

# KINETIK UND MECHANISMUS DER EPOXIDIERUNG VON ALLYLALKOHOL MIT PEROXYKOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS (VI)

A. A. ACHREM,\* T. A. TIMOSCHTSCHUK und D. I. METELITZA

Institut für bioorganische Chemie, Minsk, USSR

(Received in Germany 2 November 1973; Received in the UK for publication 8 April 1974)

**Zusammenfassung**—Die Kinetik der Epoxidierungsreaktion von Allylalkohol mit den Peroxykomplexen des Molybdäns  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$  (1) und  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1$  (2), wobei  $\text{L}_1 = \text{Hexametapol}$ ,  $\text{L}_2 = \text{H}_2\text{O}$  bedeuten, wurde in einem Temperaturbereich von 30 bis 60°C in 1,2-Dichloräthan untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen der Komplexkonzentration direkt proportional. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Allylalkohols entspricht der Michaelis-Menten-Gleichung. Die Parameter dieser Gleichung wurden bei 50°C bestimmt, wobei  $K_m$ -Werte von 0.78 für 1 und 0.81 Mol/l für 2 erhalten wurden.  $E_A$  beträgt für 1 und 2 ( $16.1 \pm 0.5$ ) und ( $18.3 \pm 1.0$ ) Kcal/Mol. Die Ausbeute an Glycid (3-Hydroxypropylenoxid) bei 50°C schwankt je nach Umsatz zwischen 70 und 100% für 2 und 65 und 75% für 1. Der Mechanismus der Epoxidierung von Allylalkohol mit Peroxykomplexen des sechswertigen Molybdäns wird diskutiert.

**Abstract**—The kinetics of the allyl alcohol epoxidation by peroxycomplexes  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$  (1) and  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1$  (2), where  $\text{L}_1 = \text{hexamethylphosphotriamide}$ ,  $\text{L}_2 = \text{H}_2\text{O}$ , has been studied in 1,2-dichloroethane within the 30–60°C temperature range. The reaction-rate observed by the oxygen content decreased is directly proportional to the concentration of both complexes. The reaction rate dependence on the allyl alcohol concentration is described by the Michaelis-Menten equation. The parameters of this equation were determined at 50°C.  $K_m$  is equal to 0.78 and 0.81 Mol/l for 1 and 2 respectively. The activation energy values are  $16.1 \pm 0.5$  and  $18.3 \pm 1.0$  Kcal/Mol for 1 and 2, respectively. The glycidol yield at 50°C is varying from 70 to 100% for 2 and from 65 to 75% for 1 depending on the conversion level of the reaction. The epoxidation mechanism of allyl alcohol by covalent molybdenum (VI) peroxy-complexes is discussed.

Peroxykomplexe des sechswertigen Molybdäns  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$ , wobei  $\text{L}_1$  und  $\text{L}_2$  Liganden sind, bilden in hohen Ausbeuten aus den Olefinen die entsprechenden Epoxide.<sup>1,2</sup> Von H. Mimoun *et al.*<sup>2</sup> wurde hierfür der Mechanismus einer 1,3-dipolaren Addition vorgeschlagen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Kinetik und dem Mechanismus der Epoxidierung von Allylalkohol mit den Peroxykomplexen  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$  (1) und  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1$  (2), wobei  $\text{L}_1 = \text{Hexametapol}$  und  $\text{L}_2 = \text{Wasser}$  bedeuten. Allylalkohol wurde gewählt, um die Selektivität der Peroxykomplexe bei dieser Reaktion zu untersuchen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Der Hexametapol und Wasser enthaltende Komplex 1 wurde nach der Methode Lit.<sup>1</sup> hergestellt. Der Komplex 2, der als Liganden ausschliesslich Hexametapol enthält, wurde durch Dehydratisierung von 1 mit Phosphorpentoxid erhalten. Die IR-Spektren (in Nujol, Gerät UR-20, DDR) der beiden Komplexe weisen Absorptionsbanden bei  $\nu = 965 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 540\text{--}590 \text{ cm}^{-1}$  auf, die

den Gruppen  $\text{Mo}=\text{O}$  und  $\text{Mo} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  zuzuschreiben sind.

Der Komplex 1 hat ausserdem noch Absorptionsbanden bei  $\nu = 1610$  und  $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$  für koordinationsgebundenes Wasser.

