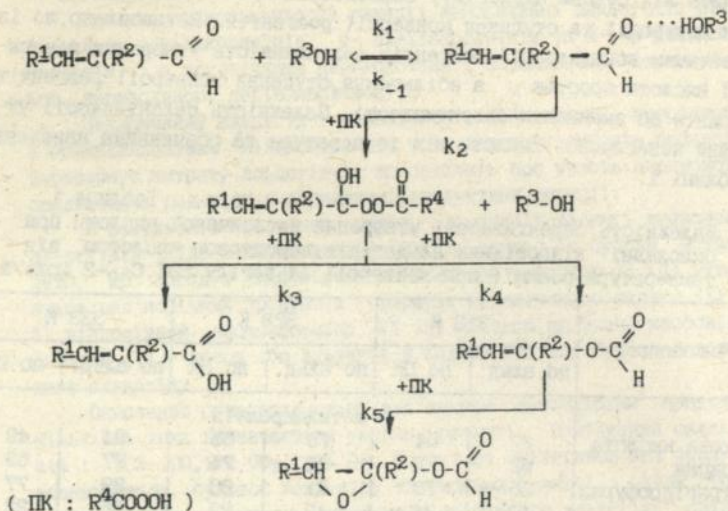
Селективність реакції ненасичених альдегідів з перекислотами залежить від будови альдегіду, властивостей розчинника, температури, концентрації та ступення конверсії реагентів. Встановлено, що із збільшенням концентрації реагентів селективність утворення ненасиченої кислоти зростає, а збільшення ступення конверсії реагентів приводить до зменшення селективності. Залежність селективності утворення ненасиченої кислоти від температури та розчинника наведена в таблиці 1.

Таблиця 1.
Залежність селективності утворення ненасиченої кислоти при окисленні відповідних альдегідів пероктовою кислотою від температури реакції при конверсії альдегіду 50%. $C_{A_0} = 2$ моль/л

Розчинник	313 К		323 К		333 К	
	по альд.	по ПК	по альд.	по ПК	по альд.	по ПК
α-Метилакролеїн						
Оцтова кислота	77	64	78	65	64	49
Діоксан	82	72	84	74	77	69
Тетрагідрофуран	85	78	91	80	89	77
Бензол	40	24	42	28	35	22
α-Етилакролеїн						
Оцтова кислота	82	74	85	78	80	70
Діоксан	88	72	89	76	78	70
Тетрагідрофуран	92	85	95	88	89	81
Бензол	42	31	45	32	31	30
Кротоновий альдегід						
Оцтова кислота	90	74	91	78	86	71
Діоксан	93	85	95	88	91	82
Тетрагідрофуран	96	85	97	89	93	82
Бензол	88	79	92	81	89	77
2-Етил-2-гексеналь						
Оцтова кислота	17	14	22	15	19	13
Діоксан	24	18	28	22	25	20
Тетрагідрофуран	27	20	33	25	29	21
Бензол	16	11	21	17	18	12

Висока селективність утворення ненасиченої кислоти спостерігається в кисневмісних розчинниках (діоксані та тетрагідрофурані), а залежність селективності від температури має екстремальний характер (максимум селективності спостерігається при 323 К).

Враховуючи дані про взаємне перетворення учасників реакції, дані про порядки реакції для реагентів та вплив середовища на перебіг реакції, запропоновано схему реакції, яка покладена в основу кінетичної моделі реакції:



Кінетична модель реакції описується системою рівнянь:

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{k_1 k_2 [A] [K] [ПК]}{(k_{-1} + k_2 [ПК])}$$

$$\frac{d[ПК]}{dt} = - \frac{k_1 k_2 [A] [K] [ПК]}{(k_{-1} + k_2 [ПК])} - k_5 [\Phi] [ПК]$$

$$\frac{d[\Pi]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [K] [ПК] [A]}{(k_3 + k_4) (k_{-1} + k_2 [ПК])}$$

$$\frac{d[\Phi]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_4 [K] [PK] [A]}{(k_3 + k_4) (k_{-1} + k_2 [PK])}$$

$$d[E]/dt = k_5 [\Phi] [PK]$$

Одержана кінетична модель реакції використана для обчислення комплексів констант:

$$k_p = K \cdot k_2 ; k_k = K \cdot k_2 k_3 (k_3 + k_4)^{-1} ;$$

$$k_\Phi = K \cdot k_2 k_3 (k_3 + k_4)^{-1} ; k_e = k_5 .$$

Константа k_p характеризує реакційну здатність альдегіду при його взаємодії з перкислотою. Константи k_k та k_Φ характеризують відповідно швидкість утворення ненасиченої кислоти і форміату ненасиченого спирту. Співвідношення констант k_3 та k_4 вказує на співвідношення двох основних напрямів реакції (утворення ненасиченої кислоти та форміату ненасиченого спирту). З порівняння рівнянь (5) та (3) видно, що комплекс констант $k_3(k_3+k_4)^{-1}$ характеризує диференційну селективність реакції утворення ненасиченої кислоти на прореагований альдегід.

Значення констант k_p , k_k , та k_e при різних температурах і в різних розчинниках наведені в табл. 2 та 3. Чисельні значення кінетичних параметрів реакції (значення комплексу констант $k_3/(k_3+k_4)$) добре узгоджуються з експериментальними даними про селективність утворення ненасиченої кислоти.

Встановлено, що швидкість реакції ненасичених альдегідів з перкислотами сильно залежить від будови альдегіду, натомість залежність швидкості від будови перкислоти є незначною. Використовуючи масив даних про активаційні параметри реакції, вирахованих за даними залежності константи k_p від температури для серії α -алкілакролеїнів з різним алкільним замісником у α -положення до карбонільної групи та серії перкислот C_2 - C_4 , встановлені значення ізокінетичних температур - 348 K для альдегідів різної будови і 317 K для перкислот різної будови. Одержані значення ізокінетичних температур пояснюють одержану залежність константи швидкості реакції від будови альдегіду та перкислоти.

Виявлено, що основний вплив на швидкість та селективність реакції справляють основність та поляризованість розчинника. Кореляційні рівняння залежності швидкості та селективності реакції від цих характеристик для α -алкілакролеїнів мають вигляд :

Таблиця 2.

Значення констант швидкості реакції k_p та k_k для реакції
ненасичених альдегідів з пероцтовою кислотою

Розчинник	$k_p \cdot 10^5, \text{л}^2/\text{моль}^2/\text{с}$				$k_k \cdot 10^5, \text{л}^2/\text{моль}^2/\text{с}$			
	293 К	303 К	313 К	323 К	293 К	303 К	313 К	323 К
α - Метилакролеїн								
Діоксан	0.47 ± 0.06	1.09 ± 0.07	2.51 ± 0.1	5.49 ± 0.11	0.35 ± 0.04	0.92 ± 0.04	2.38 ± 0.05	5.27 ± 0.08
Тетрагідрофуран	0.78 .05	1.82 .08	4.23 .09	9.43 .08	0.67 .03	1.65 .08	4.06 .04	9.34 .08
Оцтова кислота*	3.4 .04	9.10 .07	22.11 .08	47.15 .09	2.54 .04	1.65 .08	4.06 .04	9.34 .07
Бензол	0.92 .06	2.18 .09	5.42 .07	11.63 .05	0.77 .04	1.58 .06	3.84 .08	8.34 .07
α - Етилакролеїн								
Дихлоретан	0.49 ± 0.04	1.31 ± 0.05	3.28 ± 0.08	7.71 ± 0.06	0.38 ± 0.03	0.73 ± 0.05	0.85 ± 0.04	1.62 ± 0.04
Бензол	1.51 .04	3.38 .08	7.22 .03	14.71 .07	1.17 .06	2.10 .06	3.75 .08	7.35 .08
Діоксан	0.78 .05	1.86 .03	4.20 .05	9.08 .08	0.63 .07	1.49 .04	3.53 .07	8.63 .1
Етилацетат	0.42 .04	1.13 .08	2.20 .04	4.19 .03	0.29 .03	0.59 .03	1.20 .09	2.54 .07
Тетрагідрофуран	1.15 .05	2.64 .09	5.85 .05	12.91 .08	1.13 .06	2.51 .05	5.55 .09	12.63 .12
Оцтова кислота*	8.51 .06	5.44 .05	10.31 .09	18.92 .09	1.06 .05	1.95 .04	3.43 .08	6.24 .09
2-Етил-2-гексеналь								
Дихлоретан	1.11 ± 0.04	3.14 ± 0.05	8.87 ± 0.07	22.61 ± 0.3	0.19 ± 0.01	0.45 ± 0.05	0.78 ± 0.02	1.81 ± 0.07
Бензол	4.12 .04	8.59 .07	18.00 .09	39.52 .3	0.44 .02	0.94 .05	1.98 .05	4.35 .06
Діоксан	1.32 .05	3.10 .03	7.28 .04	16.22 .09	0.21 .02	0.52 .03	1.73 .06	4.54 .06
Етилацетат	1.15 .03	2.30 .06	4.53 .08	8.73 .09	0.23 .03	0.49 .05	1.09 .07	2.09 .09
Тетрагідрофуран	1.92 .05	4.51 .06	10.72 .11	24.00 .2	0.37 .04	1.03 .05	2.89 .07	6.96 .09
Оцтова кислота*	13.35 .08	25.42 .09	48.33 .3	92.2 .7	2.93 .07	3.86 .06	4.35 .09	8.45 .09
Крононовий альдегід								
Діоксан	0.34 ± 0.04	0.83 ± 0.04	2.03 ± 0.08	4.20 ± 0.09	0.29 ± 0.02	0.75 ± 0.03	1.92 ± 0.04	4.03 ± 0.04
Тетрагідрофуран	0.84 .05	1.91 .07	4.33 .1	9.76 .12	0.72 .04	1.75 .08	4.24 .05	9.55 .09

* Розмірність константи в оцтовій кислоті $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{с}$

Таблиця 3.

Значення константи k_0 для реакції ненасичених альдегідів
з перцтовою кислотою.

