

М. О. Жукровська, З. М. Комаренська

Львівська медична академія імені Андрея Крупинського,
кафедра фармації,
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
zoryana.m.komarenska@lpnu.ua

ВПЛИВ УМОВ РЕАКЦІЇ НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТ-1-ЕНУ ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ У ПРИСУТНОСТІ МоВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.022>

Досліджено закономірності впливу умов реакції на селективність взаємодії окт-1-ену з трет-бутил гідропероксидом у присутності МоВ. Показано, що селективність утворення 1,2-епоксиоктану може змінюватися, залежно від умов реакції. За участю активованої форми каталізатора селективність суттєво зростає, проте не досягає 100 %. Встановлено оптимальні умови реакції, за яких селективність утворення 1,2-епоксиоктану перевищує 90 %.

Ключові слова: окиснення; епоксидування; селективність; конверсія; каталізатор.

Вступ

Проблема рідиннофазного окиснення алкенів у присутності каталізаторів привертає увагу дослідників уже понад півстоліття. Такий інтерес викликаний широким застосуванням продуктів окиснення – епоксидів. Зокрема, висока реакційна здатність та різноманітність властивостей епоксидів обумовили їх широке застосування у галузі органічного синтезу для одержання полімерних і композиційних матеріалів різного призначення, а також поверхнево активних речовин, поліефірів та поліуретанів, антифризів, модифікаторів і стабілізаторів синтетичних полімерів, для синтезу алілових спиртів, гліколів, бісабололу, колетолу, йодгідрину, ацеталей вуглеводів, похідних глюкофуранози [1–8]. Велика кількість епоксидів (більше, ніж 1,5 тис.) природного та синтетичного походження проявляє біологічну активність, тому їх використовують як реагенти для одержання проміжних продуктів та вихідних речовин для синтезу деяких лікарських препаратів – антибіотиків, стероїдів та їх похідних, енантімерно чистих аналогів природних сполук, протипухлинних препаратів та інших [9–16].

З огляду на значну практичну цінність епоксидних сполук, актуальною залишається проблема вибору оптимальних умов їх одержання з високою селективністю. Аналіз літературних дже-

рел показує, що найперспективнішим шляхом підвищення селективності реакцій одержання епоксидів є застосування каталітичних систем на основі солей металів змінної валентності [17–22].

На основі літературних даних [23, 24], молібденборидні каталізатори достатньо ефективні в реакціях епоксидування олефінів. При застосуванні цих каталізаторів спостерігається зростання швидкості витрати гідропероксиду в часі [24, 25]. Якщо при використанні каталізатора Mo_2B_5 таке зростання швидкості реакції в часі пов'язано з частковим розчиненням каталізатора і утворенням в реакційній суміші активної гомогенної форми каталізатора [26], тоді у випадку Mo_2B , MoB і MoB_2 – з активацією поверхні каталізатора [27–30]. Однак залишаються невивченими закономірності впливу умов реакції на селективність утворення епоксиду.

Мета статті – вивчення впливу умов реакції на селективність утворення епоксиду у процесі взаємодії окт-1-ену з трет-бутилгідропероксидом у присутності молібден бориду MoB .

Матеріали та методи досліджень

Дослідження проводили на основі процесу гідропероксидного епоксидування октену-1 в присутності MoB .

В роботі використовували: окт-1-ен – реактивний препарат марки “ч”, який перед використанням додатково ректифікували в атмосфері азоту. Чистоту окт-1-ену контролювали хроматографічно і кінетично. Гідропероксид третбутилу (ГПТБ) технічний очищали через натрієву сіль за методикою, описаною в [31] і переганяли у вакуумі. Чистоту гідропероксиду перевіряли за показником заломлення ($n_d^{20} = 1,40065$). Вміст активного кисню визначали йодометрично. Використовували свіжоперегнаний гідропероксид з чистотою не менше 99,5 %.

У ролі інертного розчинника використовували толуен. Толуен марки “хч”, сушили над металічним натрієм і переганяли з дефлегматором над натрієм в атмосфері азоту. Ступінь чистоти толуену контролювали хроматографічно.

