

УДК 547.71.07

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

БОРИДИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛАКРИЛАТУ ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТБУТИЛУ

© Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Макота О.І., Пиріг І.Ю., 2000

Досліджено епоксидування етилалілакрилату гідропероксидом третбутилу в присутності боридів металів (MeB_2) як каталізаторів. Показано, що NbB_2 і TaB_2 є найефективнішими з дослідженої групи каталізаторів в цій реакції.

The epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide in present of borides some metale (MeB_2) is investigated. It was shown that NbB_2 and TaB_2 are the most active in this reaction.

Епоксиди, як відомо, є важливими сполуками, що широко використовуються в різних галузях техніки і промисловості. Тому дослідження процесу епоксидування ненасичених сполук має не тільки наукову цінність для виявлення механізму протікання цієї реакції, але і практичне значення для оптимізації умов одержання цільового продукту.

З цією метою досліджувались різноманітні каталізатори. Було встановлено, що Мо-вмісні каталізатори проявляють високу активність, тому їх часто використовують для епоксидування електронодефіцитних алкенів, подвійний зв'язок яких внаслідок впливу електроноакцепторних замісників має меншу реакційну здатність [1].

Однак каталітичну активність у реакції епоксидування ненасичених сполук проявляють і немолібденвмісні каталізатори. Так, було показано [2], що багато борвмісних сполук металів є ефективними каталізаторами при епоксидуванні олефінів органічними гідропероксидами до відповідних епоксидів в рідкій фазі. Встановлено, що активними в реакції епоксидування є бориди складу MeB_2 , які є нерозчинні в реакційній суміші і забезпечують високий вихід епоксиду.

В даній роботі досліджено можливість використання каталізаторів такого типу для епоксидування алілових ефірів акрилових кислот, які епоксидуються гідропероксидами порівняно важко, але їх епоксиди мають практичне значення, зокрема як розбавлювачі епоксидних смол.

Модельною системою для епоксидування вибрано етилаліловий ефір етилакрилової кислоти (ЕАЕА) як достатньо стійкий до полімеризації в умовах епоксидування.

Як каталізатори випробувано бориди d-металів, а саме: TaB_2 , VB_2 , ZrB_2 , TiB_2 , NbB_2 , YfB_2 , CrB_2 , що дає можливість прослідкувати зміну каталітичної активності як в межах електронних аналогів однієї підгрупи, наприклад: Ti , Zr , Hf ; V , Nb , Ta та Cr , Mo так і внаслідок зміни нуклонного числа елемента в періоді, наприклад Ti , V , Cr ; Zr , Nb , Mo та Hf , Ta , W . Такий вибір каталізаторів є доцільним з огляду на те, що всі ці бориди є ізоструктурні, тому зміни в активностях будуть викликані лише зміною природи металу, а не різницею у структурі використаних сполук.

Реакцію проводили без розчинника при температурах 368 і 393 К в скляному термостатованому реакторі. Момент вводу каталізатора в реакційну суміш вважався початком реакції. В присутності всіх каталізаторів в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат. Встановлено також, що за відсутності каталізатора в умовах реакції епоксидування не проходить і ГПТБ практично не витрачається.

Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії на колонці 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.

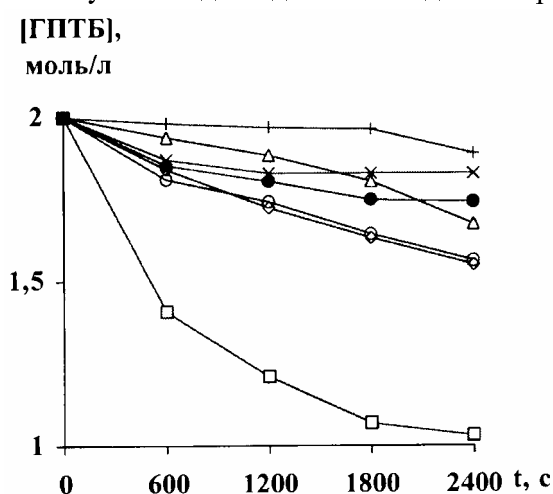


Рис.1. Кінетичні криві витрати ГПТБ в реакції епоксидування ЕАЕА в присутності: TaB₂(◇), VB₂(□), ZrB₂(Δ), TiB₂(x), NbB₂(O), HfB₂(●), CrB₂(+) (T=368 K, [TFTF]=4 моль/л, [kat]=2 г/л).

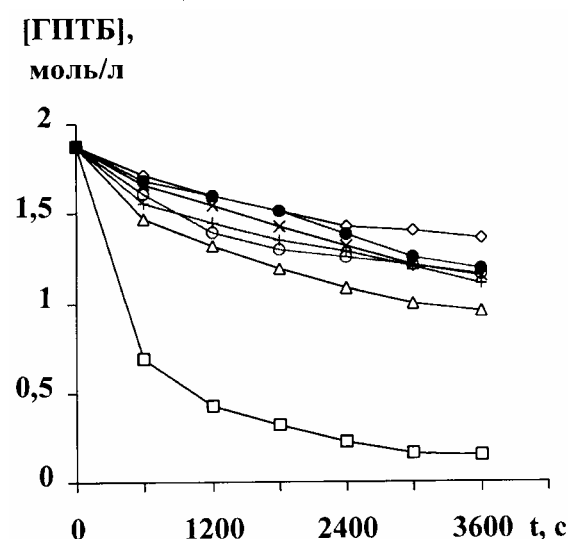


Рис.2. Кінетичні криві витрати ГПТБ в реакції епоксидування ЕАЕА в присутності: TaB₂(◇), VB₂(□), ZrB₂(Δ), TiB₂(x), NbB₂(O), HfB₂(●), CrB₂(+) (T=393 K, [TFTF]=4 моль/л, [kat]=2 г/л).

Конверсія та селективність реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ в присутності MeB₂. [ЕАЕА] = 4 моль/л, [ГПТБ] = 2 моль/л, [Kat] = 2 г/л

T=368 K, t=40 хв						T=393 K, t=60 хв					
К, %			С, %			К, %			С, %		
Ti	V	Cr	Ti	V	Cr	Ti	V	Cr	Ti	V	Cr
4	48	9	68	18	21	40	92	37	18	12	7
Zr	Nb	Mo	Zr	Nb	Mo	Zr	Nb	Mo	Zr	Nb	Mo
17	27		3	30		47	42		18	59	
Hf	Ta	W	Hf	Ta	W	Hf	Ta	W	Hf	Ta	W
8	15		8	20		36	22		12	40	

Як видно з рисунків, при нижчих температурах бориди d-елементів V групи мають вищу активність у реакції витрати ГПТБ, ніж бориди d-елементів IV групи. З підвищенням температури ця різниця в активності нівелюється і при 393 К вони за активністю уже є близькими, що очевидно пов'язано з більшою ефективною енергією активації реакції витрати ГПТБ у присутності боридів d-елементів IV групи, про що також свідчать дані про конверсію ГПТБ при різних температурах.

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

Маkota О.І., Трач Ю.Б., Пиріг І.Ю.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ЗХ

ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТБУТИЛУ У ПРИСУТНОСТІ ФОСФІДІВ D-ЕЛЕМЕНТІВ

© Маkota 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.