

УДК 547.71.07

Ю.Б. Трач, О.І. Макота, І.Ю. Пиріг
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ МЕТАЛІВ

© Трач Ю.Б., Макота О.І., Пиріг І.Ю., 2001

Досліджено залежність каталітичної активності боридів від природи металу, що входить до їх складу, в реакції епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом третбутилу. Показано, що найефективнішим в цій реакції є Mo_2B_5 .

The catalytical activity of borides dependent on nature of metal, what they included, in epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide is investigated. It was shown that Mo_2B_5 is the most effective in this reaction.

Епоксидування олефінів є однією з важливих реакцій органічного синтезу. Однак окисники, які переважно використовують для одержання епоксидів окисненням олефінів, такі, як пероксид водню чи органічні надкислоти, є потенційно вибухонебезпечними речовинами. Простішим шляхом проведення процесу епоксидування олефінів є використання алкілгідропероксидів у поєднанні з сполуками перехідних металів як каталізаторів. Серед каталізаторів такого методу одержання епоксидів зручнішими у використанні є гетерогенні каталізатори завдяки легкості їх відокремлення з реакційної суміші простим фільтруванням і можливістю регенерації, коли активність стає низькою.

В цій роботі досліджено вплив природи металу на каталітичну активність боридів: TaB_2 , TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , VB_2 , W_2B_5 і Mo_2B_5 в реакції епоксидування етилалілового ефіру етилакрилової кислоти (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) в толуолі та хлорбензолі.

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері аргону при температурі 393 К. Перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки. За початок реакції брався момент вводу каталізатора в кількості 8 г/л в реакційну суміш. В цих умовах у присутності всіх каталізаторів в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат (епоксид). Додатковими дослідженнями встановлено, що у відсутності каталізатора реакція епоксидування не проходить і ГПТБ протягом 1 год в умовах реакції практично не витрачається.

Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 450 К. Витрата газу-носія водню 1,6 л/год.

Хлорбензол, толуол марки “ч” додатково сушили та переганяли. Каталізатори – реактивні препарати марки “ч” Донецького хімічного заводу. ГПТБ одержували за методикою [1].

Результати досліджень наведено в таблиці та на рис. 1 і 2.

**Конверсія ГПТБ та селективність утворення епоксиду
(в розрахунку на прореагований ГПТБ) в реакції епоксидування
ЕАЕА гідропероксидом третбутилу у присутності боридів металів
($[EAEA]_0 = 2,2$ моль/л, $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л, $[кат] = 8$ г/л, $T = 393$ К, $t = 60$ хв)**

	TiB ₂	CrB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	HfB ₂	TaB ₂	VB ₂ (40 хв)	Mo ₂ B ₅ (20 хв) T = 363 К
Толуол								
Конверсія, %	22	29	11	11	8	18	94	45
Селективність, %	24	14	29	31	23	21	13	83
Хлорбензол								
Конверсія, %	23	37	23	19	25	22	80 T = 363 К	60
Селективність, %	30	16	39	38	34	30	15 T = 363 К	86

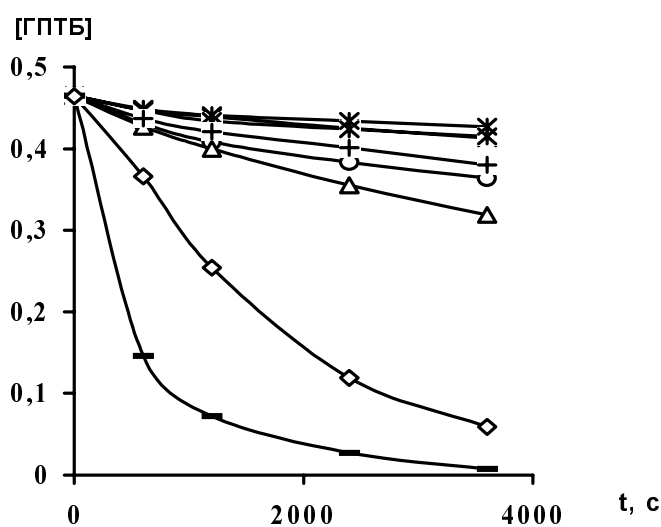


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ

під час епоксидування ЕАЕА у толуолі в присутності:

o – TiB₂; Δ – CrB₂; × – ZrB₂; * – NbB₂; — – HfB₂; + – TaB₂; — – VB₂; ◇ – Mo₂B₅
($[кат] = 8$ г/л, $[EAEA]_0 = 2,2$ моль/л, $T = 393$ К)

