

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМИЛА В ПРИСУТСТВИИ СЕЛЕНИДА МОЛИБДЕНА

Д.С. Сокоренко, С.В. Тимофеев

Шосткинский институт СумГУ

41100, г. Шостка, ул. Институтская, 6

e-mail: kaf.fznd@gmail.com

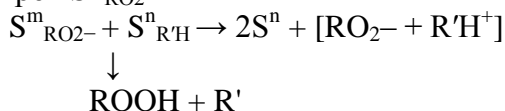
Селенид молибдена MoSe_2 , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, является смешанно-валентным соединением, содержащим атомы металла в различной степени окисления.

Эпокси́дирование циклогексена гидропероксидом кумила (ГПК) в присутствии MoSe_2 приводит к образованию оксида циклогексена и диметилфенилкарбинола (ДМФК). Причем ДМФК образуется больше, чем оксида циклогексена. Это указывает на то, что параллельно с эпокси́дированием в системе протекает гомолитический распад ГПК с образованием радикалов RO^\cdot и RO_2^\cdot . Взаимодействие радикалов RO^\cdot с циклогексеном приводит к образованию дополнительного количества ДМФК. На основании того факта, что реакция эпокси́дирования циклогексена имеет автокаталитический характер, а каталитическое превращение гидропероксидов по гетеролитическому механизму протекает с участием металла в высшей степени окисления сделан вывод, что при взаимодействии радикалов RO_2^\cdot с поверхностью катализатора происходит окисление металла до высшей степени окисления с образованием нового реакционного центра, содержащего в своем составе анион RO_2^- . Опыты с добавками гетерогенных ингибиторов радикальных реакций подтвердили данный вывод. В отсутствие свободных радикалов MoSe_2 практически не активен в реакции эпокси́дирования.

Были изучены зависимости скоростей расходования ГПК и образования продуктов реакции от концентраций циклогексена, ГПК и MoSe_2 . Обнаружено, что скорость расходования ГПК с увеличением концентрации циклогексена проходит через минимум. Это связано с тем, что олефин, адсорбируясь на поверхности катализатора, частично восстанавливает ее и образует новый реакционный центр, в состав которого входит молекула олефина

$S^m + R'H \rightarrow S^n_{R'H}$, где S^m, n – реакционные центры поверхности, содержащие атомы молибдена в степени окисления $n < 6$, $m = 6$. Стадию активации катализатора можно представить как реакцию одноэлектронного окисления радикалами RO_2^\cdot атомов молибдена, входящих в состав реакционного центра $S^n_{R'H} + \text{RO}_2^\cdot \rightarrow S^m_{\text{RO}_2} + R'H$.

Характер зависимости скорости эпоксициклирования циклогексена от количества MoSe_2 носит аномальный характер. Скорость образования оксида циклогексена сначала увеличивается с ростом количества MoSe_2 , а затем перестает зависеть. Это связано по-видимому с установлением стационарной концентрации реакционных центров $S^m_{\text{RO}_2}$



На основании наблюдаемых кинетических закономерностей предложена схема эпоксициклирования циклогексена ГПК, катализированного MoSe_2 . Анализ схемы в квазистационарном приближении по концентрациям всех промежуточных частиц показал, что переход в область независимости скорости эпоксициклирования от количества катализатора связан с изменением механизма гибели радикалов RO_2^\cdot .

Хімія: наука і практика: збірник тез доповідей XI відкритого студентського науково-практичного семінару, м. Шостка, 19 березня 2014 р. / Відп. за вип. А.Г. Басов. - Суми: СумДУ, 2014. – С. 10-11.