Молібден борид MoB одержували у Львівському Національному університеті ім. Івана Франка на кафедрі аналітичної хімії сплавлянням в електродуговій печі в атмосфері аргону шихти з чистих компонентів, взятих у необхідному співвідношенні. Величина питомої поверхні MoB, визначена методом десорбції азоту дорівнює $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методики одержання та очищення інших реагентів, проведення експерименту, аналізу реакційної суміші і обробки кінетичних кривих детально описані в роботах [27–29].

Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що кінетична крива нагромадження 1,2-епоксиоктану має такий же S-подібний характер, як і кінетична крива витрати ГПТБ. Селективність утворення епоксиду, розрахована як відношення кількості епоксиду, що утворився, до кількості гідропероксиду, який витратився в даний момент часу, зростає в часі, досягаючи свого найбільшого значення для даних умов реакції в момент досягнення максимальної швидкості витрати гідропероксиду, і далі залишається практично постійною в межах $(80 - 96) \pm 0,2 \%$, залежно від умов реакції (рис. 1).

Селективність утворення епоксиду, розрахована як відношення кількості утвореного епоксиду до кількості гідропероксиду, що витратився під час реакції ($([Ep]/([ГПТБ]_0 - [ГПТБ]_t))$) теж зростає в часі і при конверсії ГПТБ $\sim 50 \%$ знаходиться в межах $\sim 90 \%$ (табл. 1).

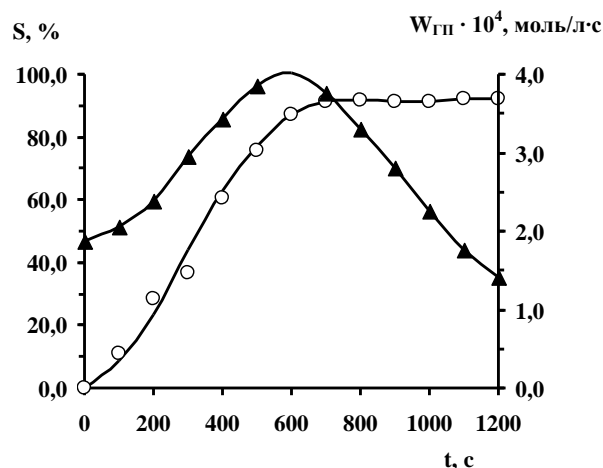


Рис. 1. Зміна швидкості витрати гідропероксиду третбутилу в присутності окт-1-ену та зміна селективності утворення 1,2-епоксиоктану в часі. $[ГПТБ]_0 = 0,53 \text{ моль/л}$, $[Ок]_0 = 2,55 \text{ моль/л}$, $[Кат]_0 = 0,23 \text{ м}^2/\text{л}$, $T = 360 \text{ К}$

Порівняно невисоке значення селективності можна пояснити витратою частини гідропероксиду на активування каталізатора на початку реакції.

На рис. 2 наведена залежність приведенної швидкості нагромадження епоксиду $W_t^e/[ГПТБ]_t$ від ступеня активування поверхні каталізатора (α).

У заданих координатах пряма з рис. 2 повинна відсікати на осі ординат відрізок, який характеризує константу епоксидування з участю неактивованого каталізатора $b = k_{e(ef)}^H [Кат]_0$. Однак, як видно з рисунка, це значення дорівнює нулю, оскільки пряма виходить з початку координат для дослідів із різними початковими концентраціями ГПТБ із достатньо високим коефіцієнтом кореляції. Цей факт є підтвердженням того, що з участю неактивованої форми каталізатора епоксид не утворюється.

