

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 541.124

О. І. Макота, Л. В. Булгакова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ ЗА НАЯВНОСТІ ІММОБІЛІЗОВАНОГО ТА ГОМОГЕННОГО $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$

© Макота О. І., Булгакова Л. В., 2014

Досліджено вплив іммобілізованого та гомогенного родійвмісного комплексу, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, на реакцію окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях процесу. Встановлено, що як іммобілізований, так і гомогенний комплекс родію активують реакцію окиснення за наявності ініціатора радикальних процесів – гідропероксиду *трет*-бутилу. Показано, що використання іммобілізованого каталізатора дало змогу досягнути вищих показників процесу за меншої кількості нанесеного комплексу родію.

Ключові слова: окиснення, молекулярний кисень, октен-1, гідропероксид, каталізатор, іммобілізований та гомогенний комплекс родію, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

The influence of immobilized and homogeneous Rh-contained complex, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, on the oxidation reaction of 1-octene by molecular oxygen on the initial stages of process was investigated. It was established that the immobilized as well as homogeneous rhodium complex activate the oxidation reaction in the presence of radical processes initiator – hydroperoxide *tert*-butyl. It was shown that the usage of the immobilized catalyst allows to reach higher process parameters at lower amount of the applied rhodium complex.

Key words: oxidation, molecular oxygen, 1-octene, hydroperoxide, catalyst, immobilized and homogeneous rhodium complex, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$.

Постановка проблеми. Окиснення органічних ненасичених сполук молекулярним киснем є важливою реакцією, яка дозволяє одержувати різноманітні оксигенвмісні сполуки, такі як епоксиди, кислоти, спирти, гідропероксиди, карбонільні сполуки та багато інших, що знаходять широке використання в органічному синтезі та промисловості [1, 2]. Особливу увагу дослідників привертає можливість використання під час окиснення вуглеводнів безпечного, екологічно чистого та дешевого окисника, яким є молекулярний кисень. Проте тут виникають істотні труднощі, а саме: неможливість скерування реакції в бажаному напрямку призводить до утворення різнокомпонентної суміші оксигенвмісних продуктів реакції і, як наслідок, до невисокої селективності утворення бажаного продукту реакції. Вирішення цієї проблеми стає можливим завдяки використанню каталізаторів [3, 4].

Аналіз останніх досліджень. Літературні дані свідчать, що сполуки металів змінної валентності є багатообіцяючими каталізаторами, які знаходять використання в реакціях окиснення

органічних речовин молекулярним киснем. Так, гомогенні Rh-сполуки, такі як поліоксометалат родію [5, 6], диперидин родію [7] та хлоридні комплекси родію [8] каталізують реакцію окиснення алкенів. Проте перевага надається іммобілізованим каталізаторам, оскільки вони технологічніші та зручніші у використанні порівняно з гомогенними каталізаторами. У роботі [9] встановлено, що каталізатори, що містять Rh, Mn і Mo іммобілізовані на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, є найбільш ефективними під час окиснення пропілену молекулярним киснем до його оксиду. Показано, що іммобілізовані бінарні каталітичні матеріали, у присутності яких вихід оксиду пропілену в реакції окиснення є найвищим, завжди містять родій: Rh–V, Rh–Cr, Rh–Sn, Rh–In, Rh–Mo, Rh–Sm. Завдяки цьому синтез нових іммобілізованих каталізаторів та вивчення їх активності у реакції окиснення є актуальною та невичерпною галуззю для наукових досліджень.

Мета роботи. Дослідження активності іммобілізованого та гомогенного родійвмісного комплексу, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, у реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях процесу.

Експериментальна частина. Реакцію окиснення проводили в скляному термостатованому реакторі, оснащеному термостатованою сорочкою, на газометричній установці [10] за температури 333 К і швидкості перемішування 1000 об/хв, що забезпечувало кінетичний режим процесу, в ділянці незалежності швидкості окиснення від парціального тиску кисню при $9 \cdot 10^4$ Па. Початкову швидкість реакції окиснення октену-1 (W_{O_2}) визначали за швидкістю поглинання кисню. З цією метою проводили екстраполяцію кінетичної кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Величину швидкості поглинання кисню розраховували з тангенсу кута нахилу цієї кривої в координатах об'єм поглинутого кисню – час реакції ($V_{\text{O}_2} - t$) за рівнянням:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{\text{tg}\alpha \cdot p_{\text{к}} \cdot T_0}{p_0 \cdot V_0 \cdot V \cdot T_y},$$

де $\text{tg}\alpha$ – тангенс кута нахилу кінетичної кривої поглинання кисню в координатах $V_{\text{O}_2} - t$; $p_{\text{к}}$ – тиск кисню в системі мм. рт. ст.; T_0 – температура за нормальних умов (273 К); p_0 – тиск за нормальних умов (760 мм. рт. ст.); V_0 – 22,4 л/моль; V – об'єм реакційної суміші, взятої для окиснення (2 мл); T_y – температура термостатування регулятора тиску і газової бюретки (305 К).

