

УДК 547.71.07

Л.В. Пікулік, Ю.Б. Трач, І.Ю. Пиріг
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 ТРЕТБУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ У ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ МОЛІБДЕНУ

© Пікулік Л.В., Трач Ю.Б., Пиріг І.Ю., 2002

Досліджено реакцію епоксидування октену-1 третбутилгідропероксидом у присутності каталізаторів – боридів молібдену. Показано, що Mo_2B_5 є найактивнішим у цій реакції.

The epoxidation of octene-1 with tert-butyl hydroperoxide in presence of catalists molibdenum borides is studied. It was shown that Mo_2B_5 is the most effective in this reaction.

Епоксидування олефінів органічними гідропероксидами – перспективний метод одержання епоксидів, а також інших кисневмісних сполук [1]. Одержані епоксиди містять у молекулі епоксидний цикл, що зумовлює їх високу реакційну здатність. На основі цих епоксидів одержують цінні органічні сполуки, композиційні матеріали.

Гідропероксидне епоксидування перебігає ефективно лише у присутності каталізаторів як гомогенних, так і гетерогенних, перспективнішими у використанні є гетерогенні каталізатори, під час застосування яких полегшується відділення каталізатора від продуктів реакції і є можливість багаторазового його використання.

Дослідження епоксидування олефінів гідропероксидами у присутності каталізаторів показало, що каталітичну активність в цьому процесі проявляють, в основному, сполуки перехідних металів IV – VI груп періодичної системи, які в своєму вищому ступені окислення мають низький окисний потенціал [2 – 4]. Активними гетерогенними каталізаторами цього процесу є бориди металів [5 – 7].

У роботі досліджено вплив боридів молібдену на ефективність епоксидування октену-1. Каталізатори – Mo_2B_5 , Mo_2B , MoB і MoB_2 одержували сплавленням чистої шихти компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Перевірку на чистоту і структуру одержаних каталізаторів здійснювали дифрактометричним методом.

Як епоксидуючий агент використовували третбутилгідропероксид (ТБГП). Одержували ТБГП взаємодією пероксиду водню з третбутиловим спиртом у присутності сірчаної кислоти [8]. Для проведення реакції використовували свіжоперегнаний гідропероксид, чистота якого була більше ніж 99,5 %.

Епоксидування здійснювалось в атмосфері аргону в термостатованому скляному реакторі, який обладнаний магнітною мішалкою. Як розчинник використовувався толуол. Процес проводили так: реакційну суміш, яка містила октен-1 (4 мл), толуол (5,5 мл) і ГПТБ (0,5 мл), нагрівали до 363 К. Після досягнення температури проведення процесу в реакційну суміш вводили каталізатор. Момент введення каталізатора вважався за початок реакції. З часом проходження реакції періодично відбиралися проби для аналізу на вміст продуктів реакції і гідропероксиду. У результаті перебігу реакції в реакційній суміші утворюються переважно епоксид октену і третбутанол.

Вміст ТБГП в системі визначався за допомогою йодометричного титрування. Аналіз інших компонентів суміші здійснювався за допомогою хроматографічного аналізу на хроматографі "Цвет-100" з детектором теплопровідності. Для розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезона на хроматоні N-AW. Витрата газу носія водню 1,6 л/год. Температура колонки 430 К.

На рис. 1 зображено кінетичні криві витрати ТБГП і нагромадження епоксиду в часі у присутності досліджуваних боридів молібдену в реакції гідропероксидного епоксидування октену-1.

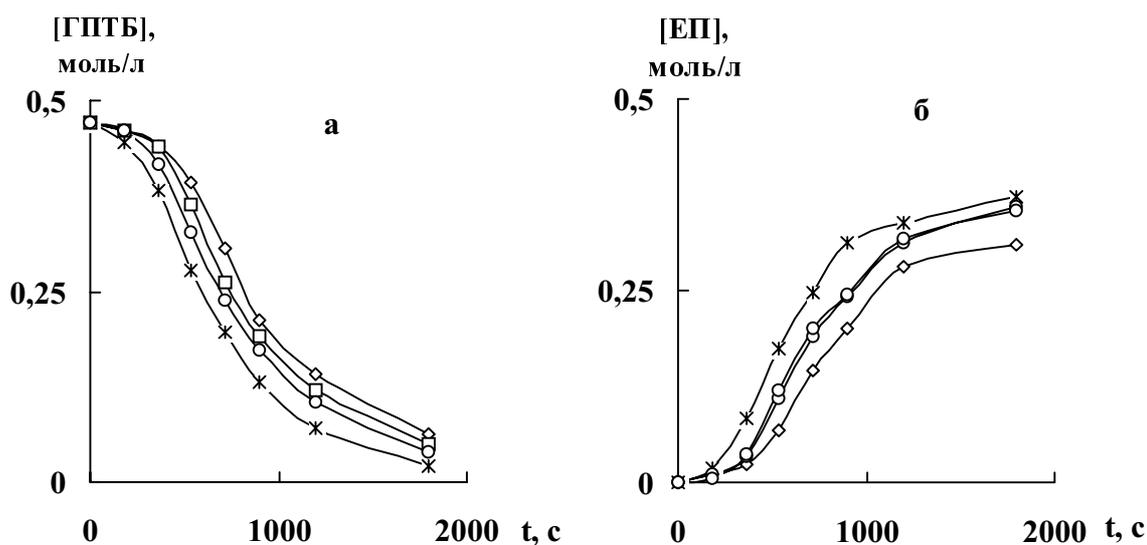


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ (а) та нагромадження епоксиду (б) під час епоксидування октену-1 в присутності боридів молібдену:

ж – Mo_2B_5 ; \circ – MoB_2 ; \square – MoB ; \diamond – Mo_2B .