Таблиця 1

Залежність селективності утворення 1,2-епоксиоктану від конверсії ГПТБ ($[ГПТБ]_0 = 0,53 \text{ моль/л}$, $[Ок]_0 = 2,55 \text{ моль/л}$, $[Кат]_0 = 0,23 \text{ м}^2/\text{л}$, $T = 360 \text{ К}$)

Час реакції, с	0	100	200	300	400	500	600	700	900
Конверсія ГПТБ, %	0	2,8	7,3	10,9	16,4	22,4	28,9	36,1	51,4
Селективність, %	0	10,9	28,4	36,5	54,5	75,9	87,2	91,5	91,6

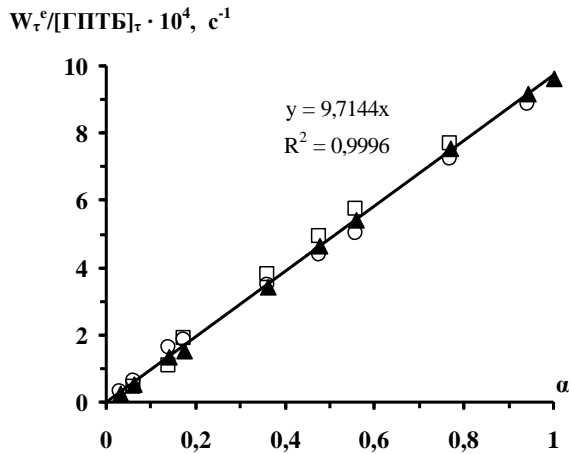


Рис. 2. Залежність відношення швидкості нагромадження 1,2-епоксиоктану до біжучої концентрації ГПТБ (при початковій концентрації ГПТБ: ○ – 0,3 моль/л; ▲ – 0,53 моль/л; □ – 1,1 моль/л) від ступеня активування каталізатора. $[Ок]_o = 2,55$ моль/л, $[Кат]_o = 0,23$ м²/л, $T = 360$ К

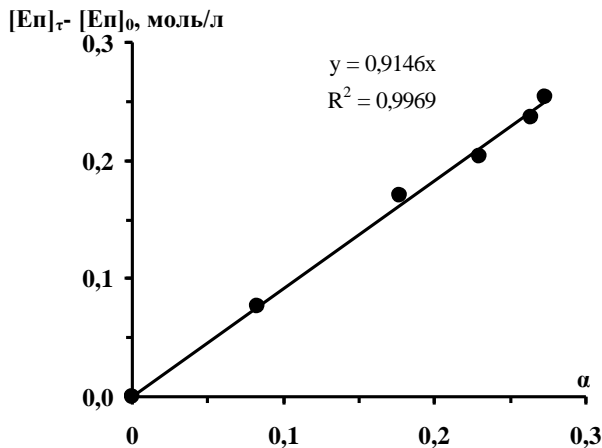


Рис. 3. Залежність концентрації утвореного епоксиду окт-1-ену від кількості витраченого гідропероксиду $[Ок]_o = 2,55$ моль/л, $[Кат]_o = 0,23$ м²/л, $T = 360$ К

Кут нахилу прямої в координатах рис. 3 чисельно характеризує селективність процесу після досягнення практично повного активування каталізатора.

Швидкість утворення епоксиду в період активування каталізатора, буде описуватись рівнянням $W^e = k'_{e1}[ГПТБ][Кат]_o \cdot \alpha$, а приведена швидкість епоксидування повинна бути лінійною функцією в координатах $W^e/[ГПТБ] = f(\alpha)$. За тангенсом кута нахилу прямої функції $W^e/[ГПТБ] = f(\alpha)$ (рис. 4.) визначено значення $k'_{e1}[Кат]_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, звідки розраховано величину $k'_{e1} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, значення якої добре узгоджується із розрахованим за даними зміни селективності.

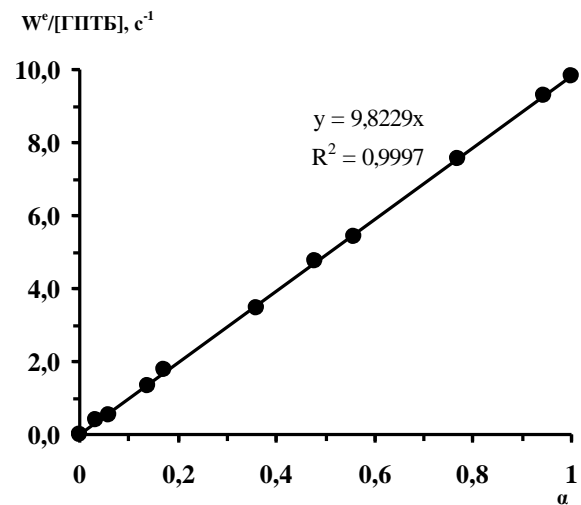


Рис. 4. Залежність приведеної швидкості утворення 1,2-епоксиоктану від ступеня активування каталізатора. $[ГПТБ]_o = 0,53$ моль/л $[Ок]_o = 2,55$ моль/л, $[Кат]_o = 0,23$ м²/л, $T = 360$ К

Як видно із табл. 2, розрахункові та експериментальні значення селективності близькі між собою, що свідчить про адекватність прийнятої кінетичної моделі процесу.