Розчинник	$k_0 \cdot 10^4$, л/моль*с			
	293 К	303 К	313 К	323 К
α - Метилакролеїн				
Діоксан	0.72 ±.04	1.33 ±.02	2.43 ±.07	4.37 ±.08
Тетрагідрофуран	0.21 .03	0.51 .02	1.33 .02	3.44 .04
Оцтова кислота*	1.72 .03	3.63 .04	7.52 .05	15.55 .08
Бензол	1.24 .04	2.49 .05	5.33 .06	13.44 .07
α - Етилакролеїн				
Дихлоретан	1.95 ±.04	2.53 ±.1	3.19 ±.1	4.43 ±.3
Бензол	2.68 .09	5.1 .2	9.7 .1	18.5 .1
Діоксан	0.24 .03	0.6 .04	1.52 .06	4.15 .05
Етилацетат	0.65 .05	1.23 .05	2.24 .06	4.12 .09
Тетрагідрофуран	0.25 .03	0.52 .02	1.05 .03	2.53 .05
Оцтова кислота*	2.11 .03	4.62 .05	10.13 .04	26.9 .1
2-Етил-2-гексеналь				
Дихлоретан	1.92 ±.04	3.82 ±.08	6.84 ±.09	12.2 ±.1
Бензол	2.25 .05	4.43 .07	8.6 .1	17.8 .1
Діоксан	0.53 .06	1.32 .07	3.2 .1	7.8 .1
Етилацетат	0.85 .07	2.0 .08	4.2 .1	8.6 .2
Тетрагідрофуран	0.63 .04	1.43 .07	3.1 .1	6.3 .1
Оцтова кислота*	3.23 .08	8.1 .1	20.2 .2	52.3 .2

*Розмірність константи л/моль*с.

$$\ln k_p = -(7.5 \pm 0.3) + (11.1 \pm 0.5) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \cdot B$$

$$\rho = 0.972 ; \quad F = 3.2 \quad (F_T = 5.0)$$

$$\Phi = -(1.8 \pm 0.2) + (5.74 \pm 0.07) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + (3.23 \pm 0.07) \cdot 10^{-3} \cdot B$$

$$\rho = 0.989 ; \quad F = 2.9 \quad (F_T = 5.0)$$

(ρ - коефіцієнт кореляції; F - значення критерія Фішера).

Вивчено вплив деяких каталізаторів на реакцію ненасичених альдегідів з перкислотами. Встановлено, що в інтервалі температур 293-323 К ацетати Li, Na, K, Cu, Co а також MoO_2 , SeO_2 , KNO_2 , PdCl_2 не справляють впливу на швидкість та селективність реакції. В присутності солей Fe, Mn, Ce, V спостерігали прискорення витрати перкислоти. Однак зниження селективності утворення ненасиченої кислоти на прореаговану перкислоту і одночасне збільшення кількості газоподібних продуктів (в основному кисню) показує, що прискорення витрати перкислоти пов'язане не з прискоренням реакції окислення, а з каталітичним розкладом перкислоти в присутності вказаних речовин.

З цих результатів можна зробити висновок, що на основну реакцію альдегіду з перкислотою досліджувані речовини практично не впливають, а позитивний вплив каталізаторів в умовах рідиннофазного окислення ненасичених альдегідів киснем може бути пов'язаний з участю каталізатора в реакції розкладу ненасиченої перкислоти, яка при цьому переходить в ненасичену кислоту.

Позитивний вплив на реакцію справляють фосфати натрію (NaN_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4). В їх присутності суттєво прискорюється витрата перкислоти. Кінетичні криві в цьому випадку добре описуються кінетичним рівнянням другого порядку, а константа швидкості реакції лінійно залежить від кількості внесеного фосфату. Так, при концентрації Na_2HPO_4 0.019; 0.039; 0.077; 0.116 моль/л константа швидкості відповідно рівна 4.0; 5.57; 9.36; 11.6; $18.7 \cdot 10^{-5}$ л/моль*с. При проведенні реакції ненасичених альдегідів з перкислотами при одночасному додаванні фосфатів лужних металів та води підвищується і швидкість і селективність реакції.

4. ВЗАЄМОДІЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПЛУК З ПЕРКИСЛОТАМИ ТА ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ.

Проведено дослідження реакції олефінів різної будови (α -олефінів та кисневмісних сполук із здатними до епоксидування ненасиченими зв'язками) з органічними перкислотами та пероксидом водню.

На прикладі октену-1 (О1) вивчено закономірності епоксидування олефінів перкислотами $\text{C}_2\text{-C}_4$ (ПК) в температурному інтервалі 293-323 К та початковій концентрації реагентів 1+2 моль/л. В даних умовах реакція епоксидування йде досить швидко (ступінь конверсії реагентів за 120 хв. складає 70-80%); побічні продукти реакції в даних умовах практично не утворюються; при перебігу реакції спостерігається виділення газоподібних продуктів (кількість газів

складає 0.05-0.15 моля на моль прореагованої перкислоти).

В зв'язку з відхиленням кінетики реакції від моделі реакції другого порядку вивчено вплив продуктів на перебіг реакції. Встановлено, що карбонова кислота (яка утворюється з перкислоти підчас реакції) не впливає на швидкість витрати реагентів. Натомість, утворений в реакції оксид (OK) справляє гальмівний вплив на реакцію (рис. 1).

При визначенні порядків реакції для реагентів встановлено, що порядок для олефіну - перший, для перкислоти - близький до першого.

На підставі одержаних кінетичних даних та даних про вплив продуктів на перебіг реакції запропоновано схему реакції:

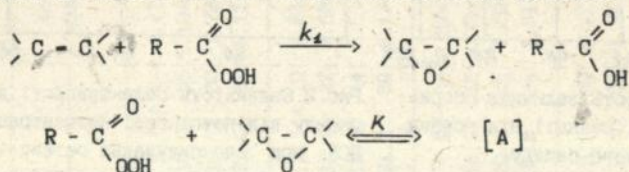


Схема передбачає, що при епоксидуванні активною є циклічна форма перкислоти і що має місце комплексоутворення перкислоти з оксидом алкану.

Система диференціальних рівнянь для учасників реакції при такій схемі реакції з врахуванням реакції непродуктивного розкладу перкислоти ($W_p = k_1 \cdot [\text{OL}] \cdot [\text{PK}]$) має вигляд:

$$- \frac{d[\text{PK}]}{dt} = \frac{k_1 [\text{PK}] [\text{OL}]}{1 + K [\text{OK}]} + k_2 [\text{OL}] [\text{PK}]$$

$$- \frac{d[\text{OL}]}{dt} = \frac{k_1 [\text{PK}] [\text{OL}]}{1 + K [\text{OK}]}$$

$$\frac{d[\text{OK}]}{dt} = \frac{k_1 [\text{PK}] [\text{OL}]}{1 + K [\text{OK}]}$$

Розв'язком цієї системи одержано лінійні рівняння для обчислення констант швидкості реакції епоксидування (k_1), константи рівноваги K та константи розпаду перкислоти (k_2):

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{K + D}{D} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - \alpha x}{C_0} - \frac{k_1}{D \cdot \alpha}$$

$$\frac{1}{C_0} \ln \frac{(C_0 - \alpha x)}{(C_0 - x)} = k_2 t$$

$\alpha = [\text{OK}] / ([\text{PK}]_0 - [\text{PK}]); x = ([\text{PK}]_0 - [\text{PK}]); D = (1 + K C_0 \alpha) / C_0 (1 - \alpha).$

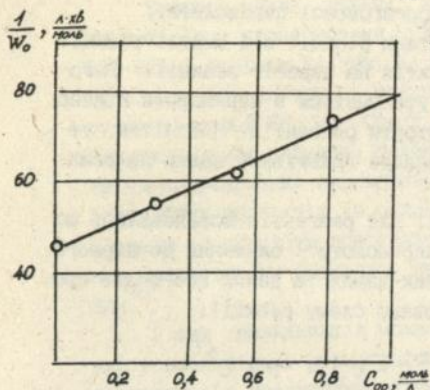


Рис.1.Залежність величини оберненої швидкості реакції від концентрації внесеного оксиду.

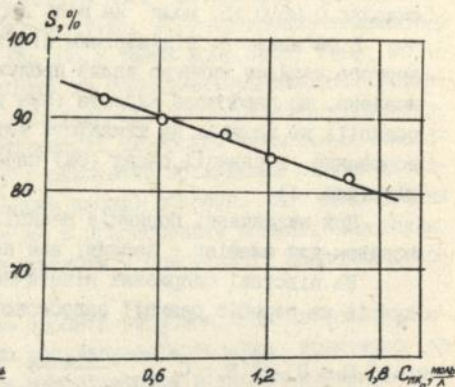


Рис.2.Залежність селективності для оксиду від початкової концентрації ПОК при епоксидуванні октену-1 в бензолі.Сол - 2.0 моль/л. 303 К.

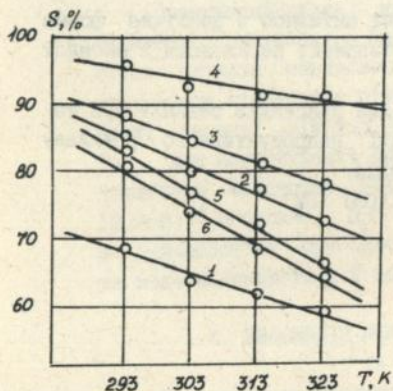


Рис.3.Залежність селективності утворення оксиду від температури при епоксидуванні октену ПОК 1-ацетон;2-оцтова кислота;3-бензол;4-хлороформ;5-етилацетат;6-метанол. Ступінь конверсії альдефину - 0.7.

