

## АКТИВНІСТЬ $\text{MeSi}_2$ У РЕАКЦІЇ ГІДРОПЕРОКСИДНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1

© Макота О.І., Трач Ю.Б., 2008

Досліджено каталітичну активність силіцидів металів у реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу. Показано, що  $\text{MoSi}_2$  є найефективнішим каталізатором епоксидування.

The catalytic activity of metal silicides in epoxidation reaction of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide was investigated. It was shown that  $\text{MoSi}_2$  is the most effective catalyst of epoxidation process.

**Постановка проблеми.** Епоксиди широко використовуються у лабораторному і промисловому синтезі для одержання різноманітних цінних кисневмісних продуктів, епоксидних смол, клеїв, поверхнево-активних речовин тощо. Тому проблема оптимізації одержання епоксидів з метою одержання цільового продукту з максимальним виходом є актуальною і привертає увагу багатьох дослідників.

**Аналіз останніх досліджень.** Огляд літературних джерел свідчить, що одним з ефективних методів одержання епоксидів є реакція епоксидування сполук, що містять подвійний зв'язок, гідропероксидами у присутності каталізаторів. На особливу увагу серед сполук перехідних металів, які використовуються як каталізатори в реакції гідропероксидного епоксидування олефінів, заслуговують гетерогенні каталізатори, які можна вважати найперспективнішими завдяки їхній технологічності у використанні [1–6]. При використанні гетерогенних каталізаторів спрощується відділення каталізатора від реакційної суміші, що дає змогу виключити вплив каталізатора на розділення продуктів. Крім цього, гетерогенні каталізатори можна використовувати багаторазово.

**Мета.** Дослідження ефективності силіцидів перехідних металів IV–VI періодів Періодичної системи складу:  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ , як гетерогенних каталізаторів, у реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу.

Октен-1 і хлорбензол реактивні препарати марки “ч”, які додатково сушили і переганяли. Каталізатори –  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  – реактивні препарати марки “ч”.

Дослідження епоксидування здійснювали у термостатованому скляному реакторі в атмосфері аргону. Момент введення каталізатора в реакційну суміш, яку попередньо нагрівали до температури ведення процесу, вважався початком реакції. Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу. 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 430 К, витрата газу-носія водню 3,6 л/год.

Результати дослідження реакції гідропероксидного епоксидування октену-1 у присутності силіцидів металів та при веденні процесу без каталізатора (без кат.) наведено на рис. 1–3.

Як видно з рис. 1, витрата ГПТБ у некаталізованому процесі незначна. У присутності силіцидів швидкість витрати гідропероксида зростає, порівняно з процесом без каталізатора, що

вказує на їхню каталітичну активність під час епоксидування. Активність силіцидів у реакції епоксидування є різною і визначається природою металу у силіциді. Найвища швидкість витрати ГПТБ спостерігається у присутності  $\text{MoSi}_2$ , а найнижча – у присутності  $\text{TaSi}_2$ . За зростанням каталітичної активності у процесі витрати ГПТБ під час перебігу реакції гідрпероксидного епоксидування досліджені силіциди можна розмістити в ряд:

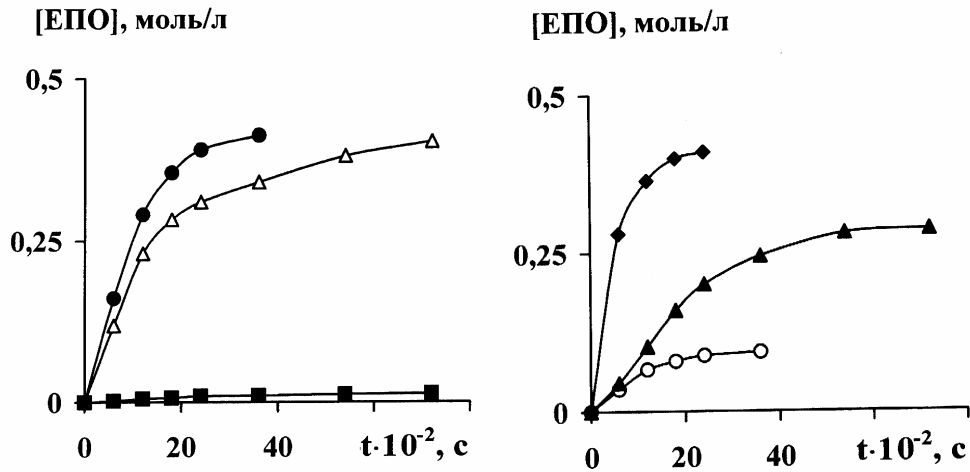
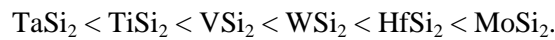