У табл. 3 наведені дані, які ілюструють залежність селективності утворення 1,2-епоксиоктану від умов реакції.

Таблиця 2

Зміна селективності утворення 1,2-епоксиоктану в часі ($[ГПТБ]_o = 0,53$ моль/л, $[Ок]_o = 2,55$ моль/л, $[Кат]_o = 0,23$ м²/л, $T = 360$ К)

Час, с	300	400	500	600	700	800	900
Конверсія ГПТБ, %	10,9	16,4	22,4	28,9	36,1	44,3	51,4
Секп., % (±0,3 %)	36,5	54,5	75,9	87,2	91,5	91,6	91,4
Спрозр., %	36,9	57,1	79,7	83,9	86,6	87,7	87,0

**Залежність селективності утворення 1,2-епоксиоктану
від умов реакції ([Ок]_о = 2,55 моль/л, [ГПТБ]_о = 0,53 моль/л, [Кат]_о = 0,23 м²/л)**

МоВ, м ² /л		0,09	0,15	0,23	0,6	1,2
Селективність (%) при температурі реакції	355 К	55,8	75,5	85,7	85,4	82,6
	360 К	69,0	84,4	91,5	88,8	85,6
	365 К	60,5	–	86,9	–	84,9
ГПТБ, моль/л		0,11	0,22	0,31	0,53	1,1
Селективність (%) при температурі реакції	355 К	60,4	–	73,2	85,7	87,8
	360 К	73,0	76,9	80,4	91,5	93,5
	365 К	72,6	74,8	79,2	86,9	88,6
Окт-1-ен, моль/л		0,64	1,27	2,55	3,82	5,73
Селективність (%) при температурі реакції	355 К	66,3	81,4	85,7	86,3	–
	360 К	78,7	79,1	91,5	92,7	96,4
	365 К	68,3	78,8	86,9	87,1	89,2

Дані табл. 3 свідчать, що оптимальними умовами синтезу 1,2-епоксиоктану є: T = 360 К, [Кат]_о = 0,2 ÷ 0,6 м²/л; [ГПТБ]_о = 0,5 ÷ 1,0 моль/л; [Ок]_о = 2,5 ÷ 5,0 моль/л. За цих умов селективність утворення 1,2-епоксиоктану буде становити > 90 % відносно перетвореного гідропероксиду.

Висновки

Таким чином, зміна селективності в часі свідчить про те, що на неактивованій формі катализатора гідропероксид витрачається непродуктивно і бере участь в активації катализатора. За участю активованої форми катализатора селективність суттєво зростає, проте не досягає 100 %.

На основі експериментальних даних встановлено, що оптимальними умовами синтезу 1,2-епоксиоктану є: T = 360 К, [Кат]_о = 0,2 ÷ 0,6 м²/л; [ГПТБ]_о = 0,5 ÷ 1,0 моль/л; [Ок]_о = 2,5 ÷ 5,0 моль/л. За цих умов селективність утворення 1,2-епоксиоктану становить > 90 % відносно перетвореного гідропероксиду.