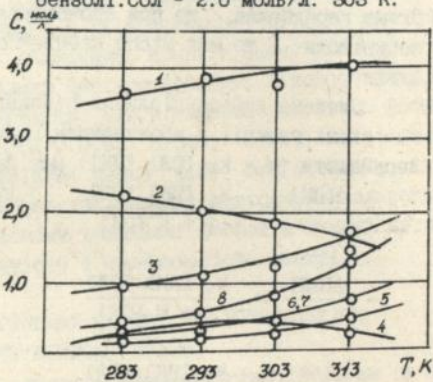


Рис.4.Залежність кількості продуктів від температури при окисленні ЕА киснем:1 -вміст кислот; 2 -етилакрилова кислота;3- пероксиди;4- 1-етилетніл-1-форміат; 5- 1-етил-1,2-епоксиетилформіат; 6- пропіонова кислота; 7- мурашина кислота; 8- полімерні продукти. Ступінь конверсії альдегіду 40%.

Таблиця 4

Значення констант k_1 і енергетичні характеристики реакції октену -1 з перкислотами

Перкислота	Розчинник	$k_1 \times 10^4$, л/моль с				k_0 л/моль·с	$E_{акт}$ кДж/моль	H^\ddagger кДж/моль	S^\ddagger Дж/мольК
		293 K	303 K	313 K	323 K				
Пероцтова	Ацетон	0.09±.007	0.25 ±.01	0.68 ±.07	2.14±.1	4.41*10 ⁹	82.5 ±2	79.9	-89.8
	Кислота	0.54 .01	1.52 .05	4.89 .15	18.05 .55	1.13*10 ¹²	91.8 3	89.2	-43.7
	Бензол	0.96 .02	2.15 .06	4.80 .12	10.71 .32	1.73*10 ⁷	63.2 2	60.6	-135.9
	Хлороформ	3.01 .10	6.70 .08	14.42 .35	32.08 .85	3.11*10 ⁷	61.8 2	59.2	-131.0
Перпропіонова	Ацетон	0.16±.03	0.48 ±.02	1.06 ±.03	2.54±.10	9.54*10 ⁷	71.5 ±2	68.9	-121.7
	Кислота	1.49 .05	3.05 .10	6.75 .11	13.14 .22	2.63*10 ⁸	57.5 2	55.0	-151.5
	Бензол	0.52 .01	2.04 .08	5.11 .13	18.20 .44	5.61*10 ⁵	75.3 2	72.7	-122.3
	Хлороформ	4.90 .12	9.10 .19	16.81 .35	31.2 .69	2.17*10 ⁵	48.4 2	45.9	-172.5
Пермасляна	Ацетон	0.08±.008	0.21 ±.01	0.72 ±.02	1.98±.08	1.22*10 ¹⁰	85.3 ±2	82.7	-81.4
	Кислота	0.35 .01	1.22 .05	4.46 .12	16.31 .42	3.05*10 ¹³	100.7 2	98.2	-51.4
	Бензол	0.71 .02	1.87 .07	4.35 .10	10.1 .25	1.63*10 ⁸	69.3 2	66.7	-117.3
	Хлороформ	2.90 .06	8.56 .22	16.45 .41	30.8 .84	2.51*10 ⁷	61.0 2	58.5	-132.8
Перізомаляна	Ацетон	0.36±.01	0.54 ±.03	1.10 ±.04	2.31±.09	5.42*10 ⁵	40.3 ±2	37.7	-222.7
	Кислота	1.60 .05	2.74 .07	4.71 .13	9.18 .22	1.94*10 ⁵	45.4 2	42.8	-192.5
	Бензол	1.20 .04	2.56 .08	5.12 .15	9.64 .30	6.74*10 ⁵	54.6 2	52.1	-162.9
	Хлороформ	3.20 .1	6.41 .20	12.75 .33	25.31 .55	1.43*10 ⁶	54.2 2	51.6	-156.6

Таблиця 5

Значення констант k_2 і K при епоксидуванні октену -1 перекислотами

Перекислота	Розчинник	$k_2 \times 10^4$, л/моль с				$E_{акт}$ кДж/моль	К л/моль
		293 К	303 К	313 К	323 К		
Пероцтова	Ацетон	0.02±.002	0.07±.005	0.16 ±.01	0.53±.02	84.3 ±2	0.82
	Кислота	0.04 .003	0.16 .005	0.64 .05	1.93 .05	91.7 2	0.43
	Бензол	0.11 .003	0.35 .006	0.74 .02	1.31 .02	68.2 2	0.73
	Хлороформ	0.12 .01	0.34 .008	0.95 .05	1.84 .05	75.9 2	0.82
Перпропіонова	Ацетон	0.04±.004	0.12±.002	0.31 ±.01	0.73±.03	76.2 ±2	0.54
	Кислота	0.10 .005	0.22 .01	0.58 .02	1.24 .04	65.2 2	0.71
	Бензол	0.04 .003	0.20 .007	0.49 .03	1.73 .06	84.0 2	0.88
	Хлороформ	0.25 .01	0.68 .02	1.52 .05	2.51 .08	52.7 2	0.56
Пермасляна	Ацетон	0.02±.002	0.05±.005	0.31 ±.01	0.73±.03	92.9 ±2	0.30
	Кислота	0.06 .005	0.15 .005	0.45 .02	1.41 .06	99.3 2	0.72
	Бензол	0.09 .006	0.24 .008	0.55 .02	1.22 .04	72.4 2	0.34
	Хлороформ	0.18 .01	0.37 .022	0.94 .04	2.43 .05	73.7 2	0.37
Перізомаляна	Ацетон	0.04±.003	0.13 ±.01	0.33 ±.01	0.62±.02	74.5 ±2	0.44
	Кислота	0.08 .004	0.21 .03	0.49 .02	1.03 .02	57.2 2	0.81
	Бензол	0.12 .004	0.31 .01	0.62 .02	0.85 .04	61.8 2	0.42
	Хлороформ	0.12 .02	0.37 .01	0.85 .04	1.91 .05	63.9 2	0.26

Обчислені за цими значення констант наведені в таблицях 4 та 5. З наведених даних видно, що константа k_2 в більшій мірі залежить від температури реакції ніж k_1 (E_2 завжди більша від E_1).

Таблиця 6.

Залежність селективності від використовуюваного розчинника і часу реакції при епоксидуванні октену. $t=303$ К. $Co=1.2$ моль/л

Перкислота	Розчинник	Час реакції, хв.			
		30	60	120	180
Пероцтова	Ацетон	64	64	63	62
	Оцтова к-та	83	81	80	78
	Хлороформ	95	94	92	90
	Бензол	86	85	84	82
Перпропіонова	Ацетон	63	62	62	61
	Пропіонова к-та	83	82	81	80
	Хлороформ	96	95	94	94
	Бензол	86	86	84	84
Пермасляна	Ацетон	65	64	62	62
	Масляна к-та	74	73	73	72
	Хлороформ	95	95	94	93
	Бензол	93	08	89	87
Перізомаляна	Ацетон	68	64	63	62
	Ізомаляна к-та	78	77	76	75
	Хлороформ	96	95	94	93
	Бензол	91	90	89	86

Вивчено вплив температури, концентрації реагентів, часу реакції та розчинника на селективність утворення оксиду в реакції епоксидування олефінів перкислотами. Селективність слабо спадає з збільшенням ступеня конверсії реагентів (часу реакції) - табл. 6, зменшується з збільшенням концентрації реагентів (рис. 2), температури реакції (рис. 3) і з збільшенням основності застосовуваного розчинника.

При вивченні впливу розчинників на перебіг реакції олефінів з перкислотами встановлено, що основний вплив на швидкість реакції

справляють такі характеристики розчинника як кислотність, основність, густина енергії когезії і вплив цих характеристик на константу швидкості можна описати рівнянням:

$$\lg k = -3.473 + (0.0391 \pm 0.008) \times E - (0.0059 \pm 0.0004) \times B + \\ + (0.0037 \pm 0.001) \times \delta^2 \\ \rho = 0.981; \quad s^2 = 0.098 \\ F = 8.309 < F_T$$

За впливом на швидкість витрати перекислоти розчинники розташовуються у ряд : хлороформ > бензол > карбонова кислота >> етанол > етилацетат > ацетон > тетрагідрофуран.

При вивченні впливу каталізаторів - оксидів металів (MoO_3 , TeO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , Co_2O_3), боридів металів (Mo_2B_5), карбідів металів (Mo_2C), солей ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, AlCl_3 , $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, NaOAc , Na_2SeO_3 , Na_2HPO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і кислот (H_2SeO_3 , H_3BO_3) - встановлено, що за впливом на реакцію Іх можна розділити на три групи речовин, які: 1 - помітно прискорюють швидкість витрати перекислоти і одночасно зменшують вихід оксиду; 2 - незначно прискорюють витрату перекислоти і незначно понижують селективність реакції; 3 - одночасно збільшують швидкість витрати перекислоти і забезпечують задовільну селективність. Однак аналіз числових значень початкових швидкостей витрати перекислоти ($W_{\text{по}}$) та нагромадження оксиду ($W_{\text{ок}}$), вказує на те, що каталізатори завжди в більшій мірі збільшують швидкість витрати перекислоти і не є ефективними в цій реакції.

В результаті вивчення впливу властивостей середовища і продуктів на швидкість реакції та залежності селективності утворення оксиду від різних чинників встановлено однозначну взаємозалежність швидкості та селективності реакції епоксидування: в умовах швидкого перебігу реакції забезпечується висока селективність утворення оксиду. Селективність утворення оксиду визначається співвідношенням швидкостей реакцій епоксидування (характеризується константою k_1) та індукованого властивостями середовища і властивостями олефіну розпаду перекислоти (характеризується константою k_2).

Так як в умовах окислення ненасичених альдегідів киснем та перекислотами мають місце реакції епоксидування ненасичених сполук з кисневмісною сусідньою групою, то вивчено епоксидування ряду кисневмісних олефінів (алілового спирту, вінілацетату, алілпропілового ефіру, алілацетату, алілциклокарбонату, алілетакрилату).

Перелічені сполуки взаємодіють з перекислотами значно повільніше і з меншою селективністю. Крім цього, для них характерна інша кінетична модель реакції. Означені особливості пов'язані з особливостями будови таких олефінів і нівелюванням впливу властивостей середовища при їх взаємодії з перекислотами.

