

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, В. М. БЕЛОУСОВ,
А. П. ФИЛИППОВ, Л. А. ОШИН, С. Б. ГРИНЕНКО, Г. А. КОНИШЕВСКАЯ,
Г. А. ШАХОВЦЕВА, Б. Е. КРАСОТКИНА

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ТРЕТ.-БУТИЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Эпоксидование олефинов органическими гидроперекисями в присутствии каталитических количеств комплексов переходных металлов — один из наиболее перспективных методов промышленного синтеза органических оксидов разнообразного строения. Однако в литературе нет единого мнения относительно механизма действия катализаторов в реакциях этого типа (¹⁻⁸). Ранее нами сообщались некоторые результаты исследования реакции эпоксибования хлористого аллила (C_3H_5Cl) гидроперекисью трет.-бутила (ГПТБ) в присутствии соединений молибдена (⁹). Целью настоящей работы было обнаружение промежуточных продуктов превращения молибденового катализатора в указанной выше реакции, а также выяснение возможности ее проведения на привитых металлокомплексных катализаторах (¹⁰).

В работе использовались металлический молибден (порошок), содержащий 99,6% Mo, молибдат натрия марки ч.д.а., 30% водный раствор H_2O_2 марки х.ч., ГПТБ, синтезированная из H_2O_2 и трет.-бутилового спирта по (¹¹) и содержащая не менее 98% основного продукта, дважды перегнанная вода, кислоты HCl , H_2SO_4 и $HClO_4$ марки х.ч., муравьиная кислота, этиловый и трет.-бутиловый (ТБС) спирты, ч. Гомогенный катализатор готовился растворением металлического молибдена в смеси ГПТБ и этанола с добавками муравьиной кислоты (¹²).

Привитые гетерогенные катализаторы готовились посредством реакции хлоридов молибдена и титана с поверхностными гидроксильными группами силикагеля (¹³).

Реакция синтеза эпихлоргидрина, катализируемая металлокомплексными катализаторами, проводилась в запаянных стеклянных толстостенных ампулах при 80 и 90° С. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре Specord UV VIS.

На рис. 1 приведен спектр поглощения полученного нами гомогенного молибденового катализатора (спектр 4). Наблюдаемый в этом спектре максимум поглощения при $30\,000\text{ см}^{-1}$, характерен для соединений молибдена (VI) неизученного состава, образующихся в сильноокислой водной среде в присутствии H_2O_2 (¹⁴). Проведенное нами спектрофотометрическое изучение водной системы $Mo(VI) - H_2O_2$ показало, что соединение молибдена (VI), характеризующееся полосой поглощения при $30\,000\text{ см}^{-1}$ ($\epsilon=1200$), содержит в своем составе две пероксогруппы. Спектр поглощения этого соединения остается неизменным при замене H_2SO_4 на хлорную или HCl , а также в широком интервале концентрации этих кислот (рис. 1, 1). Очевидно, что анион кислоты не входит во внутреннюю координационную сферу дипероксомолибдата. Нами также установлено, что при концентрациях $HCl > 6\text{ M}$ дипероксомолибдат даже при избытке H_2O_2 частично переходит в монопероксомолибдат, причем одна пероксогруппа замещается на два хлорид-иона, что свидетельствует о бидентатной координации перекисного аниона O_2^{2-} . Эти выводы следуют из полученной спектрофотометрическим методом константы равновесия перехода монопер-

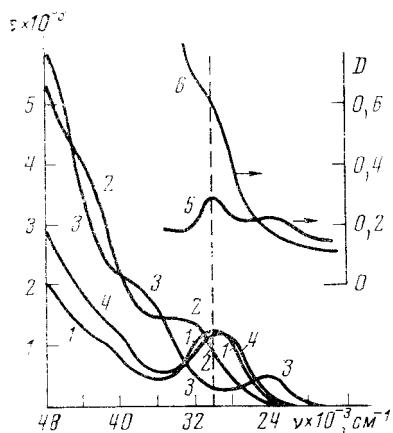


Рис. 1

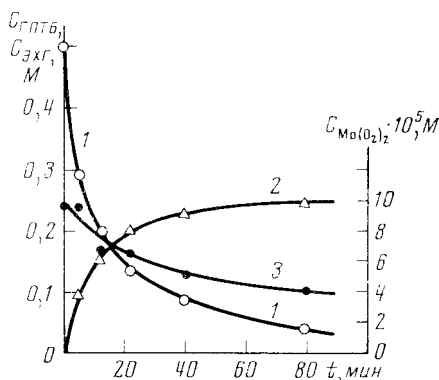
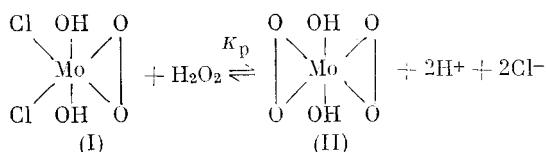