Октен-1 – реактивний препарат фірми Aldrich, який перед використанням додатково ректифікували. Молекулярний кисень перед подаванням в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$) і хлорид кальцію (CaCl_2). Гідропероксид *трет*-бутилу (ГПТБ) отримували за методикою [11] шляхом взаємодії пероксиду водню з *трет*-бутанолом за наявності сульфатної кислоти. Каталізатори, іммобілізований та гомогенний родійвмісний комплекс, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ – зразки наукової групи канд. хім. наук Ю. С. Варшавського Санкт-Петербурзького державного університету, м. Санкт-Петербург, Росія. Як носій для нанесення комплексу родію використано Al_2O_3 .

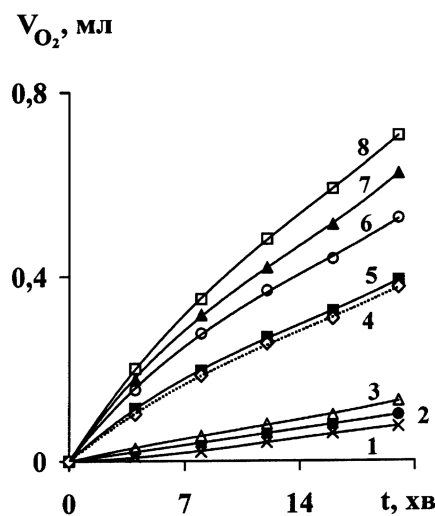
Результати досліджень. Додатковими дослідженнями встановлено, що за відсутності ініціюючих добавок радикальних процесів реакція окиснення октену-1 молекулярним киснем за наявності як іммобілізованого, так і гомогенного $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ протягом двох годин не відбувається. Вплив цих каталізаторів на реакцію окиснення проявляється тільки за наявності в реакційній системі гомогенного ініціатора радикальних процесів – гідропероксиду *трет*-бутилу. Носій, Al_2O_3 , не впливає на перебіг реакції окиснення як за відсутності, так і за наявності ГПТБ. Подальші дослідження реакції окиснення октену-1 під час використання гомогенного ініціатора ГПТБ.

Отримані результати дослідження впливу іммобілізованого та гомогенного комплексу родію на реакцію окиснення октену-1 молекулярним киснем за наявності ГПТБ наведкно на рис. 1 і 2.

Дані рис. 1 (крива 1) показують, що поглинання молекулярного кисню під час некаталітичного окиснення октену-1 відбувається вкрай незначно. Введення іммобілізованого родійвмісного комплексу приводить до інтенсивнішого поглинання молекулярного кисню, що

вказує на те, що іммобілізований $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ активує перебіг реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях процесу за наявності ГПТБ. Причому із збільшенням кількості нанесеного Rh-комплексу в іммобілізованому каталізаторі (криві 2, 3, 5, 6, 7, 8), як і можна очікувати, збільшується об'єм поглинутого кисню V_{O_2} під час окиснення.

Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню у реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях процесу за наявності ГПТБ та: 1 – за відсутності каталізатора; 4 – у присутності гомогенного $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,0100 моль/л); 3, 5, 6, 7, 8 – у присутності іммобілізованого $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$: 2 – 0,0002 моль/л; 3 – 0,0004 моль/л; 5 – 0,0020 моль/л; 6 – 0,0050 моль/л; 7 – 0,0100 моль/л; 8 – 0,0150 моль/л. $[\text{OK}]_0 = 5,7$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,05$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^4$ Па, $T = 333$ К



З метою порівняння активності і ефективності іммобілізованого Rh-комплексу та його гомогенного аналога на рис. 1 також наведена кінетична крива поглинання молекулярного кисню за наявності гомогенного $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (крива 4), яка для кращого сприйняття позначена пунктирною лінією. Видно, що гомогенний каталізатор, як і його іммобілізована форма також активує реакцію окиснення лише за наявності в реакційній системі гомогенного ініціатора радикальних процесів – гідропероксиду *трет*-бутилу. Проте, його каталітична дія проявляється дещо слабкіше. Так, як можна зауважити з рис. 1, крива 4 є розміщена між кривими 3 і 5, причому незначно нижче від кривої 5. З цього можна зробити висновок, що за кількості гомогенного каталізатора, майже втричі вищій від кількості іммобілізованого комплексу поглинається практично однаковий об'єм молекулярного кисню під час окиснення октену-1 за наявності ГПТБ. Це свідчить про більшу каталітичну активність іммобілізованого $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ порівняно з аналогічним гомогенним комплексом.

Для створення повнішої картини та кращої наочності визначено початкову швидкість реакції окиснення октену-1 за наявності ГПТБ за різних кількостей нанесеного комплексу родію в іммобілізованому каталізаторі, значення якої наведено на рис. 2. На цьому ж рисунку для порівняння наведена величина швидкості реакції окиснення для гомогенного каталізатора, яка позначена чорною точкою, на яку вказує стрілочка.