У результаті вивчення кінетичних закономірностей взаємодії таких олефінів з перекислотами запропоновано кінетичну модель реакції:

$$\begin{aligned}
 - \frac{dC_{\alpha 1}}{dt} &= \frac{dC_{\alpha k}}{dt} = k_1 [O_2] \cdot [PK] \\
 - \frac{dC_{\alpha k}}{dt} &= k_1 [O_2] \cdot [PK] + k_2 [O_2] \cdot [PK]
 \end{aligned}$$

При розв'язку цих рівнянь одержано лінійні залежності, зручні для обчислення констант k_1 та k_2 :

$$\frac{1}{C_0(\beta - \alpha)} \ln \frac{(\beta \cdot C_0 - \alpha \cdot x)}{\beta(C_0 - x)} = (k_1 + k_2)t$$

$$C_{\alpha k} = \frac{k_2}{(k_1 + k_2)} (C_{\alpha 0} - C_{\alpha k})$$

Числові значення k_1 та k_2 наведені в табл. 7,8.

Порівняння значень констант k_1 та k_2 , та даних про селективність епоксидування олефінів різної будови дали можливість зробити ряд висновків:

1. кисневмісні олефіни, які містять кисень в алільному положенні, епоксидуються значно повільніше, ніж α -олефіни; швидкість епоксидування залежить від будови олефіну і за величиною константи k_1 досліджувані олефіни розташовуються у ряд: алільний спирт > алілпропіловий ефір > алілциклокарбонат > алілацетат \approx алілетакрилат;
2. швидкість епоксидування кисневмісних олефінів значно менше залежить від властивостей середовища - це свідчить про те, що значну роль у формуванні властивостей середовища відіграє сам олефін;
3. селективність утворення оксиду при окисленні кисневмісних олефінів нижча, ніж для α -олефінів при однаковому ступені конверсії і незначно зменшується в тому ж ряді, що й швидкість епоксидування;

Таблиця 7.

Константа швидкості епоксидування k_1 при окисленні кисневмісних олефінів пероцтовою кислотою.

Олефін	Розчинник	$k_1 \times 10^6$, л/моль·с			
		293 К	303 К	313 К	323 К
*Аліловий спирт (АС)	Хлороформ	5.12 ± .12	10.63±.22	23.24±.28	48.80±.90
	Бензол	4.53 .11	9.33 .25	18.90 .20	39.92 .70
	Оцтова кислота	3.12 .10	7.21 .24	13.89 .18	20.12 .43
	Діоксан	0.65 .02	3.15 .08	6.34 .10	14.70 .40
	Ацетон	0.67 .04	2.60 .07	5.40 .10	13.83 .30
Алілпропіловий ефір (АПЕ)	Хлороформ	5.84 ± .18	17.43±.28	36.10±.36	99.74±.95
	Бензол	5.70 .20	15.54 .30	35.84 .40	98.46 1.0
	Оцтова кислота	4.83 .27	14.30 .27	31.06 .32	59.81 .80
	Діоксан	1.73 .05	7.96 .16	19.65 .18	42.73 .94
Алілциклокарбонат (АЦК)	Хлороформ	4.28 ± .20	11.70±.29	30.01±.48	72.62±.97
	Бензол	3.93 .14	10.95 .31	26.52 .40	70.04 1.2
	Оцтова кислота	2.62 .07	7.92 .28	22.23 .32	58.59 .95
	Діоксан	1.34 .05	3.87 .19	10.37 .22	26.12 .70
Алілацетат (ААЦ)	Хлороформ	2.37 ± .08	6.69±.16	17.62±.44	43.65±.88
	Бензол	2.94 .05	5.87 .30	16.01 .52	40.91 .90
	Оцтова кислота	1.62 .03	4.95 .22	14.00 .33	37.15 .80
	Діоксан	0.86 .02	2.54 .19	7.09 .22	18.51 .78
Алілетакрилат (АЕК)	Хлороформ	1.72 ± .06	5.03±.15	13.91±.44	36.04±.90
	Бензол	1.61 .03	4.81 .18	13.30 .40	34.60 .85
	Оцтова кислота	1.29 .04	3.63 .20	10.20 .34	26.75 .93
	Діоксан	0,62 .01	1.89 .15	5.28 .10	13.82 .49

* Значення константи $k_1 \times 10^5$ л/моль с

Таблиця 8.

Значення констант k_2 при епоксидуванні кисневмісних олефінів пероцтовою кислотою.

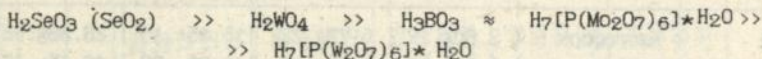
Олефін	Розчинник	$k_2 \times 10^6$, л/моль с			
		293 К	303 К	313 К	323 К
АС	Хлороформ	3.80±.12	6.73±.22	16.45±.45	28.33±.95
	Бензол	2.34 .10	3.77 .18	6.73 .23	16.45 .42
	Оцтова к-та	1.34 .05	1.87 .05	4.89 .13	8.89 .19
	Діоксан	0.22 .02	1.22 .03	2.34 .07	5.45 .12
АПЕ	Хлороформ	0.09±.01	0.94±.03	3.01±.08	7.66±.15
	Бензол	0.16 .02	0.96 .04	2.88 .07	8.31 .16
	Оцтова к-та	0.29 .03	1.13 .03	3.67 .06	10.38 .32
	Діоксан	0.12 .02	0.51 .02	1.74 .05	4.43 .13
АЦК	Хлороформ	0.21±.02	1.14±.03	3.68±.13	10.14±.32
	Бензол	0.19 .02	1.07 .02	3.73 .12	9.95 .22
	Оцтова к-та	0.26 .03	1.09 .04	3.69 .09	10.33 .30
	Діоксан	0.15 .02	0.58 .03	1.89 .05	5.28 .16
*ААЦ	Хлороформ	1.45±.05	7.23±.12	25.64±.33	71.21±.94
	Бензол	1.42 .03	6.87 .14	24.78 .25	70.12 1.21
	Оцтова к-та	1.59 .04	7.15 .23	33.95 .30	74.14 1.03
	Діоксан	1.35 .05	4.92 .20	15.20 .38	43.92 .94
*АЕК	Хлороформ	1.50±.02	6.59±.15	22.25±.62	65.03±1.33
	Бензол	1.73 .03	6.30 .21	19.61 .32	65.03 1.09
	Оцтова к-та	1.83 .02	5.45 .22	15.38 .40	51.39 1.28
	Діоксан	1.02 .02	4.17 .14	12.28 .34	36.67 .96

* $k_2 \times 10^7$ л/моль·с

4. одержані константи епоксидування для кисневмісних олефінів мають той же порядок величин, що й константи епоксидування форміатів ненасичених спиртів, які утворюються при окисленні ненасичених альдегідів перкислотами та киснем.

Вивчено закономірності реакції каталітичного окислення олефінів пероксидом водню. Як каталізатори використовували сполуки бору, молібдену, вольфраму, селену.

За впливом на швидкість витрати H_2O_2 при окисленні октену в однакових умовах і рівних концентраціях внесеного каталізатора в суміші досліджувані сполуки укладаються у ряд:



Таблиця 9.

Значення кінетичних параметрів стадії епоксидування октену-1 H_2O_2 в присутності H_2SeO_3 (0.03 моль/л). Розчинник t-ВиОН.

$k \times k_2 \cdot 10^5, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$				$E_{акт}$ кДж/моль	k_0
293 К	303 К	313 К	323 К		
2.1 ± 0.04	4.53 ± 0.05	$9.85 \cdot 15$	18.70 ± 2	57.3	$3.49 \cdot 10^5$

Таблиця 10.

Значення констант швидкості гідролізу 1,2-епоксиоктану водою при концентрації каталізатора 0.07 моль/л

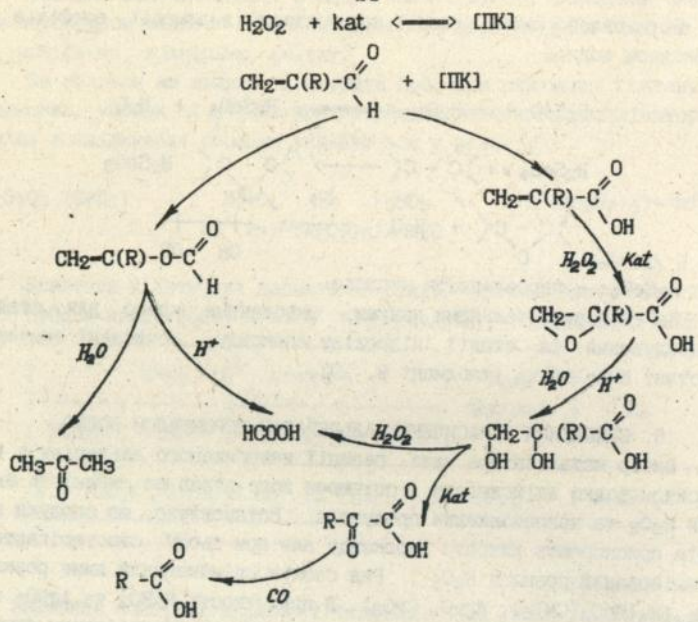
$k_3 \times 10^5, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$				$E_{акт}$ кДж/моль	k_0
293 К	303 К	313 К	323 К		
$.43 \pm 0.01$	0.91 ± 0.03	1.68 ± 0.05	3.12 ± 0.05	51.0	$0.79 \cdot 10$

Так, константа швидкості при окисленні октену-1 в третбутанолі при 323 К в присутності H_2SeO_3 і H_2WO_4 (при їх концентрації 0.03 моль/л) мали значення відповідно $4.1 \cdot 10^{-5}$ і $1.05 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с.

При виборі розчинника для даної реакції встановлено, що за швидкістю витрати H_2O_2 розчинники укладаються у ряд :

третбутанол > метанол > діоксан > циклогексанон

Константа швидкості при концентрації каталізатора (H_2SeO_3) - 0.03 моль/л в третбутанолі, метанолі, діоксані і циклогексаноні при 313 К відповідно рівні $3.16 \cdot 10^{-5}$; $1.55 \cdot 10^{-5}$; $1.03 \cdot 10^{-5}$; $0.69 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с.