References

- Baljit, K., Palwinder, S. (2022). Epoxides: Developability as active pharmaceutical ingredients and biochemical probes. *Bioorganic Chemistry*, Vol. 125, August, 105–862. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2022.105862>.
- Shimizu, I. (1993). Chiral synthesis of (-)-colletole based on palladium catalyzed reductive cleavage of alkenyloxiranes with formic acid. *Chem. Lett*, 10, 1759–1760. <https://doi.org/10.1246/cl.1993.1759>.
- Marco-Contelles, J. (2004). Naturally occurring cyclohexane epoxides: sources, biological activities, and synthesis. *Chem. Rev.*, Vol. 104, 2857–2899. <https://doi.org/10.1021/cr980013j>.
- Forbes, J. E. (1991). Epoxides in synthesis. Synthesis of novel 2,6-dioxabicyclo[3.2.1]octane units in the citreoviridinols and the aurovertins. *J. Chem.*, Vol. 1, 8, 1967–1973.
- Yudin, A. K. (2006). Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis. *Wiley-VCH*, 523. DOI:10.1002/3527607862.
- Elder, D. P., Snodin, D., Teasdale, A. (2010). Analytical approaches for the detection of epoxides and hydroperoxides in active pharmaceutical ingredients, drug products and herbals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51 (5), 1015–1023. DOI: 10.1016/j.jpba.2009.11.023.
- Hwang, S., Choi, C. Y., Lee, E. Y. (2010). Bio- and chemo-catalytic preparations of chiral epoxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.001>.
- Denisov, E. T. (2005). Oxidation and Anti-oxidants in Organic Chemistry and Biology. *Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis*, 354. <https://doi.org/10.1201/9781420030853>.
- Mazahiro, N. (1984). Sopolymer dyoksyda uhlroda y epoksydosoderzhashcheho monomera v kachestve nosytelia lekarstvennikh veshchestv. *J. Synth. Org. Chem.*, 42, 7, 665–671.
- Choi, W. J. (2009). Biotechnological production of enantiopure epoxides by enzymatic kinetic resolution. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 84, 239–247. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2110-9>.
- Chen, X.-J. (1993). Microbiological transformations. The first examples for preparative-scale enantioselective or diastereoselective epoxide hydrolyses using microorganism or an unigavecal access to all four bisabolol stereoisomers. *J. Org. Chem*, 58, 20, 5528–5532.
- Confalone, Pat N. (1990). The synthesis of novel antitumour antibiotics structurally related to the anthracyclines. *J. Org. Chem.*, Vol. 55, 20, 55.
- Neef, G. (1993). Ceris (IV) ammonium nitrate catalyzed nucleophilic opening of a steroidal α , β -unsaturated epoxides. *Synth. Commun*, Vol. 23, 7, 903–911. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.05.182.