Видно, що за концентрації іммобілізованого комплексу родію, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, що дорівнює концентрації вихідного гомогенного комплексу, швидкість реакції є в 1,7 разу вищою. У той час як у разі концентрації нанесеного родієвого комплексу майже в'ятеро меншій порівняно з такою для ненанесеного вихідного гомогенного комплексу вдається досягнути такої ж величини швидкості реакції окиснення октену-1.

Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем від концентрації іммобілізованого комплексу родію є нелінійна, що вказує на менший від одиниці порядок реакції за цим компонентом. Швидкість реакції окиснення нелінійно зростає і за збільшення концентрації $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ до 0,005 моль/л. Подальше збільшення концентрації іммобілізованого комплексу родію практично не впливає на процес. Це свідчить про те, що оптимальна концентрація іммобілізованого $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, що забезпечує найвищу швидкість реакції, становить 0,005 моль/л.

Отримані дані показують, що іммобілізація дає змогу отримати вищі показники процесу за значно меншої кількості нанесеного комплексу родію в іммобілізованому каталізаторі, що сприяє ресурсозбереженню і свідчить про більшу перспективність іммобілізованих каталізаторів.

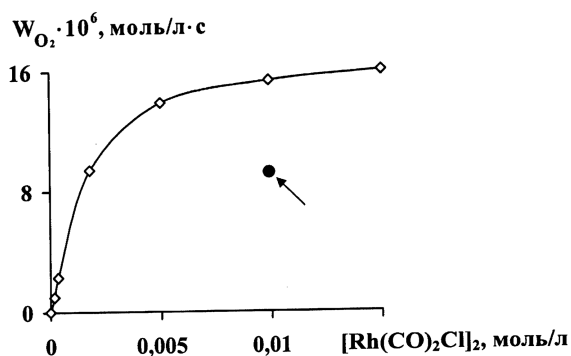


Рис. 2. Початкова швидкість реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем на початкових стадіях процесу за наявності ГПТБ та: ○ – у присутності іммобілізованого $[Rh(CO)_2Cl]_2$ при різних кількостях нанесеного комплексу; ● – у присутності гомогенного комплексу $[Rh(CO)_2Cl]_2$. $[OK]_0 = 5,7$ моль/л, $[ГПТБ]_0 = 0,05$ моль/л, $P_{O_2} = 9 \times 10^4$ Па, $T = 333$ К

Висновки. Отже, активуючий вплив як іммобілізованого, так і гомогенного комплексу родію $[Rh(CO)_2Cl]_2$ на початкові стадії реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем спостерігається лише за наявності в реакційній системі гомогенного ініціатора радикальних процесів, гідропероксиду *трет*-бутилу. Використання іммобілізованого каталізатора дозволяє покращити показники процесу окиснення та знизити його собівартість, шляхом зменшення необхідної кількості родієвого комплексу.

1. Yudin A. K. *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis* / A. K. Yudin. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 523 p.
2. Weissrnel K. *Industrial organic chemistry* / K. Weissrnel, H. J. Arpe. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 492 p.
3. Simandi L. I. *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes* / L. I. Simandi L. I. – London: Kluwer Academic Publishers, 1992 – 3 Chap. – 358 p.
4. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. *Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen* / T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal // *Chem. Rev.* – 2005 – Vol. 105. – P. 2329–2364.
5. Neumann R. *A new dinuclear rhodium(III) ‘sandwich’ polyoxometalate, $[(WZnRh^{III})_2(ZnW_9O_{34})_2]^{10-}$. Synthesis, characterization and catalytic activity* / R. Neumann, A. M. Khenkin // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 1996. – Vol. 114. – Nos 1-3. – P. 169-180.
6. Neumann R. *Catalytic oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by ‘sandwich’ type transition metal substituted polyoxometalates* / R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 1997. – Vol. 117. – P. 169–183.
7. Gosling P. A. *A manganese(III) porphyrin/rhodium(III) bipyridine/formate catalyst system for the reductive activation of molecular oxygen* / P. A. Gosling // *Journal of molecular catalysis A: Chemical* – 1996. – Vol. 113. – Nos 1-2. – P. 257–267.
8. Postel M., Dunach E. *Bismuth derivatives for the oxidation of organic compounds* // *Coordination Chemistry Reviews* – 1996. – Vol. 155. – P. 127–144.
9. Miyazakia T., Ozturka S., Onalb I., Senkan S. *Selective oxidation of propylene to propylene oxide using combinatorial methodologies* / T. Miyazakia, S. Ozturka, I. Onalb, S. Senkan // *Catalysis Today* – 2003. – Vol. 81. – No 3. – P. 473–484.
10. Ценалов В. Ф. *Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа* / В. Ф. Ценалов // *Заводская лаборатория*. – 1964. – № 1. – С. 111–112.
11. Milas N. A. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* / N. A. Milas, D. M. Surgenor // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – V. 68. – No 2. – P. 205–208.