Дані про залежність швидкості витрати пероксиду водню при його взаємодії з альдегідом в присутності $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ від будови альдегіду наведені в таблиці 11.

Таблиця 11.

Константи швидкості витрати пероксиду водню для альдегідів різної будови. Розчинник - діоксан. Скат-0.075 моль/л. $t=323 \text{ K}$

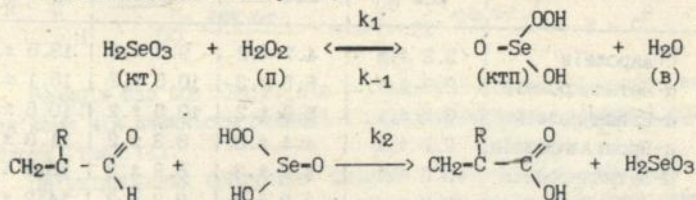
Альдегід	$k \times 10^5, 1/\text{с}$
α -Етилакролеїн	11.20
α -Метилакролеїн	14.6
Акролеїн	18.6
2-Етил-2-гесеналь	21.3
Кротоновий альдегід	25.1

Серед каталізаторів реакції ненасичених альдегідів з перексидом водню особливе місце займають сполуки селену, в присутності яких реакція йде швидко і з високим виходом ненасиченої кислоти.

Встановлено механізм дії каталізаторів в реакції альдегідів з H_2O_2 та причини особливої активності і селективності сполук Se^{+4} в цій реакції: перенос актиноного кисню від H_2O_2 до субстрату відбувається через утворення пероксиселенистої кислоти, специфічні властивості якої та оптимальна окислююча здатність визначають спрямування перегрупування проміжної сполуки альдегіду з пероксикислотою в бік утворення ненасиченої кислоти та недоторканість подвійного >C=C< зв'язку альдегіду.

При вивченні кінетичних закономірностей реакції встановлено порядки реакції для реагентів (перший для каталізатора та альдегіду) та ефект гальмівного впливу води на швидкість реакції.

Встановленій схемі реакції :



відповідає така система диференціальних рівнянь витрати для учасників реакції:

$$\frac{dC_n}{dt} = -k_1 C_n C_{кт} + k_{-1} C_{ктп} C_v$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_{ктп}$$

$$\frac{dC_{ккм}}{dt} = k_1 C_n C_{кт} - k_{-1} C_{ктп} C_v - k_2 C_A C_{ктп}$$

Кінетичні параметри моделі вираховували за рівнянням:

$$\frac{C_{п0} + C_{в0}}{C_{А0} - C_{п0}} \ln \frac{C_{п0}(C_{п1} + C_{А0} - C_{п0})}{C_{А0} C_{п1}} = k_2 K C_{к0} + \frac{k_{-1}}{t} \ln \frac{C_{п1} + C_{А0} - C_{п0}}{C_{А0}}$$

Значення констант швидкості каталітичної взаємодії альдегідів різної будови з пероксидом водню наведені в табл. 12, 13.

Встановлено, що швидкість взаємодії альдегіду з пероксидом водню визначається його здатністю до утворення 1-гідропероксиалканолів та до гідратації: чим більше альдегід здатний до гідратації та до утворення 1-гідропероксиалканолів, тим повільніше він взаємодіє з H_2O_2 .

Таблиця 12.

Значення констант k_2 при різних температурах при окисленні альдегідів акролеїнового ряду в третбутанолі.

Скат -0.03 моль/л

Альдегід	$k_2 \times 10^5$, л/моль·с			
	283 К	293 К	303 К	313 К
Акролеїн	3.2 ± 1	4.7 ± 2	9.0 ± 3	13.5 ± 4
α -Метилакролеїн	2.9 ± 1	5.5 ± 3	10.5 ± 2	16.1 ± 3
α -Етилакролеїн	3.3 ± 1	5.8 ± 2	10.5 ± 2	10.5 ± 4
α -Пропілакролеїн	2.3 ± 1	4.4 ± 3	8.3 ± 2	11.8 ± 3
α -Бутилакролеїн	3.3 ± 1	4.7 ± 3	8.8 ± 3	13.5 ± 3
α -Амілакролеїн	2.8 ± 1	4.8 ± 2	9.2 ± 2	14.2 ± 4

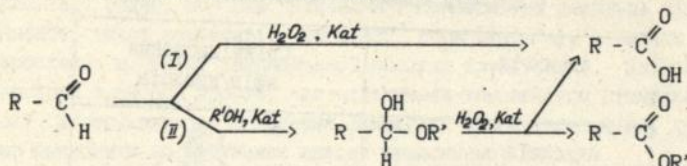
Таблиця 13.

Константи швидкості реакції альдегідів різної будови з пероксидом водню в присутності 0.03 моль/л H_2SeO_3 в третбутанолі $t = 303$ К.

Альдегід	$k_2 \times 10^5$, л/моль·с
Пропіоновий	4.03 ± 3
Масляний	4.26 ± 2
Кротоновий	4.52 ± 2
Бенаальдегід	23.51 ± 5
Коричний	42.13 ± 6
2-Етил-2-гексеналь	3.91 ± 2

Показана принципова можливість проведення реакції окислення ненасичених альдегідів з H_2O_2 на гетерогенізованому селенвісному катализаторі (сополімері стиролу з *n*-(α -метилстирол)-фенілселеніною кислотою). На такому катализаторі реакція проводиться про-качуванням суміші альдегіду, розчинника та H_2O_2 крізь шар полімерного катализатора. Встановлено, що у цьому випадку механізм дії катализатора аналогічний як і в умовах гомогенного каталізу.

При проведенні реакції ненасичених альдегідів з H_2O_2 в спиртах поряд з ненасиченою кислотою утворюються відповідні складні ефіри. Встановлено, що реакція йде за схемою :



Реакція йде повільніше, ніж у інших розчинниках і існує взаємозв'язок між швидкістю реакції і співвідношенням складний ефір: кислота (табл.14).

Співвідношення продуктів реакції (ненасиченої кислоти та складного ефіру) залежить від будови альдегіду, будови спирту, температури, часу реакції та співвідношення альдегід: спирт.

Таблиця 14.

Кінетичні та енергетичні параметри реакції окислення α -бутилакролеїну в спиртах. С кат - 0.03 моль/л

Спирт	$k \cdot 10^5$, л/ моль.с				Мольне віднош. ефір/кис
	293 К	303 К	313 К	323 К	
$CH_3 OH$	0.55±.03	1.35±.05	2.55±.06	5.60±.05	2.27
$C_2H_5 OH$	1.03±.03	1.55±.04	2.83±.05	5.23±.06	0.77
$C_3H_7 OH$	0.98±.02	1.77±.04	3.33±.06	6.05±.07	0.69
$C_4H_9 OH$	1.30±.03	2.17±.05	3.92±.05	7.57±.06	0.66
1- $C_4H_9 OH$	0.92±.02	2.03±.04	3.85±.03	8.27±.04	0.61
$C_5H_{11} OH$	1.23±.03	2.25±.02	4.75±.05	9.10±.06	0.59

Дані про залежність співвідношення продуктів реакції від будови альдегіду наведені в табл. 15.

Співвідношення складний ефір: кислота залежить від будови спирту, в якому здійснюється реакція і аменшується в ряду : первинні спирти > вторинні спирти > третинні спирти (в третинних спиртах складний ефір практично не утворюється).

Співвідношення продуктів реакції мало залежить від температури та ступеня перетворення реагентів.

Таблиця 15.

Співвідношення складний ефір: ненасичена кислота при окисленні альдегідів різної будови H_2O_2 в метанолі при 303 K і 50%-ній конверсії альдегіду.

Альдегід	Співвідношення ефір/кислота
Акролеїн	1.56
Метакролеїн	1.74
Етилакролеїн	2.34
Пропілакролеїн	1.22
Бутилакролеїн	2.08
Амілакролеїн	3.82
Бензальдегід	2.98
Коричний альдегід	2.50
Кротоновий альдегід	1.36

6. ОКИСЛЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ.

Вивчено закономірності реакції окислення ненасичених альдегідів молекулярним киснем. Встановлено, що при окисленні утворюються: відповідна ненасичена кислота; продукти, одержані при вклиненні кисню у вуглецевий ланцюг альдегіду; продукти з меншим, ніж у вихідного альдегіду числом вуглецевих атомів; газоподібні продукти; пероксиди; полімери.

Для усіх досліджуваних альдегідів спостерігається зменшення селективності утворення ненасиченої кислоти з часом реакції і за зменшенням виходу ненасиченої кислоти альдегіди утворюють такий ряд: кротоновий альдегід > α -бутилакролеїн > 2-етил-2-гексеналь > α -ізопропіл, β -ізобутилакролеїн > α -етилакролеїн > α -метилакролеїн. Тобто, найбільша селективність утворення ненасиченої кислоти спостерігається при окисленні кротонового альдегіду, який має лише β -алкільний замісник. З меншою селективністю по ненасиченій кисло-

ті окислюються α, β -алкілакролеїни, для яких характерне утворення більшої кількості продуктів вклинення кисню у вуглецевий ланцюг альдегіду. Що стосується α -алкілакролеїнів, то низький вихід ненасиченої кислоти при їх окисленні пов'язаний з утворенням побічних продуктів, а також з здатністю до полімеризації як вихідного альдегіду, так і ненасиченої кислоти. Ці дані добре корелюються з результатами селективності окислення ненасичених альдегідів різної будови перкислотами.

Підвищення температури негативно впливає на вихід ненасиченої кислоти при окисленні ненасичених альдегідів киснем. З кривих залежності кількості продуктів реакції від температури, наведених на рис. 4, видно, що при підвищенні температури загальна кількість кислот, вміст пероксидів, форміату, епоксиформіату і нижчих кислот зростає, а вміст ненасиченої кислоти зменшується. Звідси можна зробити висновок про те, що підвищення температури стимулює реакції деструктивного окислення альдегіду і полімеризаційні процеси, що приводить до зменшення виходу ненасиченої кислоти.