($[октен-1]_o = 2,55$ моль/л, $[кат] = 1$ г/л, $T = 363$ К)

Видно (рис. 1), що кінетичні криві витрати ТБГП мають s-подібний характер. Це вказує на збільшення в початковий момент часу швидкості реакції. Даний ефект може бути зумовлений розчиненням каталізатора в реакційній суміші і активністю його гомогенної форми або модифікацією гетерогенного каталізатора з утворенням на його поверхні активних каталітичних центрів.

Відділення гетерогенної форми каталізатора від реакційних сумішей після закінчення індукційного періоду приводить до значного сповільнення процесу, що свідчить про незначну, порівняно з гетерогенною, активність гомогенних форм цих каталізаторів. Отже, збільшення швидкості реакції епоксидування у початковий момент часу пов'язано з модифікацією поверхні каталізатора. Максимальна швидкість реакції у присутності досліджуваних каталізаторів є практично однакова, що, мабуть, свідчить про однаковий склад активної форми каталізатора.

Після закінчення етапу модифікації поверхні каталізатора зміна швидкості витрати ТБГП описується рівнянням першого порядку за гідропероксидом на що вказують лінійні залежності в координатах $\ln[ТБГП] - t$ (рис. 2). З рис. 2 видно також, що тангенси кутів нахилу прямих закономірно змінюються зі зміною мольного співвідношення молібден:бор в каталізаторі. Найбільша величина константи відповідає Mo_2B_5 ($20,9 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$), а найменша – Mo_2B ($14,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). В такому ж порядку змінюється селективність нагромадження епоксиду

(в розрахунку на прореагований гідропероксид), яка становить для Mo_2V_5 – 94 %, MoV_2 – 89 %, MoV – 86 %, Mo_2V – 84 %.

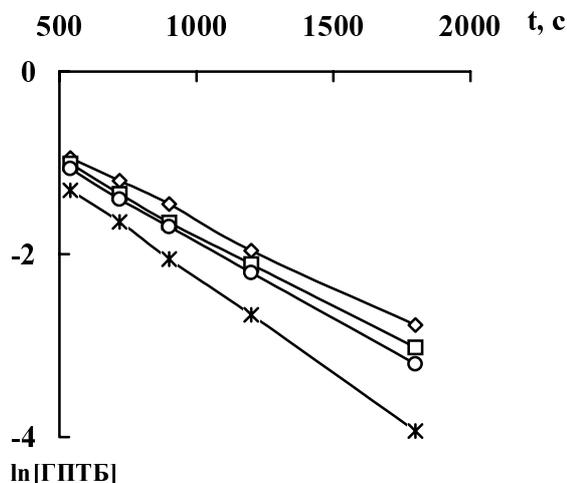


Рис. 2. Логарифмічна залежність витрати ГПТБ під час епоксидування октену-1 у присутності боридів молибдену:
 ж – Mo_2V_5 ; о – MoV_2 ; □ – MoV ; ◇ – Mo_2V .
 ($[\text{октен-1}]_0 = 2,55$ моль/л, $[\text{кат}] = 1$ г/л, $T = 363$ К)

Отже, одержані дані показують, що на початку реакції на поверхні каталізатора відбувається модифікація поверхні під час якої утворюються активні центри, на яких і перебігає реакція епоксидування. Порівнюючи кінетику накопичення епоксиду, можна відмітити, що хімізм дії досліджених каталізаторів однаковий, оскільки кінетичні криві витрати і накопичення мають подібний характер. Відмінність полягає лише у швидкості утворення на поверхні каталітично активних центрів. Слід також відмітити, що індукційний період залежить від мольного співвідношення Мо і В в каталізаторі і зростає із зменшенням мольної частки В в каталізаторі. Найменший індукційний період і, відповідно, найбільша швидкість модифікації поверхні спостерігається при використанні каталізатора Mo_2V_5 . Найбільший індукційний період і найменша швидкість активації поверхні відповідає каталізатору Mo_2V .

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № Ф 7/367-2001).

1. Толстиков Г.А. Реакции гидропероксидного окисления. – М.: Наука, 1976. 2. Sheidon R.A. Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalyzed epoxidations with hydroperoxides // J. Mol. Catal. – 1980. – № 7. P. 107 – 126. 3. Jorgensen K.A. Transition metal-catalyzed epoxidations // Chemical reviews. – 1989. – Vol. 89. – № 63. P. 431 – 458. 4. Sheng M.N., Zajacek J.G. Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals. III Epoxidation of dienes and olefins with functional groups // J. Org. Chem. – 1970. – Vol. 35. – № 6. – P. 1839 – 1843. 5. Пат. США 4059599. Boride catalyst for epoxidizing olefinic compounds / Gipson R. M/ РЖ Хім. 1978. 14Н245П. 6. Пат. США 4065476. Boride catalyst for epoxidizing olefinic compounds / Gipson R. M/ РЖ Хім. 1978. 17Н195П. 7. Пат. США 4203910. Gipson R. M. Boride catalyst for epoxidizing olefinic compounds. – Онубл. 1980. 8. N.A.Milas, D.M.Surgenor. Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205 – 208.