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения пероксокомплексов Mo(VI) и молибденового катализатора. 1 — дипероксомолибденовая кислота, $C_{Mo}=0,01$ г-ат/л, $C_{H_2O_2}=0,18$ M, в растворе 0,1–6 M H_2SO_4 , или 0,1–6 M HCl , или 0,1–8 M $HClO_4$; 2 — дипероксомолибдат монопротошированный, $C_{Mo}=0,1$ г-ат/л, $C_{H_2O_2}=0,18$ M, pH 6,7; 3 — монопероксодихлоромолибден(IV), $C_{Mo}=0,01$ г-ат/л, $C_{H_2O_2}=0,03$ M, $C_{HCl}=10,5$ M; 4 — гомогенный молибденовый катализатор, $C_{Mo}=0,02$ г-ат/л, растворитель — ГПТБ:этанол=2:3; 5 и 6 — молибденовый катализатор в реакционной смеси: $C_{Mo}=9,6 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л, $C_{ГПТБ}=0,5$ M, растворитель — хлористый аллил, $t=90^\circ C$, $l=1$ см. До нагревания (5), после 5 мин. нагревания (6)

Рис. 2. Изменение концентрации ГПТБ (1), ЭХГ (2) и дипероксомолибденовой кислоты (3) в процессе эпексидирования хлористого аллила. Условия те же, что на рис. 1 (5 и 6)

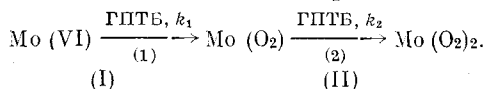
роксомолибдата (I) в дипероксомолибдат (II) при изменении концентрации HCl от 11,5 до 6 M: $K_p = [II] (a_{HCl})^4 / [I] [H_2O_2] = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^8 M^3$. Расчет производился на том основании, что изменение концентрации HCl в указанном интервале (при $C_{H_2O_2}: C_{Mo(VI)} > 2$) приводит к изменениям в спектре Mo(VI) с изобестической точкой и, следовательно, к смещению равновесия только между двумя формами частиц Mo(VI) такого вида:



По нашим данным, при $C_{HCl} < 6$ M, а также в среде других кислот при концентрации их от 0,1 M и выше и при $C_{H_2O_2}: C_{Mo(VI)} < 2$ в растворе образуются комплексы с одной пероксогруппой и переменным составом остальной части координационной сферы молибдена (VI). В спектре поглощения монопероксомолибдата всегда наблюдается полоса, положение которой в зависимости от ионного состава раствора меняется от 24 000 до 30 000 cm^{-1} , а молярный коэффициент погашения — от 350 до 500 (см. рис. 1, 3).

Проведенное нами спектрофотометрическое исследование реакции между Mo(VI) и ГПТБ в кислых водных растворах показало, что в результате реакции образуются пероксокомплексы молибдена (VI), тождественные образующимся в тех же условиях при реакции Mo(VI) с H_2O_2 . Однако в отличие от последней, реакция Mo(VI) с ГПТБ в водной кислой среде протекает с измеримой скоростью. При этом изменения в спектре Mo(VI) во времени в точности повторяют изменения в спектрах серии растворов с постоянной концентрацией Mo(VI) и возрастающей концентрацией H_2O_2 . Спектрофотометрическое изучение кинетики реакции Mo(VI) с ГПТБ показало, что она протекает в соответствии с схемой

реакции, включающей две консекитивные реакции второго порядка:



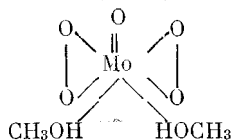
В среде 6 *M* H₂SO₄ при температуре 22±0,5° С рассчитанные нами константы скорости стадий (1) и (2) оказались равными:

$$k_1 = (8,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} \cdot M^{-1}; \quad k_2 = (4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} \cdot M^{-1}.$$

Приведенные константы скорости справедливы только для указанной кислотности среды. При уменьшении кислотности реакции (1) и (2) замедляются.

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие молибдена металлического или Mo(VI) с ГПТБ при избытке последней в присутствии кислоты может приводить к количественному образованию дипероксомолибденовой кислоты. На промежуточных стадиях этих реакций возможно накопление монопероксокомплексов молибдена (VI), включающих в свой состав, кроме пероксолиганда, другие лиганды, имеющиеся в растворе.

В подтверждение вывода о том, что в процессе приготовления гомогенного катализатора из Мо и ГПТБ образуется динпероксокомплекс молибдена (VI), нами из раствора гомогенного катализатора был выделен твердый продукт. Вещество осаждалось введением большого избытка хлористого алюминия или выпариванием под вакуумом. Независимо от способа осаждения после перекристаллизации из метанола получили один и тот же мелкокристаллический продукт с элементным составом Мо 40—42%, С 12—14%, Н 3%, О 41—45%. Иодометрически найдено, что в нем на один атом молибдена приходится два активных кислорода. Указанный состав исключает возможность присутствия в комплексе молекул ГПТБ, так как в противном случае содержание углерода в продукте было бы намного выше. Можно предположить, что выделенный нами продукт имеет строение, аналогичное динпероксомолибдатам, описанным в литературе (⁶⁻⁸):



Элементный состав этого соединения (Мо 40%, С 10% Н 3,3%, О 46,6%) близок к приведенным выше данным анализа.

