

Різко відрізняється за активністю в порівнянні з іншими катализаторами  $VB_2$ . За час реакції в його присутності конверсія перетворення ГПТБ досягає більше 90 %, коли для інших катализаторів вона є в межах 40 %. Однак ГПТБ в присутності цього катализатора витрачається переважно непродуктивно, оскільки селективність утворення епоксиду в його присутності є, залежно від температури, в межах 12...18 %.

Зміна селективності процесу утворення епоксиду суттєво залежить від періоду, в якому знаходяться d-елементи. Для d-елементів четвертого періоду спостерігається закономірне зниження селективності з ростом нуклонного числа елемента у ряду  $Ti > V > Cr$  як при вищих, так і при нижчих температурах, при цьому із підвищенням температури для цих сполук селективність зменшується, що свідчить про більше значення енергії активації процесу непродуктивного розкладу ГПТБ, ніж енергії активації процесу епоксидування.

Для боридів d-елементів п'ятого та шостого періоду зауважили протилежне явище, а саме, селективність утворення епоксиду із зростанням нуклонного числа елемента збільшується. Так, у присутності боридів Zr і Hf селективність утворення епоксиду менша, ніж у присутності боридів Nb і Ta. Селективність цього процесу із збільшенням температури зростає, що свідчить про вище значення енергії активації реакції утворення епоксиду, ніж реакції непродуктивної витрати ГПТБ. Базуючись на одержаних даних слід очікувати, що бориди Mo і W повинні бути ще ефективнішими, але дослідження цього процесу у їх присутності буде предметом окремої роботи.

На підставі одержаних результатів можна вважати, що ефективними в реакції епоксидування будуть катализатори на основі d-елементів п'ятого та шостого періодів. Ефективність катализаторів на основі d-елементів четвертого періоду є невисокою.

1. *Jorgensen K.A. Transition metal-catalyzed epoxidations // Chemical reviews. 1989. Vol.89. № 63. P.43.* 2. *Пат. 4038290 США. Boride catalyst for epoxidizing olefinic compounds / R.M.Gipson. 1977.* 3. *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.*

УДК 547.71.07

Макота О.І., Трач Ю.Б., Пиріг І.Ю.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ЗХ

## ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТБУТИЛУ У ПРИСУТНОСТІ ФОСФІДІВ D-ЕЛЕМЕНТІВ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., Пиріг І.Ю., 2000

**Досліджено залежність каталітичної активності фосфідів d-елементів в реакції епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом третбутилу від їх складу.**

**The catalytical activity of phosphides of d-elements dependent on their composition in epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide is investigated.**

В останні роки багато уваги приділяється дослідженню процесів епоксидування ненасичених сполук [1-3]. Це галузь перспективних досліджень, оскільки епоксиди, які одержують у цьому процесі, широко використовуються в промисловості.

Результатом багаторічних досліджень були методи синтезу, які базувалися на окисненні відповідних ненасичених сполук. Одним з методів синтезу епоксидів є епоксидування ненасичених сполук гідропероксидами в рідкій фазі у присутності гомогенних, гетерогенних та гетерогенізованих каталізаторів [4, 5]. Встановлено, що при епоксидуванні електронодефіцитних ненасичених сполук, зокрема етилалілетилакрилату (ЕАЕА), розчинні в реакційному середовищі каталізatori проявляють низьку активність, тоді як активність гетерогенних каталізаторів значно вища [6].

В [7] було проведено окислення октену-1 молекулярним киснем в присутності фосфідів молібдену і встановлено, що вони є активними каталізаторами в цій реакції. Найвищу активність серед досліджених сполук проявляють  $\text{Mo}_3\text{P}$  і  $\text{Mo}_2\text{P}$ .

Метою даної роботи було дослідити сплави d-елементів IV-VII груп з фосфором, а саме:  $\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}$ ,  $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$ ,  $\text{HfMoP}$ ,  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}$ , в реакції епоксидування ЕАЕА гідропероксидом третбутилу (ГПТБ).

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі при температурах 368 і 393 К без розчинника. За початок реакції брався момент вводу каталізатора в кількості 2 г/л в суміш ЕАЕА та ГПТБ. В цих умовах в присутності всіх каталізаторів в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат. Додатковими дослідженнями встановлено, що за відсутності каталізатора реакція епоксидування не проходить і ГПТБ протягом 1 години в умовах реакції практично не витрачається.