Die Spektren beider Komplexe stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>1</sup> Allylalkohol wurde nach der Methode Lit.<sup>3</sup> gereinigt. 1,2-Dichloräthan wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert. Alle Versuche wurden in einem mit Rührer und Rückflusskühler ausgestatteten temperierten Dreihalskolben bei Temperaturen zwischen 30 und 60°C durchgeführt. In diesen Kolben gab man 40 ml einer Allylalkohol (0.1–3.0 Mol/l) und den Komplex (0.009–0.30 Mol/l) enthaltenden Dichloräthanlösung. Während des Versuchs wurden Proben entnommen und der Gehalt an aktivem Sauerstoff jodometrisch bestimmt. Jedes Molekül 1 und 2 enthält zwei aktive Sauerstoffatome, was 4 Äquivalenten von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  entspricht. Glycid und die anderen Reaktionsprodukte wurden mit dem Gerät LXM-8-MD (UdSSR) gaschromatographisch (Flammenionisationsdetektor, Trägergas: Helium) bestimmt. Eine 3 m lange Kolonne von 3 mm Durchmesser enthielt 15% Carbowax 6000 auf dem Chromaton N-AW-DMCS. Als innerer Standard für die quantitative Analyse diente iso-Amylalkohol. Die Konzentration an Glycid wurde ausserdem durch Titrieren mit Chlorwasserstoff in einem wasserfreien Medium bestimmt.<sup>4</sup>

Die Reaktion von 1 und 2 mit Allylalkohol wurde durch die Anfangsverbrauchsgeschwindigkeit ( $W_0$ ) der Peroxykomplexe charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass 1 bei 50°C in Dichloräthan bei Abwesenheit von Allylalkohol (ROH) nicht verbraucht wird. In Abb. 1a ist der Verbrauch von 1 bei verschiedenen Allylalkoholkonzentrationen bei 50° dargestellt. Abb. 1b zeigt den

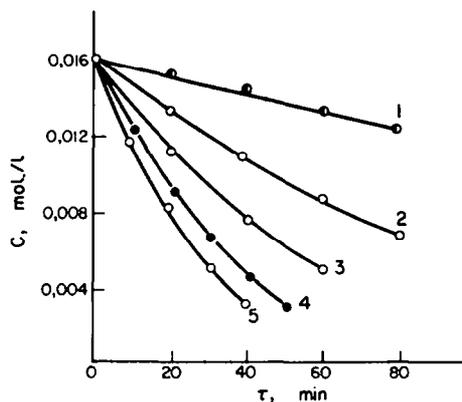


Abb 1a. Die kinetischen Kurven des Verbrauchs von Komplex 1 bei 50° bei verschiedenen Allylkoholkonzentrationen: 1-0·10, 2-0·30, 3-0·60, 4-1·50 und 5-3·0 Mol/l.

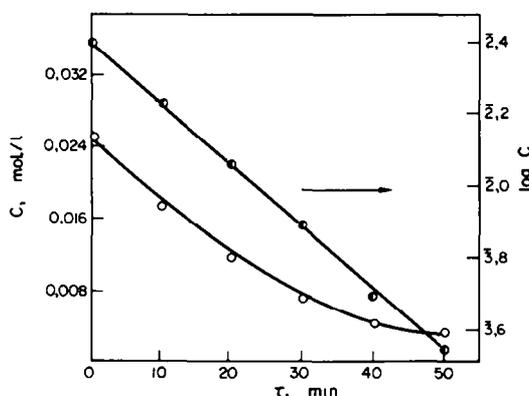


Abb 1b. Die kinetische Kurve des Verbrauchs von Komplex 2 bei 50° und deren Streckung nach der Gleichung erster Ordnung.

entsprechend einer Gleichung erster Ordnung  $\log c$  gegen  $\tau$  aufgetragen wurde. Die Abnahme an Allylkohol entspricht der Zunahme des Glycids (s. Tabellen 1 und 2).