14. Magnusson, G., Frejd, T., Rehnberg, N., Sundin, A. (1990). Total synthesis of enantiomerically pure natural products via chiral unsaturated aldehydes formed by ring-contraction of sugar epoxides : *8th Int. IUPUC Conf. Org. Synth.* Helsinki, 194.
15. Besse, P. (1994). Chemical and biological synthesis of chiral epoxides. *Tetrahedron*, Vol. 50, 8885–8927. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85362-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85362-X).
16. Diez, D. (2002). Regio- and stereoselective ring opening of epoxides. Enantioselective synthesis of 2,3,4-trissubstituted five-membered heterocycles. *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 13, 6, 639–646. DOI: 10.1134/S107042802004017X.
17. Punniyamurthy, T. (2004). Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *Chemical Reviews*, Vol. 11, 277–320. <https://doi.org/10.1021/cr050523v>.
18. Wang, X., You, Q., Wu, Y., Bi, C., Chen, H., Dai, C., Hao, Q., Zhang, J., Ma, X. (2021). Tungsten-substituted Silicalite-1 with an interconnected hollow structure for catalytic epoxidation of cyclohexene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317, 11–28. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111028.
19. Zhang, H., Yang, X., Song, X., Chang, X., Jia, M. (2020). Hydrothermal synthesis of tungsten-tin bimetallic MFI type zeolites and their catalytic properties for cyclohexene epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110277. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.110277.
20. Kawashima, H., Okuda, Y., Kijima, M., Fujitani, T., Choi, J.-C. (2020). Epoxidation of microalgal biomass-derived squalene with hydrogen peroxide using solid heterogeneous tungsten-based catalyst. *Tetrahedron*, 76(16), 131109. doi: 10.1016/j.tet.2020.131109.
21. Vieira, E. G., Filho, N. L. D. (2017). Epoxidation of olefins using a novel synthesized tungsten dendritic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 201(1), 262–270. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.045.
22. Bisio, C., Gallo, A., Psaro, R., Tiozzo, C., Guidotti, M., Carniat, F. (2019). Tungstenocene-grafted silica catalysts for the selective epoxidation of alkenes. *Applied Catalysis A: General*, 581, 133–142. doi: 10.1016/j.apcata.2019.05.027.
23. Emami, M., Bikas, R., Noshiranzadeh, N., Kozakiewicz, A., Lis, T. (2020). Cu(II)-Hydrazide coordination compound supported on silica gel as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for green click synthesis of β -hydroxy-1,2,3-triazoles in water. *ACS Omega*, 5, 13344–13357. doi:10.1021/acsomega.0c01491.
24. Trach, Yu. B., Chernyi, M. O. (2003). Kinytika epoksyduvannia oktenu-1 hidroperoksydom tretbutylu u prysutnosti MoB. *Ukr. khym. zh.*, Vol. 69, 12, 112–116.
25. Trach, Yu. B., Makota, O. Y. (2002). Kynetychni zakonomirnosti hidroperoksydnoho epoksyduvannia oktenu-1 v prysutnosti MoV₂. *Teoret. i eksperym. Khymyia*. Vol. 38, 4, 245–248.
26. Pyryh, Y. Yu., Nykypanchuk, M. V., Cherniak, B. Y. (1983). Epoksyduvannia oktenu-1 hidroperoksydom tretynnoho butylu v prysutnosti borydu molybdenu. *Kynetyka i katalyz*, Vol. XXIV, 3, 600–605.
27. Komarenska, Z. M., Nykypanchuk, M. V., Chernii, M. O., Chaikivskiy O. V., (2007). Vplyv zminy aktyvnosti molibdenborydnoho katalizatora na selektyvnist utvorennia epoksydu v reaktsii oktenu-1 z tret-butylhidroperoksydom. V *Naukovo-tekhnichna konferentsiia "Postup v naftohazopererobnii ta naftokhimiichnii promyslovosti"*, 289.
28. Nykypanchuk, M. V., Komarenska, Z. M., Chernyi, M. O. (2014). Pro aktyvatsiyu molybdenborydnykh katalyzatoriv v reaktsii epoksyduvannia oktenu-1 tretbutylhidroperoksydom. *Kyn. i katalyz*, 55 (2), 221.
29. Nykypanchuk, M. V., Komarenska, Z. M., Chernii, M. O. (2008). Zakonomirnosti aktyvuvannia katalizatora Mo₂B v reaktsii epoksyduvannia oktenu-1 tret-butylhidroperoksydom. *Katalyz i naftokhimiia*, 16, 91–94.
30. Nykypanchuk, M. V., Komarenska, Z. M., Chernii, M. O. (2010). Modyfikuvannia poverkhni molibdenborydnoho katalizatora v protsesi oksynennia oktenu-1 tret-butylhidroperoksydom. I *Ukrainska konferentsiia "Reaktsii oksynennia. Nauka i tekhnolohii"*. Rubizhne, 52, 53.
31. Milas, N. A. (1946). Studies in organic peroxides. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 68, 2, 205–208. <https://doi.org/10.1021/ja01206a017>.

M. O. Zhukrovska, Z. M. Komarenska

Lviv Medical Academy,

Department of Pharmacy,

Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, General and Analytical chemistry

INFLUENCE OF REACTION CONDITIONS ON THE SELECTIVITY OF THE PROCESS OF EPOXIDATION OF OCT-1-ENE BY TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE IN THE PRESENCE OF MoB

The influence of the reaction conditions on the selectivity of the interaction of oct-1-ene with tert-butyl hydroperoxide in the presence of MoB was investigated. It is shown that the selectivity of 1,2-epoxyoctane formation can vary depending on the reaction conditions. With the participation of the activated form of the catalyst, the selectivity increases significantly, but does not reach 100 %. The optimal reaction conditions under which the selectivity of 1,2-epoxyoctane formation exceeds 90 % have been established.

Key words: oxidation; epoxidation; selectivity; conversion; catalyst.