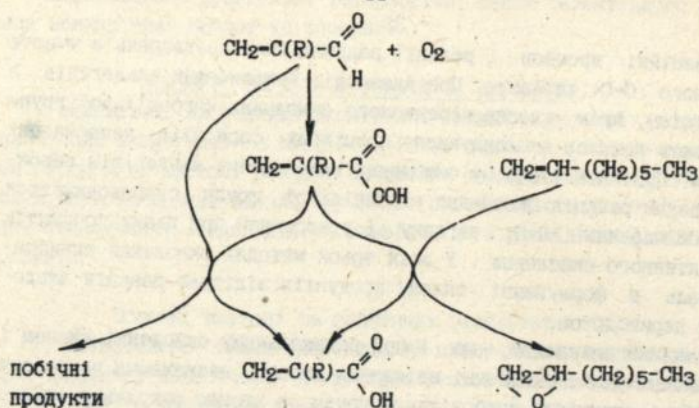
Важливу роль у формуванні складу продуктів реакції рідинно-фазного окислення ненасичених альдегідів відіграють пероксидні продукти, які утворюються під час окислення. Встановлено, що при окисленні утворюються пероксиди різної будови і з різною реакційною здатністю по відношенню до окислюваного альдегіду. Серед пероксидів є відповідна ненасичена перкислота, пероксид водню та пероксиди складної будови (типу діацильних або поліпероксидів). Всі три групи пероксидів беруть участь в подальших перетвореннях за участю компонентів реакційної суміші. Перкислота, як показано у розділі III, легко реагує з вихідним альдегідом, даючи поряд з ненасиченою кислотою ряд побічних продуктів. Пероксид водню, реагуючи з цілевою та іншими кислотами, може утворювати відповідні перкислоти, які також здатні до таких перетворень. Інші пероксиди можуть частково розпадатися з утворенням низки побічних продуктів, (в тому числі полімерних) або нагромаджуватися в реакційній суміші. В результаті для реакцій окислення ненасичених альдегідів характерним є утворення перелічених вище побічних продуктів, низька селективність для ненасиченої кислоти, нагромадження пероксидних сполук, утворення полімерів. Таким чином, для окислення ненасичених альдегідів киснем характерним є одночасний перебіг радикальних та молекулярних стадій (за участю пероксидних сполук). На підставі одержаних даних встановлено шляхи утворення основних та побічних

продуктів реакції окислення ненасичених альдегідів киснем, яка пояснює утворення всіх ідентифікованих продуктів.

Вивчено вплив каталізаторів та проведено пошуки шляхів підвищення селективності утворення ненасиченої кислоти при окисленні ненасичених альдегідів киснем. Встановлено, що солі металів змінної валентності (ацетати Co, Mn, Cu) прискорюють витрату альдегіду, нагромадження цільової кислоти та побічних продуктів і в кінцевому рахунку не покращують селективності реакції. В присутності ацетатів K, Li, Na швидкість нагромадження кислоти практично не змінюється при незначному зменшенні кількості пероксидних сполук та побічних продуктів. При цьому спостерігається збільшення виходу ненасиченої кислоти на прореагований альдегід (на 10%). Встановлено, що підвищення виходу кислоти пов'язане з позитивним впливом ацетатів лужних металів на одну з стадій реакції (взаємодію перекислоти з альдегідом), що підтверджується даними, одержаними в розділі III.

Покращення селективності реакції досягнуто при проведенні реакції окислення в присутності сполук селену. В цьому випадку зменшується швидкість утворення ненасиченої кислоти та пероксидів, змінюється вигляд кінетичних кривих, а вихід ненасиченої кислоти становить 60%, тобто зростає на 18% в порівнянні з некаталітичним окисленням (при тому ж ступені перетворення альдегіду). Такий вплив SeO_2 на окислення може бути пояснений тим, що пероксид водню, утворюваний в процесі окислення, постійно витрачається за рахунок селективної каталітичної реакції з альдегідом.

Підвищення селективності утворення ненасиченої кислоти досягнуто також при сумісному окисленні ненасиченого альдегіду з олефіном. В таких умовах зменшується кількість пероксидів та інших побічних продуктів реакції (наприклад, серед продуктів відсутній епоксиформіат) і з'являється новий продукт реакції - оксид октену. Вихід ненасиченої кислоти при 40%-ній конверсії альдегіду складає 66%. Позитивна роль олефіну в умовах процесу радикального окислення альдегіду киснем полягає в тому, що з'являється ще один, високоселективний шлях витрати ненасиченої перекислоти (реакція епоксидування олефіну, в якій утворюється ненасичена кислота). Наведена схема демонструє наявність трьох шляхів витрати перекислоти при окисленні ненасиченого альдегіду киснем у присутності олефіну:



- 1 - взаємодія з ненасиченим альдегідом з утворенням ненасиченої кислоти;
- 2 - витрата перкислоти на утворення побічних продуктів;
- 3 - витрата перкислоти на епоксидування олефіну (при цьому також утворюється ненасичена кислота).

Сприятливий вплив олефіну на вихід ненасиченої кислоти пояснюється тим, що частина перкислоти споживається за напрямом 3, за рахунок чого зменшується частка перкислоти, яка витрачається на побічні реакції (напрям 2).

7. ТЕОРЕТИЧНІ УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.

Комплексний підхід при вивченні реакції окислення (окислення ненасичених альдегідів та олефінів різної будови, різними окисниками) дав можливість створити цілісну картину для окислювальних процесів, зробити нові узагальнення і передбачення.

Систематичні дослідження реакцій окислення (встановлення детального складу продуктів, механізмів реакцій та їх кінетичних моделей) дозволили зробити висновок про принципову єдність хімізмів утворення продуктів при різних методах окислення ненасичених альдегідів. Процеси окислення ненасичених альдегідів є дуже складними і при цьому одночасно проходять реакції сумісного окислення сполук різного класу і з різною реакційною адатністю. Найскладнішим з цієї точки зору є механізм рідиннофазного окислення ненасичених альдегідів киснем, в якому переплітаються радикальні стадії окислення з низкою перетворень при молекулярній взаємодії ненасичених альдегідів та інших продуктів з перкислотою. Крім цього, проходять по-

лімеризаційні процеси і реакції радикальних перетворень з участю подвійного >C=C< зв'язку. При взаємодії ненасичених альдегідів з перкислотою, крім власне перекисного окислення карбонільної групи протікають процеси епоксидування проміжних форміатів ненасичених спиртів. При каталітичному окисненні ненасичених альдегідів пероксидом водню реакція окислення карбонільної групи супроводжується гідроксилюванням >C=C< зв'язку і утворенням при цьому продуктів деструктивного окислення. У всіх трьох методах окислення визначаючу роль в формуванні складу продуктів відіграє реакція альдегіду з перкислотою.

Важливо зазначити, що і при радикальному окисненні киснем і при молекулярному окисненні зв'язаним киснем, незважаючи на високу реакційну здатність карбонільної групи, в процес окислення втягується і подвійний >C=C< зв'язок. Однак співставлення результатів епоксидування олефінів різної будови і складу продуктів реакції вказують на практичну відсутність процесів прямого епоксидування ненасичених альдегідів.

Спільність кінцевих продуктів реакції окислення ненасичених альдегідів в рідкій та паровій фазах свідчить про принципову спільність механізмів реакцій окислення альдегідів в гомогенних умовах та в умовах гетерогенного каталізу.

Результати роботи можуть бути поширені на окислення інших класів сполук, навіть відмінних за будовою і властивостями від досліджуваних - в багатьох реакціях окислення органічних сполук як проміжні продукти утворюються карбонільні і ненасичені сполуки з одного боку і пероксиди (перкислота, гідрпероксид, H_2O_2) з іншого. Обидві групи сполук можуть реагувати між собою за реакціями, закономірності яких досліджувались в даній роботі.

8. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.

Одержані в роботі результати дали можливість сформулювати принципи керування селективністю процесів окислення ненасичених альдегідів та олефінів.

Показана придатність одержаних кінетичних моделей досліджуваних реакцій для вибору оптимальних умов і реактора для проведення реакцій окислення ненасичених альдегідів і олефінів перкислотами.

Запропоновано шляхи використання ненасичених кислот акрилового ряду для модифікації епоксидних смол і одержання нових багатофункціональних ініціаторів полімеризації. Встановлена можливість використання сумішей епоксидів, одержаних при епоксидуванні олефінів фракції C_9 як активних розбавлювачів для епоксидних клеєвих композицій.

Запропоновано принципові технологічні схеми селективного одержання ненасичених кислот та епоксидів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ.

У результаті проведених досліджень закономірностей реакцій ненасичених альдегідів та олефінів різної будови з різними окисниками сформовано наукові основи процесів окислення досліджуваних сполук та встановлені важелі керування селективністю реакцій окислення ненасичених альдегідів та олефінів до відповідних кислот та епоксидів.

Основні наукові та практичні результати:

1. Встановлено склад продуктів та схему їх перетворень в реакції окислення ненасичених альдегідів різної будови з органічними перкислотами, пероксидом водню та киснем. Показано взаємозв'язок механізмів рідиннофазного окислення ненасичених альдегідів різними окисниками.

2. Бивчені кінетичні закономірності та побудовано кінетичну модель для реакції ненасичених альдегідів з перкислотами. Обчислені параметри кінетичної моделі (комплекс констант (k_p, k_k, k_e)), які характеризують основні стадії реакції, їх довірчі інтервали.

3. Одержано нові дані про реакційну здатність ненасичених альдегідів в реакції з перкислотами. Встановлено вплив алкільних замісників у α - та β -положенні до карбонільної групи альдегіду та будови перкислоти на кінетику та селективність реакції. Проведено порівняльну оцінку закономірностей окислення перкислотами ненасичених та насичених альдегідів. За швидкістю взаємодії з перкислотами альдегіди розташовуються у ряд :

насичені > α, β -диалкілакролеїни > бензальдегід > кротоновий альдегід > α -алкілакролеїни.

4. Основний вплив на селективність реакції ненасичених альдегідів з перкислотами справляють будова альдегіду, властивості розчинника, початкові концентрації реагентів. За селективністю утворення ненасиченої кислоти альдегіди укладаються у ряд :

β -алкілакролеїни > α -алкілакролеїни > α, β -диалкілакролеїни.