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування октену-1 у присутності:  $\text{MoSi}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{WSi}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TaSi}_2$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{VSi}_2$  ( $\circ$ ),  $\text{HfSi}_2$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{TiSi}_2$  ( $\blacktriangle$ ) та без каталізатора ( $\times$ ).  
 $[\text{кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $[\text{OK}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 393 \text{ K}$  (у присутності  $\text{MoSi}_2 - T = 363 \text{ K}$ )

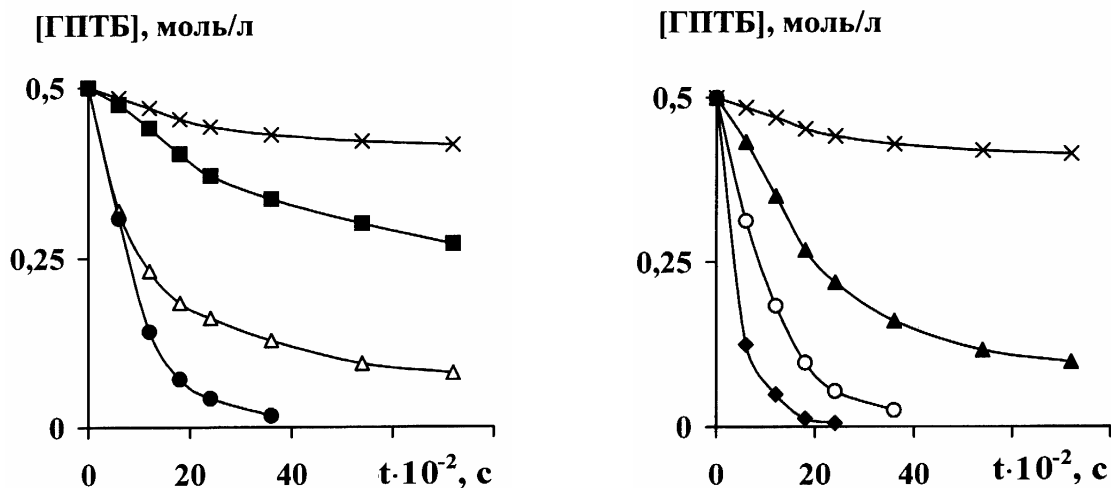


Рис. 2. Кінетичні криві нагромадження 1,2-епоксиоктану під час епоксидування октену-1 у присутності:  $\text{MoSi}_2$  ( $\Delta$ ),  $\text{WSi}_2$  ( $\bullet$ ),  $\text{TaSi}_2$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{VSi}_2$  ( $\circ$ ),  $\text{HfSi}_2$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{TiSi}_2$  ( $\blacktriangle$ ) та без каталізатора ( $\times$ ).  $[\text{кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $[\text{OK}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 393 \text{ K}$  (у присутності  $\text{MoSi}_2 - T = 363 \text{ K}$ )

За відсутності силіцидів в реакційній системі 1,2-епоксиоктан (ЕПО) практично не утворюється (рис. 2). У присутності силіцидів найбільша кількість епоксиду утворюється у присутності  $\text{MoSi}_2$  і  $\text{HfSi}_2$ , а найменша – у присутності силіциду танталу.