Der Einfluss der Komplexkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei 50° und einer Allylkoholkonzentration von 3·0 Mol/l für 1 und 2·7 Mol/l für 2 untersucht. Wie aus Abb 2 folgt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $W_0$  der Konzentration des jeweiligen Komplexes in einem Bereich von 0·008 bis 0·040 Mol/l di-

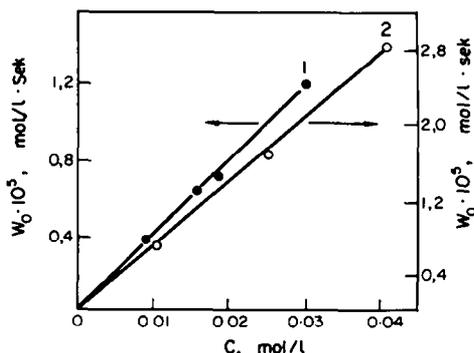


Abb 2. Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit ( $W_0$ ) von den Komplexkonzentrationen bei 50°: 1-Komplex 1,  $[\text{ROH}] = 3\cdot0$  Mol/l; 2-Komplex 2,  $[\text{ROH}] = 2\cdot7$  Mol/l.

verbrauch von 2, wobei einmal  $c$  gegen  $\tau$  und ausserdem rekt proportional, d.h. die Reaktion des Allylkohols mit den Molybdänkomplexen ist erster Ordnung in bezug auf 1 und 2.

Der Einfluss der Allylkoholkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei 50°C und einer Komplexkonzentration von 0·0162 Mol/l für 1 und 0·024 Mol/l für 2 untersucht. Aus den Abb 3 und 4 geht hervor, dass  $W_0$  bei Erhöhung der Allylkonzentration bis zum Maximum ansteigt. Trägt man  $1/W_0$  gegen  $1/[\text{ROH}]_0$  auf, so erhält man für beide Komplexe eine Gerade.

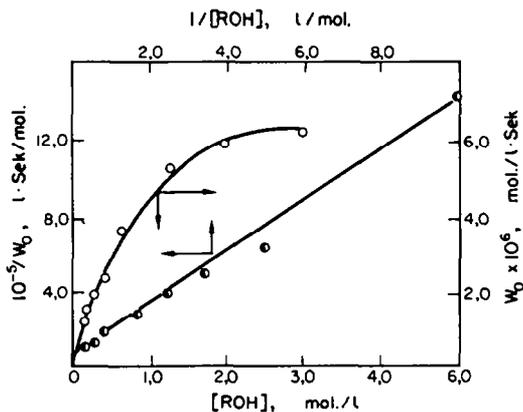


Abb 3. Die Abhängigkeit von  $W_0$  von  $[\text{ROH}]_0$  und  $1/W_0$  von  $1/[\text{ROH}]_0$  bei 50° ( $[\text{Komplex}]_0 = 0\cdot0162$  Mol/l).

Tabelle 1. Zusatzversuch mit dem Komplex 1 bei 50°C:  $[\text{Komplex}]_0 = 0\cdot065$  Mol/l,  $[\text{ROH}]_0 = 3\cdot0$  Mol/l

Min.	Umgesetzter Komplex, Mol/l	Komplexumsatz, in %	Glycidkonzentration, Mol/l	Glycerinkonzentration, Mol/l	Bruttoausbeute (Glycidöl + Glycerin)	
					Theoretische Ausbeute in %	
10	0·020	30·8	0·015	0·015	75·0	
30	0·045	69·3	0·033	0·033	73·3	
40	0·051	78·5	0·039	0·039	76·5	
50	0·054	83·0	0·036	0·036	66·7	

Tabelle 2. Zusatzversuch mit dem Komplex 2 bei 50°C: [Komplex]<sub>0</sub> = 0·047 Mol/l, [ROH]<sub>0</sub> = 3·0 Mol/l

Min.	Umgesetzter Komplex, Mol/l	Komplexumsatz, in %	Glycidkonzentration, Mol/l	Glycidausbeute
				Theoretische Ausbeute in %
10	0·013	27·6	0·026	100·0
20	0·023	49·0	0·035	76·0
30	0·031	66·0	0·050	80·7
40	0·036	76·5	0·047	65·4
50	0·040	85·2	0·042	52·5
60	0·043	91·5	0·045	52·3