Оптимальною є температура 313-323 K і концентрація реагентів 2.5-3 моль/л. В цих умовах селективність для ненасиченої кислоти складає 80-92%. Встановлено, що каталізатори (солі та окисли металів змінної валентності) не справляють позитивного впливу на се-

лективність реакції. Підвищення селективності спостерігається при проведенні реакції в присутності фосфатів лужних металів і води.

5. Вивчено закономірності реакції епоксидування олефінів різної будови перкислотами та пероксидом водню. Побудовано кінетичну модель реакції, обчислені кінетичні параметри моделі (константи швидкості епоксидування, константи розкладу перкислоти та константи рівноваги комплексоутворення).

6. Встановлена залежність селективності утворення оксиду від температури, початкової концентрації реагентів, властивостей розчинника, часу реакції та застосовуваної перкислоти. Виявлено, що основний вплив на швидкість та селективність реакції справляють такі характеристики розчинника як його кислотність та основність.

7. Встановлено, що при сумісному окисненні олефіну та ненасиченого альдегіду перкислотою спостерігається взаємний вплив обох реакцій (сповільнення реакції епоксидування та підвищення селективності утворення ненасиченої кислоти). Метод сумісного окислення може бути використаний для одночасного одержання ненасиченої кислоти та епоксиду.

8. Вивчено закономірності реакції каталітичного окислення ненасичених альдегідів різної будови до кислот пероксидом водню. Встановлено, що реакцію окислення ненасичених альдегідів до кислот пероксидом водню каталізують сполуки, які при взаємодії з пероксидом водню здатні утворювати неорганічні перкислоти (сполуки W, Mo, Ce, Se, Te, Ti, Sb). Показано, що поряд з основною реакцією окислення карбонільної групи проходять процеси вклинення кисню у вуглецевий ланцюг та деструктивного окислення за участю подвійного зв'язку альдегіду. Співвідношення кількостей продуктів, які утворюються за участю обох реакційних центрів визначається окислювальними властивостями перекисної форми каталізатора. Встановлено взаємозв'язок механізмів окислення ненасичених альдегідів перкислотами та пероксидом водню.

9. Вивчено кінетичні закономірності реакції каталітичного окислення ненасичених альдегідів пероксидом водню, побудовано кінетичну модель реакції та обчислено її параметри для різних класів альдегідів. Одержані нові дані про реакційну здатність альдегідів різної будови і показано, що за швидкістю реакції альдегіди розташовуються у ряд:

коричний > бензальдегід > α -алкілакролеїни > кротоновий
альдегід > α, β - алкілакролеїни > насичені альдегіди

Показано, що швидкість взаємодії альдегідів з пероксидом водню визначається співвідношенням концентрацій вільного альдегіду, гідратної форми альдегіду та 1-гідропероксиалканолу.

10. Синтезовано гетерогенізований селенвмісний каталізатор та проведено дослідження реакції окислення ненасичених альдегідів пероксидом водню у його присутності. Показано принципову можливість створення технології високоселективного одержання ненасичених кислот в неперервних умовах.

11. Вивчено реакцію сумісного одержання ненасичених кислот та їх складних ефірів шляхом каталітичного окислення ненасичених альдегідів H_2O_2 в спиртах. Показано, що ненасичена кислота і ефір утворюються паралельними шляхами. Вивчено залежність співвідношення продуктів реакції від будови альдегіду, будови спирту, співвідношення реагентів, температури і часу реакції. Ці результати створюють наукові основи для опрацювання одностадійного методу сумісного одержання ненасичених кислот і їх ефірів у необхідному співвідношенні, який забезпечує 92%-ний вихід по сумі обох продуктів.

12. Вивчено закономірності рідиннофазного окислення ненасичених альдегідів різної будови молекулярним киснем. Встановлено склад продуктів окислення альдегідів і його залежність від будови альдегіду, склад та роль пероксидів у формуванні складу продуктів реакції. Показано, що побічні продукти реакції утворюються як на радикальних, так і на молекулярних стадіях реакції. Встановлено взаємозв'язок механізму рідиннофазного окислення ненасичених альдегідів киснем з механізмами їх взаємодії з перекисними сполуками та роль реакції епоксидування та реакції ненасиченого альдегіду з перкислотою у цьому процесі.

13. Встановлено, що підвищення селективності утворення ненасиченої кислоти в умовах аутоокислення ненасичених альдегідів з 30-40% до 60-65% можна досягнути або внесенням каталізатора (SeO_2 , перфторованих сульфокислот), або шляхом сумісного окислення ненасиченого альдегіду з олефіном.

14. Вивчена можливість практичного використання ненасичених кислот та епоксидів для одержання ініціаторів, модифікації епоксидних композицій, запропоновано принципові технологічні схеми одержання ненасичених кислот, складних ефірів та епоксидів.

Основні результати дисертації викладено в таких роботах :

1. Піх З.Г., Федевич М.Д., Ятчишин И.И. Синтез α -алкилакрилових кислот // ЖОрХ. 1978, -т. XIV, вып.1. - С. 60-63.
2. Федевич М.Д., Піх З.Г., Ятчишин И.И., Пириг Я.Н., Ключкинский А.И., Толопко Д.К. Способ получения α -алкилакриловых кислот. Автор. свид. СССР N 582244 от 9.07. 1975, бюлл. изобрет. N 44.
3. Піх З.Г., Федевич М.Д., Ятчишин И.И., Толопко Д.К. Кінетика та механізм рідиннофазного окислення α -алкилакролеїнів // ДАН УРСР, 1976. сер.В, N 5,1976, -С. 438-440.
4. Піх З.Г., Федевич М.Д., Ятчишин И.И., Толопко Д.К. Вплив каталізаторів, лужних добавок та розчинників на процес окислення α -алкилакролеїнів // ДАН УРСР. 1976. сер.В. N11. -С. 1001- 1003.
5. Піх З.Г., Ятчишин И.И., Хорвати Иштван. Окисление α -алкилакролеинов до соответствующих кислот органическими надкислотами // ЖОрХ. 1979. -т.XV, вып.12. -С. 2459-2462.
6. Піх З.Г., Пириг Я.Н., Ятчишин И.И. Кінетика и механізм реакції окислення α -алкилакролеинов пероксидом водороду // Кінетика и катализ. 1979. -т. XX, вып.1. -С. 62-66.
7. Піх З.Г., Пириг Я.Н., Ятчишин И.И., Хорвати Иштван. Кінетические закономерности окисления α -алкилакролеинов перкислотами // Кінетика и катализ. 1978. -т. 19, вып.5. -С. 1329-1331.
8. Піх З.Г., Денис Г.А., Ятчишин И.И. Окисление α -алкилакролеинов до соответствующих кислот перекисью водороду // ЖОрХ. 1979. т.XV, вып.9. -С. 1831-1834.
9. Денис Г.А., Піх З.Г., Ятчишин И.И., Толопко Д.К. Способ получения α -алкилакриловых кислот. Автор. свид. СССР, N 798090 от 1981, бюлл. изобрет. N 3.
10. Денис Г.А., Піх З.Г., Ятчишин И.И. Способ получения метиловых эфиров α -алкилакриловых кислот. Автор. свид. СССР, N 829615 от 27.10. 1978, бюлл.изобрет. N18, 1981.
11. Піх З.Г., Федевич М.Д., Ятчишин И.И. Взаємодія надкислот з альдегідами // ДАН УССР. 1980. сер.В, N 8. -С. 48-50.
12. Піх З.Г., Денис Г.А., Ятчишин И.И. Кінетика и механізм окислення альдегідів перекисью водороду в спиртах // Укр. хим. журн. 1982. -т.48. N 5. -С. 525-531.
13. Піх З.Г., Вольфгарт Амбросиус. Окисление α -алкилакролеинов перекисью водороду в присутствии H_2SeO_3 в растворителях //Вестн. Львов. политехн. ин-та, химия и хим.технология. 1982. N 163, -С. 105-107.

14. Ятчишин И.И., Федевич М.Д., Пих З.Г., Маршалок Г.А., Толопко Д.К. Исследование процесса получения α -алкилакриловых кислот. Тезисы XII Менделеевского съезда. Баку, сентябрь 1981, N 4, с.44.
15. Кучер Р.В., Пих З.Г., Ятчишин И.И. Селективность процессов окисления органических соединений. Тезисы V Всесоюзной конференции по жидкофазному окислению органич. соединений. Каань, окт. 1982.
16. Пих З.Г., Ятчишин И.И., Паздерская И.Ю. Кинетика и механизм катализированного окисления ненасыщенных соединений пероксидом водорода. Тезисы VI Всесоюзной конференции по катализу в жидкой фазе. Алма-Ата, сент, 1983.
17. Паздерская И.Ю., Пих З.Г., Толопко Д.К. Реакция взаимодействия октена с перекислотами // Вестн. Львов.политехн. ин-та, химия и хим.технология. 1985. N 191. -С. 121-122.
18. Паздерская И.Ю., Пих З.Г. Реакция взаимодействия октена с пероксидом водорода //Вестн. Львов.политехн. ин-та, химия и хим.технология. 1985. N 191. -С. 125-127.
19. Пих З.Г., Ятчишин И.И., Паздерская И.Ю., Кушнирюк В.И. Каталитическое окисление альдегидов и олефинов пероксидом водорода. Тезисы IV Международного симпозиума по гомогенному катализу Ленинград. сент. 1984 г., т.2, -С. 289.
20. Пих З.Г., Кучер Р.В., Ятчишин И.И., Гунька М.В. Окисление ненасыщенных соединений перекислотами // Нефтехимия. 1983. т.23, N 3. -С. 368-371.
21. Паздерська І.Ю., Пих З.Г., Толопко Д.К. Окислення ненасичених альдегідів пероксидом водню // ДАН УССР. 1984. сер.В, N 11, 1984, с.45 - 49.
22. Маршалок Г.А., Пих З.Г., Ятчишин И.И. Теоретические и практические основы получения алкилакриловых кислот // Химическая технология. 1984. N6. -С. 17-19.
23. Пих З.Г., Толопко Д.К., Паздерская И.Ю., Самарик В.Я. Окисление олефинов и ненасыщенных альдегидов перекислотами. Тезисы VIII Всесоюзная конференция по химии орган. пероксидных соединений. Ленинград, октябрь, 1985.
24. Паздерская И.Ю., Пих З.Г., Кучер Р.В., Самарик В.Я. Исследование процесса эпексидирования олефинов пероксидом водорода. Тезисы VIII Всесоюзной конференции по химии орган. пероксидных соединений. Ленинград, окт. 1985.