Величини конверсії ГПТБ та селективності утворення епоксиду октену залежно від природи перехідного металу, що входить до складу силіциду, наведені на рис. 3. Видно, що у разі некаталізованого епоксидування октену-1 селективність утворення епоксиду є найнижчою. Наявність у реакційній системі усіх досліджених силіцидів підвищує показники процесу. За зростанням селективності утворення епоксиду досліджені силіциди можна розмістити в ряд:

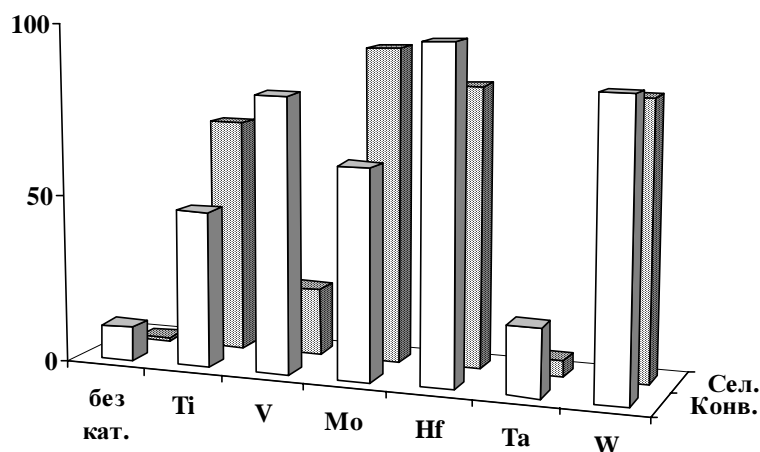
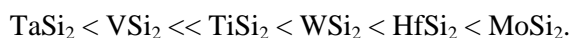


Рис. 3. Залежність конверсії ГПТБ та селективності утворення 1,2-епоксиоктану (у розрахунку на прореагований гідропероксид) від природи металу у силіциді під час епоксидування октену-1.  $[\text{кат}] = 8 \text{ г/л}$ ,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ОК}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$ ,  $T = 393 \text{ К}$ , час реакції – 30 хв (у присутності  $\text{MoSi}_2$  –  $T = 363 \text{ К}$ )

Наведені результати показують, що у присутності  $\text{TaSi}_2$  реакція проходить з найменшою витратою гідропероксиду та характеризується найнижчою кількістю утвореного 1,2-епоксиоктану. Це вказує на малу каталітичну активність та ефективність цього силіциду у реакції взаємодії гідропероксиду третбутилу з октену-1. За наявності  $\text{VSi}_2$  у реакційній системі основна частина гідропероксиду третбутилу витрачається непродуктивно, на що вказує низька селективність утворення епоксиду за високої конверсії гідропероксиду. Найбільший вихід епоксиду спостерігається у разі використання силіциду, до складу якого входить молібден.

**Висновки.** Отже, одержані результати показують, що каталітична активність і селективність силіцидів металів складу  $\text{MeSi}_2$  у реакції гідропероксидного епоксидування октену-1 визначається природою металу, що входить до складу каталізатора. Серед досліджених силіцидів  $\text{MoSi}_2$  є найефективнішим каталізатором епоксидування.

**Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України.**

1. Jorgensen K.A. Transition metal-catalyzed epoxidations // *Chem. Rev.* – 1989. – Vol. 89, № 63. – P. 431-458.
2. Sherrington D.C. Polymer-supported metal complex alkene epoxidation catalysts // *Catalysis Today.* – 2000. – Vol. 57. – P. 87–104.
3. Niederer J.P.M., Hölderich W.F. Oxidation capabilities of BEA isomorphously substituted with molybdenum, vanadium and titanium: an explorative study // *Appl. Catal. A: General* – 2002. – Vol. 229. – P. 51–60.
4. Kanai H., Ikeda Y., Imamura S. Epoxidation of allyl acetate with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  // *Appl. Catal. A: General* – 2003. – Vol. 247. – P. 185–191.
5. Heterogeneous alkene epoxidation: past, present and future / Lambert R.M., Williams F.J., Cropley R.L., Palermo A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – Vol. 228. – P. 27–33.
6. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation / Xia Q.-H., Ge H.-Q., Ye C.-P., et al. // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105, № 5. – P. 1603–1662.