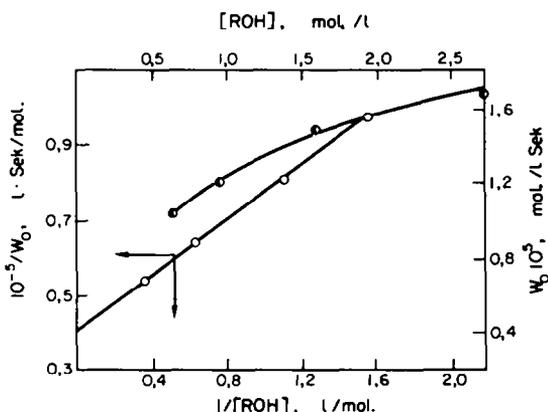
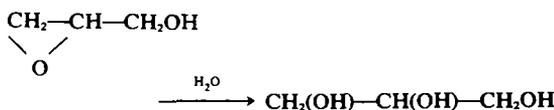


Abb 4. Die Abhängigkeit von  $W_0$  von  $[ROH]_0$  und von  $1/W_0$  von  $1/[ROH]_0$  bei 50° ([Komplex 2]<sub>0</sub> = 0·024 Mol/l).

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde für 1 (0·020 Mol/l) bzw. 2 (0·024 Mol/l) bei einer Allylalkoholkonzentration von 0·2 bzw. 2·70 Mol/l in einem Temperaturbereich von 30 bis 60°C bzw. 40 bis 55°C untersucht. In Abb 5 ist die Temperaturabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 = W_0/[Komplex]_0$  in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Anhand dieser Abhängigkeit wurden die Aktivierungsenergien ermittelt, die für 1 und 2 ( $16·1 \pm 0·5$ ) und ( $18·3 \pm 1·0$ ) Kcal/Mol betragen.

Zur Bestimmung der Glycidausbeute wurden bei 50°C Zusatzversuche durchgeführt, bei denen Komplex- und Glycidgehalt im Verlauf der Reaktion verfolgt wurden. (s. Tabellen 1 und 2).

Die theoretische Glycidausbeute wurde unter der Annahme berechnet, dass ein Mol Komplex, der zwei aktive Sauerstoffatome enthält, zwei Mole Glycid bildet. Im Fall des Komplexes 1 reagiert die Hälfte des Glycids mit dem Koordinationswasser zu Glycerin:



Wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht, erniedrigt sich die Glycidausbeute mit dem Reaktionsumsatz, d.h. Glycid ist ein Zwischenprodukt, das weiter umgewandelt wird.

Die Extrapolation der Bruttoausbeute an Glycid auf

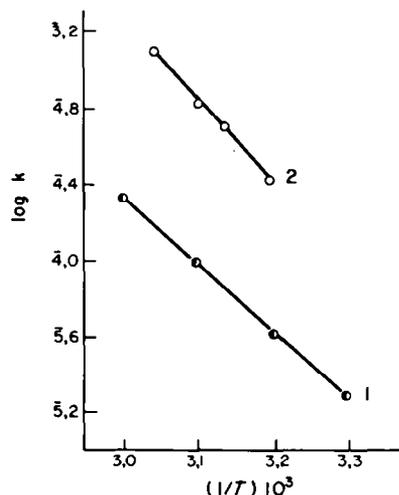
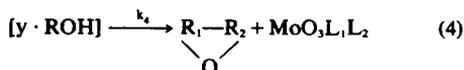
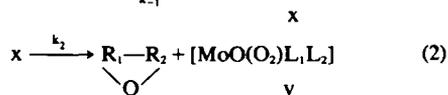
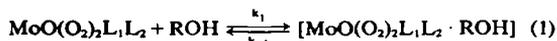


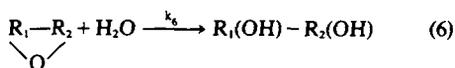
Abb 5. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ : 1-[Komplex 1] = 0·020,  $[ROH]_0 = 0·20$  Mol/l; 2-[Komplex 2] = 0·024,  $[ROH]_0 = 2·70$  Mol/l.

t → O zeigt für den Komplex 1, dass gleichzeitig mit Glycid (80%) ein anderes Produkt (20%) entsteht. Die gaschromatographische Analyse bestätigt dies, da ausser Glycid eine Verbindung mit einer kürzeren Retentionszeit zu erkennen ist.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Auf Grund der kinetischen Daten (1. Reaktionsordnung in bezug auf die Komplexkonzentration und die gefundene Abhängigkeit von  $W_0$  von der Allylalkoholkonzentration) lässt sich für die Reaktion des Allylalkohols mit 1 und 2 folgendes Schema vorschlagen:





wo  $\text{R} = (\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-)$ ,  $\text{R}_1 = \text{CH}_2-$ ,