Выделенный нами твердый продукт, будучи растворен в реакционной смеси (80—95% $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, 5—20% ГПТБ и 10^{-2} — $10^{-3}\%$ катализатора) обладает такой же каталитической активностью (отнесенной к 1 г-ат Мо), что и гомогенный катализатор, из которого был выделен этот продукт.

Нами также обнаружено наличие дипероксикомплекса молибдена (VI) непосредственно в реакционной смеси в процессе эпоксицирования хлористого аллила. В спектре поглощения смеси всегда наблюдается характерная для дипероксомолибденовой кислоты полоса при $30\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 5 и 6). Зная молярный коэффициент погашения этой полосы ($\epsilon = 1200$), можно определить концентрацию дипероксикомплекса в реакционной смеси. Из рис. 2 видно, что в процессе каталитической реакции концентрация дипероксомолибдата падает симбатно расходу ГПТБ и накоплению эпихлоргидрина. Это дает нам основание полагать, что дипероксомолибдат и образующийся на промежуточной стадии монопероксомолибдат принимают непосредственное участие в катализе.

Для выяснения принципиальной возможности проведения реакции эпоксидирования на привитых металлокомплексных катализаторах нами было проведено сравнительное исследование каталитической активности гомогенного молибденового катализатора и некоторых привитых гетерогенных катализаторов, приготовленных по указанным в начале статьи мето-

Таблица 1

Эпоксидирование хлористого аллила гидроперекисью трет.-бутила на металлокомплексных катализаторах. $t=90^{\circ}\text{C}$, продолжительность реакции — 60 мин., за исключением реакции с титановым катализатором, где время реакции было 360 мин.

№ опыта	Катализатор	n^*	СГПТБ, вес. %	Конверсия ГПТБ, % от $\text{C}^0_{\text{ГПТБ}}$	Селективность выхода ЭХГ, % от израсход. ГПТБ
1	Гомогенный Мо — кат. $\text{C}_{\text{Mo}}=0,001 \text{ г-ат/л}$	1	4,07	88,2	57,6
2	Мо— SiO_2	1	3,19	69,4	51,5
3	То же	2	3,19	56,3	39,5
4	» »	3	3,46	30,7	—
5	» »	4	3,46	24,9	23,3
6	» »	5	3,46	10,4	44,4
7	Раствор после опыта № 2	1	4,91	54,4	53,8
8	Ti— SiO_2	1	1,80	47	8,1
9	То же	2	2,07	45	10,3
10	Раствор после опыта № 8	1	3,95	12	0

* n — число проведенных реакционных циклов на одном и том же образце катализатора.

дикам. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что активность привитого молибденового катализатора падает при каждой последующей загрузке его в новую реакционную смесь (опыты № 2—6). В то же время прореагировавший раствор приобретает окраску и проявляет каталитическую активность: если к нему (после отделения гетерогенного катализатора) добавить новую порцию ГПТБ, можно провести реакцию повторно (опыт № 7). Следовательно, каталитическая активность привитого молибденового катализатора обусловлена в основном его переходом в гомогенную фазу.

Привитой титановый катализатор обладает меньшей активностью, чем молибденовый катализатор, однако оказывается более устойчивым. В течение 12 час. работы привитого титанового катализатора не происходит заметного изменения его активности, а прореагировавший раствор не обладает каталитической активностью (опыты № 8—10). Прочность титанового привитого катализатора может быть обусловлена близостью параметров тетраэдров SiO_4 и TiO_4 , являющихся элементами структуры силикагеля и окиси титана.

Разрушение привитого молибденового катализатора и высокая каталитическая активность гомогенного молибденового катализатора объясняются образованием растворимого дипероксокомплекса Mo(VI) , константа устойчивости которого, по-видимому, выше константы устойчивости комплекса Mo(VI) с поверхностными группами силикагеля.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук СССР
Киев

Поступило
19 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Sheldon, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 92, 253 (1973). ² R. A. Sheldon, ibid., v. 92, 367 (1973). ³ R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, J. Catal., v. 31, 427 (1973). ⁴ R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn et al., J. Catal., v. 31, 458 (1973). ⁵ В. Н. Сапунов, П. Маргитфальви, Н. Н. Лебедев, Кипетика и катализ, т. 15, 1178 (1974). ⁶ H. Mismoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. chim. France, № 5, 1481 (1969). ⁷ H. Mismoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, Tetrahedron, v. 26, 37 (1970). ⁸ K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 295 (1972). ⁹ В. М. Белоусов, Л. А. Ошин и др., Сб.: Катализ и катализаторы, в. 12, Киев, «Наукова думка», 1974, стр. 80. ¹⁰ В. М. Белоусов, там же. ¹¹ N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., v. 68, 205, 643 (1941). ¹² Пат. США, 3434975, класс 252—431; Пат. США, 3453218, класс 252—431. ¹³ С. И. Кольцов, В. Б. Алесковский, ЖПХ, т. 40, 907 (1967). ¹⁴ G. Telep, D. Boltz, Anal. Chem., v. 22, 1030 (1950).