25. Павдерская И.Ю., Пих З.Г., Самарик В.Я., Толопко Д.К. Кинетика и механизм реакции октена-1 с перекислотами // ЖХ. 1986. т.60. вып.8. -С. 1872-1876.
26. Самарик В.Я., Пих З.Г. Окисление насыщенных и ненасыщенных альдегидов перекислотами // Вестн. Львов. политехн. ин-та, химия и хим.технология. 1987. N 211. -С. 118-120.
27. Пих З.Г., Толопко Д.К., Павдерская И.Ю., Самарик В.Я. Кинетика каталитического окисления олефинов пероксидом водорода // "Кинетические модели жидкофазных реакций" Сб. тр. под ред. Кипермана С.Л. Черноголовка, 1985. -С. 114-119.
28. Самарик В.Я., Пих З.Г., Толопко Д.К., Шерedyкo А.А. Пути образования продуктов при окислении ненасыщенных альдегидов. Тезисы VI Всесоюзной конфер. по окислению органич.соединений в жидкой фазе. Львов. 1986. т.1. -С. 95.
29. Грималоук Б.Т., Жизневский В.М., Пих З.Г., Самарик В.Я. Реакционная способность ненасыщенных альдегидов в реакции жидкофазного и газофазного окисления молекулярным кислородом. Тезисы VI Всесоюзной конфер. по окислению органич. соединений в жидкой фазе. Львов. 1986. т.1. -С. 96.
30. Пих З.Г., Шерedyкo А.А., Самарик В.Я., Толопко Д.К. Изучение реакции совместного получения ненасыщенных кислот и их сложных эфиров // Деп.Укр. НИИТИ, N 1332-Ук 87, от 24.04.1987.
31. Самарик В.Я., Пих З.Г., Шерedyкo А.А. Оптимальные условия окисления этилакролеина перуксусной кислотой // Деп.Укр. НИИТИ N 1328 -Ук 87, от 24.04.1987.
32. Пих З.Г., Самарик В.Я. Получение оксидов высших олефинов // Химическая технология. 1987. N6. -С. 22-25.
33. Самарик В.Я., Пих З.Г., Шерedyкo А.А. Механизм реакции этилакролеина с перуксусной кислотой // Вестн. Львов. политехн. ин-та, химия и хим.технология. 1988. N 221. -С. 107-108.
34. Горбанева О.И., Братичак М.Н., Мокрый Е.Н., Пих З.Г., Самарик В.Я. Модифицирование смолы ЭД-20 этилакриловой кислотой // Пластические массы. 1989. N 1. -С. 42-44.
35. Шерedyкo А.А., Пих З.Г., Мокрый Е.М. Вивчення взаємодії олефінів з перекислотами // ДАН України. 1990. сер.В, N 5, -С. 46-50.
36. Пих З.Г., Космина Н.И., Самарик В.Я., Шерedyкo А.А. Каталитическое окисление ненасыщенных альдегидов пероксидом водорода // Нефтехимия. 1991. -т.31, N 3. -С. 322-328.

37. Шерedyкo A.A., Пих З.Г. Епоксидування алілпропілового ефіру перoцтовою кислотою // Вісник Львів. політехн. ін-ту, хімія технологія речовин та їх застосування. 1989. N 231. -С. 113-114.
38. Пих З.Г., Шерedyкo A.A., Мокрий Е.М., Купцевич О.Я. Окислення ненасичених альдегідів и олефінов кислородом// Деп.Укр. НИИНТИ, N 215- Ук 91, от 11.02.1991.
39. Пих З.Г., Чайківський Т.В., Самарик В.Я. Решение обратной кинетической задачи при расчете констант реакции ненасыщенных альдегидов с перкислотой // Деп.Укр. НИИНТИ, N 214 - Ук 91, от 11.02.1991.
40. Пих З.Г., Жизневский В.М., Самарик В.Я., Грималюк Б.Т. Жидкофазное и парофазное окисление ненасыщенных альдегидов. Пути образования продуктов// Деп.Укр. НИИНТИ, N 213 -Ук 91, от 11.02.1991. 24 с.
41. Пих З.Г., Самарик В.Я., Купцевич О.Я. Механізм окислення ненасичених альдегідів киснем // ДАН УССР. 1991. сер.В, N 6. -С. 121-127.
42. Пих З.Г., Самарик В.Я. Окисление ненасыщенных альдегидов перкислотами // ЖОРХ. 1993. -т.29, вып. 6. -С. 1-16.
43. Пих З.Г., Самарик В.Я., Чайківський Т.В. Кінетика каталітичного окислення ненасичених альдегідів пероксидом водню // ДАН УРСР.1991. сер.В. N 7. -С. 125-128.
44. Пих З.Г., Жизневский В.М. Об общности механизмов образования тродуктов при окислении ненасыщенных альдегидов в жидкой и паровой фазе. Тезисы Всесоюзн. конференции "Селективное окисление углеводов и ресурсосбережение углеводородного сырья", Харьков, 1991 сентябрь, с. 28.
45. Шерedyкo A.A., Пих З.Г., Мокрий Е.Н. Селективное окисление олефинсодержащих фракций пиролиза дизельного топлива. Тезисы Всесоюзн. конференции "Селективное окисление углеводов и ресурсосбережение углеводородного сырья", Харьков, 1991 сентябрь. с. 59.
46. Верезовська Н.І., Братичак М.М., Пих З.Г. Аліфатичні азодінітрильні сполуки з акрилатепоксидними групами // ДАН України. 1993. N 8. -С. 119-122.
47. Пих З.Г., Самарик В.Я. Вивчення взаємодії етилакролеїну з перкислотами в присутності фосфату та ацетату натрію. Вісник Львів. політехн. ін-ту, хімія, технологія речовин та їх застосування. 1990., N 250. 134-136.
48. Пих З.Г., Самарик В.Я., Федевич М.Д. Окислення ненасичених альдегідів перкислотами // ДАН України. 1993, N 11. -С. 144-149.
49. Рудавський Ю.К., Мокрий Е.М., Пих З.Г., Куриляк І.Й., Чип М.М. Математичні методи в хімії та хімічній технології. Львів. Світ. 1993. 208 с.

УДК 547.38:313;542.943.7;546.54-39;541.427 . Селективное окисление ненасыщенных соединений связанным кислородом. Автореф. дисс...докт. хим. наук. Пих З.Г. Львов: Государственный университет "Львовская политехника". 1994. 40 с.

Проведены систематические исследования закономерностей реакций окисления ненасыщенных альдегидов и олефинов различного строения перкислотами, пероксидом водорода и кислородом с целью создания научных основ процессов окисления ненасыщенных соединений и формулирования принципов селективного получения новых кислородсодержащих мономеров.

Установлен полный состав продуктов окисления, схемы их образования при различных методах окисления. Получены новые данные о механизме образования продуктов в изучаемых реакциях и обоснован теоретический вывод о общности и взаимосвязи механизмов окисления ненасыщенных соединений различными окислителями. В связи с образованием при окислении ряда способных к окислению побочных продуктов проблема окисления изучаемых соединений рассмотрена с позиций совместного окисления органических соединений с различной реакционной способностью.

На основании массивов данных о закономерностях окисления ненасыщенных альдегидов различного строения (с разными алкильными заместителями у двойной связи) получены и обоснованы новые данные о реакционной способности изучаемых соединений в реакциях окисления.

Изучены кинетические закономерности изучаемых реакций, получены математические модели реакций и показана их применимость для выбора оптимальных условий проведения реакций окисления и реактора для их проведения.

Получены систематические данные о зависимости селективности образования ненасыщенных кислот и эпоксидов от условий проведения реакции, на основании которых сформулированы принципы управления селективностью окислительных процессов.

Предложены принципиальные технологические схемы селективного получения ненасыщенных кислот, их сложных эфиров и эпоксидов и проведены исследования по практическому использованию ненасыщенных кислот и эпоксидов для получения новых инициаторов и композиционных материалов.

The selective oxidation of unsaturated compounds by combined oxygen. Thesis of dissert...Chem. Sci.Dr. Pikh Z.G. Lviv. State University "Lviv Polytechnica". 1994. 40 p.

Systematical investigations of oxidation reaction conformities of unsaturated aldehydes and olefines of different structure by peracids, hydrogen peroxide and oxygen have been carried out. The scientific basis of oxidation processes of unsaturated compounds have been created and principles of selective production of new oxygencontaining monomers have been formulated.

Detail composition of reaction products and schemes of their formation under different oxidation methods have been established. The new data about oxidation mechanisms have been obtained and theoretical conclusion about correlation between mechanisms of oxidation by different oxidants have been made. The new data about the reactivity of investigated compounds were obtained. Problem of unsaturated compounds oxidation has been considered as a cooxidation of organic compounds with different reactivities.

The kinetic conformities of reactions have been investigated, mathematical models of reactions obtained and possibility of their utilization to search for an optimal conditions of reaction conducting were demonstrated.

Dependency of selectivity formation of main products (unsaturated acids or epoxide) on reaction condition have been established and principles of reaction selectivity management have been formulated.

On the base of carried out investigation we proposed principles technological production schemes for unsaturated acids (and their esters) and epoxides.



Підп. до друку 4.02.94 . Формат 60x84¹/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 2,25
Умовн. фарб.-відб. 1,75 Умовн. видав. арк. 1,95
Тираж 100 прим. Зам. 223 . Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери. 12

Діляниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 266

AB 29.587

AB 29.587