Nimmt man an, dass der langsamste Schritt des gesamten Prozesses die Reaktion (2) ist und alle anderen Teilreaktionen viel schneller ablaufen, so ergibt sich für die Geschwindigkeit des Komplexverbrauches der folgende Ausdruck ( $C$  = Komplexkonzentration):

$$W_0 = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_2 c_0 [\text{ROH}]_0}{K_m + [\text{ROH}]_0} \quad (7)$$

wo  $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$  (Michaelis-Konstante).

Die Gleichung (7), die in der Enzymologie als Michaelis-Menten-Gleichung bekannt ist, kann man folgendermassen umformen:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_2 c_0} + \frac{K_m}{k_2 c_0} \times \frac{1}{[\text{ROH}]_0} \quad (8)$$

Die von uns erhaltene Abhängigkeit von  $W_0$  von  $[\text{ROH}]_0$  wird durch die Gleichung (8) gut beschrieben (s. Abb 3 und 4). Aus den Abb 3 und 4 wurden aus den Ordinatenabschnitten die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der limitierenden Reaktion und aus dem Tangens des Winkels, der gleich  $K_m/k_2 c_0$  ist,  $K_m$ -Werte ausgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Grössen der Konstanten  $k_2$  und  $K_m$  bei 50°C

Komplex	$1/k_2 c_0$ , Sek/Mol	$k_2$ , Sek <sup>-1</sup>	$K_m/k_2 c_0$ , Sek	$K_m$ , Mol/l
1	$1.5 \times 10^5$	$4.17 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^5$	0.78
2	$0.4 \times 10^5$	$9.71 \times 10^{-4}$	$0.35 \times 10^5$	0.81

Bei  $[\text{ROH}] \gg K_m$  lässt sich die Gleichung (7) in den Ausdruck  $W_0 \approx k_2 c_0$  (9) umformen. Nimmt man an, dass die Gleichung (9) nicht nur bei 50°C, sondern auch bei anderen Temperaturen ihre Gültigkeit behält, so ist die von uns ermittelte Aktivierungsenergie von 18.3 Kcal/Mol für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  massgebend. In diesem Fall ist es möglich, aus unseren Werten den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Allylalkohols mit dem Komplex 2 abzuleiten:

$$k_2^2 = 2.40 \times 10^9 \exp(-18300/RT) \text{ Sek}^{-1}$$

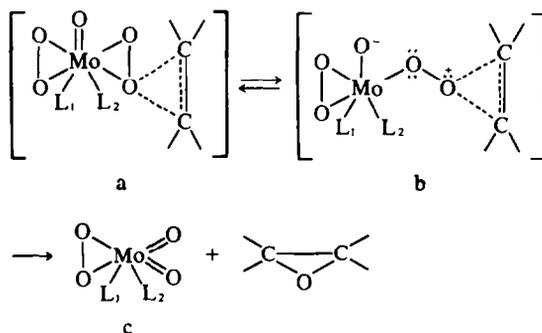
Bei 50°C betragen die Aktivierungsparameter der Reaktion des Komplexes 2:

$$\Delta H^* = 17.7 \text{ Kcal/Mol}, \Delta S^* = -18.0 \text{ cal/Mol} \times \text{Grad.}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsge-

windigkeit wurde für den Komplex 1 unter Bedingungen bestimmt, für die sich die Gleichung (9) von vornherein als ungültig erweist, d.h. die ermittelte Aktivierungsenergie stellt eine effektive Grösse dar, die nicht dem Temperaturverlauf der Reaktion (2) zuzuschreiben ist.