Серед дослідженої групи каталізаторів найвища селективність (див. таблицю) спостерігається для Mo₂B₅ як і при епоксидуванні олефінів пероксидом водню у присутні реагентів Міласа, серед яких найефективнішим виявився MoO₃ [2]. У випадку VB₂ швидкість витрати ГПТБ є високою, однак селективність утворення епоксиду є низькою. Подібні результати отримано при епоксидуванні циклогексену ГПТБ в бензолі при 363 К для ацетилацетонатів перехідних металів [3].

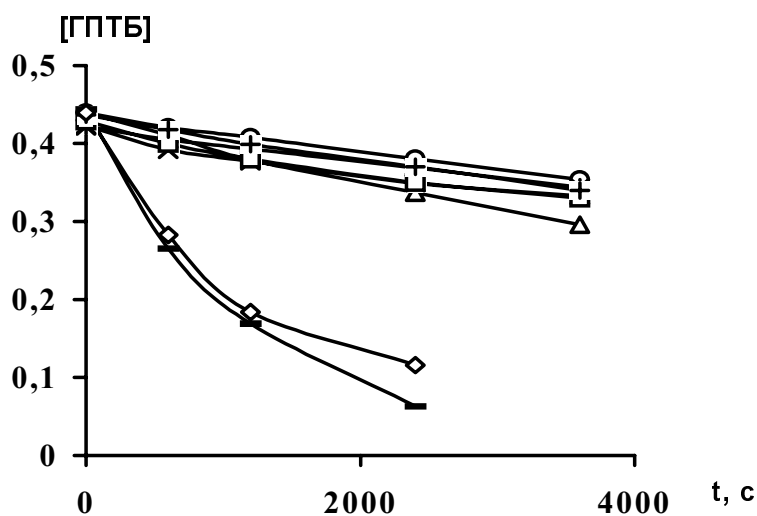


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування ЕАЕА в хлорбензолі у присутності:
 \circ – TiB_2 ; Δ – CrB_2 ; \times – ZrB_2 ; $*$ – NbB_2 ; $+$ – TaB_2 ; $-$ – VB_2 ; \diamond – Mo_2B_5
 ($[кат] = 8$ з/л, $[EAЕА]_0 = 2,2$ моль/л, $T = 393$ К)

При епоксидуванні ЕАЕА бориди: TaB_2 , TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , ZrB_2 проявляють приблизно однакову і низьку конверсію витрати ГПТБ і низьку селективність утворення епоксиду, що узгоджується з даними для епоксидування октену-1 ГПТБ при 383 К у присутності оксидів таких же перехідних металів [2]. Із одержаних даних можна зробити висновок, що домінуючий вплив на одержання епоксиду має саме природа перехідного металу, який входить до складу каталізатора.

Реакцію епоксидування ЕАЕА проводили у двох розчинниках: толуолі і хлорбензолі (ХБ). Закономірності зміни залежності каталітичної активності каталізатора від природи металу ідентичні в обох розчинниках. При епоксидуванні ЕАЕА у присутності всіх каталізаторів витрата ГПТБ та нагромадження епоксиду краще відбувається у ХБ. Подібні результати були одержані і при епоксидуванні циклогексену при 353 К у присутності $Mo(CO)_6$ як каталізатора [4].

Отже, з одержаних даних видно, що найефективнішим серед досліджених боридів у реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ є Mo_2B_5 . У присутності VB_2 спостерігається висока конверсія витрати ГПТБ, але селективність утворення епоксиду є малою. У присутності інших боридів спостерігаються низькі значення як конверсії ГПТБ, так і селективності утворення епоксиду.

1. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208. 2. Sheldon R.A. *Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalysed epoxidation with hydroperoxides* // *J. of Molecular Catalysis.* – 1980. – Vol. 7. – P. 107–126. 3. Sheldon R.A. *Metal-catalysed epoxidation of olefins with hydroperoxides* // *Aspects of homogeneous catalysis.* – 1981. – Vol. 7. – P. 4–64. 4. Sheldon R.A. *Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides I. Kinetic and product studies* // *Recueil.* – 1973. – Vol. 92. – № 2. – P. 253–266.