ГПТБ одержували за методикою [8]. ЕАЕА синтезували за реакцією Тищенко з  $\alpha$ -етилакролеїну в присутності ізопропілату алюмінію як каталізатора.

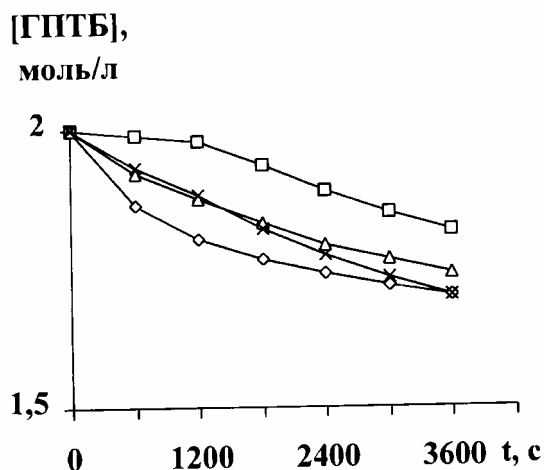
Каталізatori готували шляхом сплавлення шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Для експериментів використовували каталізatori однакового гранулометричного складу. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку довжиною 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. Як мітку використовували декан.

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

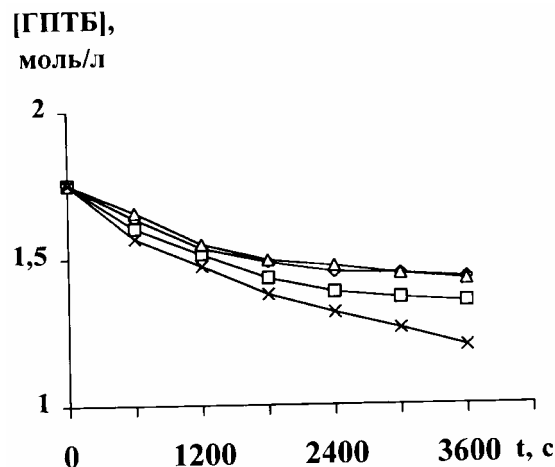
### Конверсія та селективність реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ.

[ЕАЕА]=4 моль/л, [ГПТБ]=2 моль/л, [Kat]=2 г/л, t=60 хв

Kat	T = 393 K		T = 368 K	
	K, %	C, %	K, %	C, %
$\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}$	23	19	12	5
$\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}$	22	21	10	6
$\text{HfMoP}$	18	29	9	13
$\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$	33	43	14	31



**Рис.1.** Кінетичні криві витрати ГПТБ у реакції епоксидування в присутності:  
 $\text{HfMoP}(\diamond)$ ,  $\text{Zr}_{25}\text{MoP}_{33}(\square)$ ,  $\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}(\Delta)$ ,  
 $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}(\times)$  ( $T=368\text{ K}$  [ЕАЕА]=4 моль/л,  
 $[\text{kat}]=2\text{ г/л}$ ).



**Рис.2.** Кінетичні криві витрати ГПТБ в реакції епоксидування в присутності:  
 $\text{HfMoP}(\diamond)$ ,  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}(\square)$ ,  $\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}(\Delta)$ ,  
 $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}(\times)$  ( $T=393\text{ K}$ , [ЕАЕА]=4 моль/л,  
 $[\text{kat}]=2\text{ г/л}$ ).

Як видно з рисунків та таблиці, характер витрати ГПТБ в присутності каталізаторів є різний, а швидкість витрати ГПТБ зростає в ряду:  $\text{HfMoP} < \text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40} < \text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33} < \text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$ .

За зростанням селективності дані каталізатори можна розмістити так:  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33} < \text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40} < \text{HfMoP} < \text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$ . Отже, найктивнішим в цій реакції є  $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$ . Селективність процесу епоксидування в присутності досліджених каталізаторів зростає також із підвищенням температури, що свідчить про вищу енергію активації цього процесу у порівнянні з процесом непродуктивної витрати ГПТБ.