Anhand der von uns erhaltenen kinetischen und energetischen Daten ist es möglich, den Bildungs- und Zerfalls-Mechanismus der Komplexe von Allylalkohol mit den Peroxykomplexen des sechswertigen Molybdäns zu diskutieren. Der Zwischenkomplex bildet sich durch die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des Allylalkohols mit dem Peroxy-Sauerstoffatom des Molybdänkomplexes:



Hierbei ist das Molybdänatom an der Komplexbildung nicht direkt beteiligt, was bei der 1,3-dipolaren Addition des Peroxykomplexes an Olefine angenommen wurde.<sup>2</sup> Zugunsten des von uns vorgeschlagenen Schemas sprechen die nahezu gleichen  $K_m$ -Werte (s. Tabelle 3) und die sich voneinander nicht unterscheidenden Aktivierungsenergien (16.1 und 18.3 Kcal/Mol) für beide Komplexe. Läge ein dipolarer Additionsmechanismus<sup>2</sup> vor, so müssten sich die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der Komplexe stark voneinander unterscheiden, was hier nicht der Fall ist (s. Tabelle 3). Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass eine 1,3-dipolare Addition im Fall des Komplexes 1 sterisch behindert ist, da alle Koordinationsstellen des Molybdäns, dessen Koordinationszahl 7 ist, besetzt sind, somit geben wir auch aus sterischen Gründen unserem Schema den Vorzug. Das Teilchen "c" bildet den Komplex mit dem Allylalkohol an der zweiten Peroxygruppe und reagiert ähnlich weiter wie das Teilchen "a". Im IR-Spektrum der Zerfallsprodukte des Peroxykomplexes fanden wir zwei Banden bei 910 und 950  $\text{cm}^{-1}$ , die der *cis*-Form  $\text{Mo}=\text{O}=\text{O}$  zuzuschreiben sind.<sup>5</sup>

Im Übergangszustand "b", der auch von anderen Autoren<sup>6</sup> vermutet wird, wird die C=C-Doppelbindung von einem positivierten Sauerstoff angegriffen. Ähnliche Reaktionsschritte mit positiviertem Sauerstoff treten vermutlich auch bei enzy-

matischen Epoxidierungs- und Hydroxylierungsreaktionen auf.<sup>7</sup> Daher kann man die Epoxidierung mit Peroxykomplexen des Molybdäns als ein Modell zur enzymatischen Epoxidierung von Doppelbindungen betrachten.

In Tabelle 4 werden die von uns erhaltenen energetischen Daten der Epoxidierungsreaktion mit Literaturangaben<sup>8</sup> verglichen. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Aktivierungsenergien bzw. -enthalpien für die verschiedenen Epoxidierungsprozesse in derselben Größenordnung liegen. Diese Tatsache ist nicht unerwartet, da bei allen

Reaktionen des Epoxidierungsmittels als elektrophiles Teilchen auftritt, das die  $\pi$ -Bindung angreift.

Aus unseren Angaben folgt, dass sich der Komplex 2 bei der Epoxidierung des Allylkohols als hochselektiv erweist (s. Tabelle 2). Der Komplex 1 scheint weniger selektiv zu sein, da von ihm etwa 20% wahrscheinlich durch eine radikalische Reaktion mit der der HO-Gruppe benachbarten C—H— Bindung verbraucht werden.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>H. Mimoun, J. Sere de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. chim. France* 1481 (1969)  
<sup>2</sup>H. Mimoun, J. Sere de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **26**, 37 (1970)  
<sup>3</sup>A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick, E. Toops, *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. Interscience Publishers., Inc., New York (1955)  
<sup>4</sup>*Die analytische Chemie der Polymeren*, Rus., B.I., Red. H. Klein (1963)  
<sup>5</sup>W. P. Griffith, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc. (A)* 400 (1968)  
<sup>6</sup>K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 295 (1972)  
<sup>7</sup>G. A. Hamilton, *Ibid.* **86**, 3391 (1964)  
<sup>8</sup>D. I. Meteilitza, *Uspechi chimie, Rus.* **41**, 1761 (1972)

Tabelle 4. Energetische Daten der limitierenden Reaktionen von Epoxidierungsprozessen

Epoxidierungsmittel		$\Delta H^*$ oder $E_{Akt}$ Kcal/Mol
$C_6H_5CO_3H$	Cyclohexen	$\Delta H^* = 12.7$
$CH_3CO_3H$	Propylen	$E = 11.6$
$HWO_3^-$	Allylkohol	$E = 14.6$
Isopropylbenzol + Mo-Katalysator	Propylen	$E = 15.6$
$MoO(O_2)_2L_1L_2$	Cyclohexen	$E = 15.9$
$MoO(O_2)_2L_1$	Allylkohol	$\Delta H^* = 17.7$