З рис.1 видно, що у присутності  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}$  спостерігається індукційний ефект, що може бути викликано активацією поверхні каталізатора або частковою його розчинністю в реакційній суміші. В випадку інших каталізаторів явний індукційний ефект не спостерігається, що може бути пов'язане з тим, що попередні процеси, характерні для цирконію для інших каталізаторів або відсутні, або протікають значно швидше.

При порівнянні активності каталізаторів  $\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}$  і  $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$  видно, що заміна молібдену на вольфрам в каталізаторі приводить як до зменшення активності процесу так і до зменшення селективності процесу. При порівнянні каталізаторів  $\text{HfMoP}$  і  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}$  можна сказати, що при заміні молібдену на елементи однієї підгрупи, але різних періодів, а саме на цирконій і гафній, селективність епоксидування зростає, а активність спадає, що вказує на зменшення частки вкладу непродуктивного розкладу ГПТБ.

Тобто дослідження каталітичної активності фосфідів d-елементів:  $\text{HfMoP}$ ,  $\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{42}\text{P}_{33}$ ,  $\text{W}_{30}\text{Mn}_{30}\text{P}_{40}$ ,  $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$  в реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ показало, що найвищу каталітичну активність проявляє  $\text{Mo}_{50}\text{Mn}_{16}\text{P}_{34}$ .

1. Jorgensen K.A. *Transition metal-catalyzed epoxidations* // *Chemical reviews*. 1989. Vol.89. № 63. P.43. 2. Стожкова Г.А., Нукифорова Т.В., Крюков С.И., Леонов В.Н. Эпоксидирование стирола гидропероксидом трет-бутила // *Нефтехимия*. 1996. Т.36. № 4.

C.366-370. 3. Thiel W.R. // *Metal catalyzed oxidation. Part 5. Catalytic olefin epoxidation with seven-coordinate oxobisperoxo molybdenum complexes: a mechanistic study* // *J. Mol. Cat.* 1997. Vol.117. P.449-454. 4. Yokoyama T., Nishizawa M., Nimura T., Suzuki T.M. *Catalic epoxidation of olefins with t-butyl hydroperoxide in the presence of polymer-supported vanadium (V) and molybdenum (IV) complexes* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. Vol.58. N 11. P.3271-3276. 5. Miller M.M., Sherrington D.C. // *Alkene epoxidation catalysed by Mo(VI) supported on imidazole-containing polymers. 1. Synthesis, characterisation, and activity of catalysts in epoxidation of cyclohexene* // *J. Cat.* 1995. Vol.152. P.368-376. 6. Трач Ю.Б., Черняк Б.И., Нукіпанчук М.В. *Эпокси́дирование 2-этилаллэтилакрилата гидропероксидом трет-бутила* // *Нефтехимия.* 1998. Т.38. № 4. С.307-309. 7. Пыриг И.Ю., Нукіпанчук М.В., Орицин С.В. *Жидкофазное окисление октена-1 в присутствии фосфидов молибдена* // *Вестн. Львов. политехн. ин-та.* 1982. № 163. С.19-22. 8. 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.

УДК 547.463

Федорова В.О., Бутиліна Н.О., Долинська Л.В.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ОХ

## СИНТЕЗ $\alpha$ -АМІНОВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ

© Федорова В.О., Бутиліна Н.О., Долинська Л.В., 2000

Досліджено методи одержання деяких  $\alpha$ -амінопероксидів, в яких вихідними аміновмісними є первинні аміни ароматичного ряду: анілін,  $\alpha$ -нафтиламін, 4, 4'-діамінодіфеніл. Як пероксидну складову використовували трет.-бутилпероксиметанол. Крім того, в даній статті описано метод одержання деяких пероксидів з кетазину.

The methods of formation some  $\alpha$ -amino-peroxides were investigated. Primary amines of aromatic row were used how the original amines. To wit: aniline,  $\alpha$ -naphthylamine, 4, 4'-diaminodiphenyl. t-Butyl peroxy-methanol was used how peroxidic agent. Besides in this article the method of formation some peroxides from ketazine is described.

Розробка методів синтезу пероксидів з різними функціональними групами є на сьогодні актуальною задачею [1]. Це пов'язано з тим, що такі пероксиди є не тільки ініціаторами радикальних процесів, а також сполуками, які формують полімерні структури.

Реакція між ароматичним аміном та трет.-бутилпероксиметанолом відбувається за схемою:

