

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

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ
 ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ
 БІМЕТАЛЕВОГО ГОМОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА
 [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)]**

© Макота О. І., Булгакова Л. В., 2017

Вивчено вплив концентрацій октену-1, гомогенного ініціатора (гідропероксиду *трет*-бутилу) та біметалевого гомогенного каталізатора [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)] на перебіг початкових стадій реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем. Показано наявність каталітичної та некаталітичної складової у процесі окиснення. Встановлено, що порядок реакції за гідропероксидом і октеном дорівнює одиниці, тоді як за каталізатором – він є менший від одиниці. Розрахована ефективна константа швидкості.

Ключові слова: окиснення, кінетичні закономірності, каталізатор, октен-1, молекулярний кисень.

O. I. Makota, L. V. Bulgakova

**KINETIC REGULARITIES OF OXIDATION OF 1-OCTENE
 BY MOLECULAR OXYGEN IN THE PRESENCE
 OF BIMETALLIC HOMOGENEOUS CATALYST
 [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)]**

© Makota O. I., Bulgakova L. V., 2017

The effect of concentrations of octene-1, homogeneous initiator (*tert*-butyl hydroperoxide) and bimetallic homogeneous catalyst [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)] on the proceeding of the initial stages of the liquid phase oxidation reaction of 1-octene-1 by molecular oxygen was studied. It was shown that the oxidation process included the catalytic and noncatalytic component. It was established that the reaction was first order with respect to hydroperoxide as well as for 1-octene, whereas less than unity in the case of catalyst. The effective rate constant was calculated.

Key words: oxidation, kinetic regularities, catalyst, octene-1, molecular oxygen.

Постановка проблеми. Інтерес до процесів рідиннофазного окиснення олефінів молекулярним киснем зумовлений можливістю отримання під час реакції цінних кисневмісних сполук, таких як епоксиди, кислоти, спирти тощо [1–3]. Істотною перевагою цього процесу є використання дешевого і екологічно чистого окисника – молекулярного кисню. Однак безпосередня взаємодія олефінів з молекулярним киснем призводить до утворення суміші кисневмісних продуктів, що, своєю чергою, зменшує селективність за цільовим продуктом. Найефективнішим методом усунення небажаних чинників та інтенсифікації процесу є використання каталізаторів під час рідиннофазного окиснення олефінів. Це дає змогу регулювати швидкість процесу загалом і скеровувати реакцію окиснення у бажаному напрямку.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Сполуки на основі платинових металів, зокрема рутенію, родію та паладію, широко використовують каталізатори у процесах гомогенного та гетерогенного каталізу. Це зумовлено їхніми фізико-хімічними властивостями, особливо широкою гамою ступенів окиснення платинових металів. Окрім того, можна легко синтезувати каталітичні комплекси, у яких платинові метали можуть мати різне лігандне оточення. Отже, можна впливати на каталітичну активність отриманих комплексів у різноманітних каталітичних процесах. Раніше ми встановили, що біметалеві гомогенні каталізатори, до складу яких входить рутеній, є активними каталізаторами процесу окиснення октену-1 молекулярним киснем [4–5].

Мета роботи – дослідити кінетичні закономірності початкових стадій перебігу реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності біметалевого гомогенного каталізатора $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$.

Експериментальна частина. Окиснення проводили у скляному термостатованому реакторі, оснащеному магнітною мішалкою. Швидкість реакції окиснення визначали за швидкістю поглинання кисню на газометричній установці [6] за температури 353 К і постійного тиску кисню, близького до атмосферного. Швидкість обертання мішалки (1000 об/хв) була достатньою для забезпечення перебігу реакції у кінетичному режимі. Для усунення впливу продуктів на кінетичні закономірності процесу початкові швидкості окиснення визначали за допомогою екстраполяції кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Додатковими дослідженнями встановлено, що в умовах проведення реакції протягом 2 год не відбувається окиснення октену-1 молекулярним киснем за відсутності у реакційній системі гомогенних ініціаторів радикальних процесів як за відсутності, так і у присутності каталізатора (Кат). З огляду на це, дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем каталізованого $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ здійснювали за наявності у реакційній системі гомогенного ініціатора радикальних процесів – гідропероксиду *трет*-бутилу (ГПТБ).

Октен-1 (ОК) – реактивний препарат фірми Aldrich, який перед використанням додатково переганяли. Усі кінетичні дослідження були проведені у хлорбензолі марки “ч”, який перед використанням додатково переганяли і сушили. Газоподібний молекулярний кисень перед подачею до реакційної системи очищали від залишків вологи і вуглекислого газу пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Каталізатор $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ приготований у Санкт-Петербурзькому державному університеті за методикою, описаною у [4]. Гідропероксид *трет*-бутилу синтезували за методикою, наведеною у [7].

Результати досліджень та їх обговорення. Під час дослідження залежності швидкості каталітичного окиснення від парціального тиску кисню встановлено, що швидкість окиснення октену-1 перестає залежати від концентрації кисню за тиску більше 5×10^4 Па. Отже, у цій області парціального тиску порядок реакції за киснем дорівнює нулю. Такий порядок реакції окиснення за киснем вказує на те, що в області парціального тиску кисню більше 5×10^4 Па, в процесі окиснення переважно беруть участь пероксидні радикали. Враховуючи це, подальші дослідження процесу рідиннофазного окиснення октену-1 у присутності гомогенного каталізатора проводились за 9×10^4 Па, тобто в області незалежності швидкості реакції від парціального тиску кисню.

Результати дослідження впливу концентрації гідропероксиду *трет*-бутилу на процес окиснення октену-1 молекулярним киснем каталізованого гомогенним біметалевим каталізатором $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ показано на рис. 1 та 2.

З рис. 1 бачимо, що із збільшенням концентрації гомогенного ініціатора об'єм поглиненого кисню у реакції окиснення октену-1 зростає. Швидкість реакції також збільшується із збільшенням кількості гідропероксиду і ця залежність має лінійний характер. Це свідчить про перший порядок реакції за гідропероксидом *трет*-бутилу.

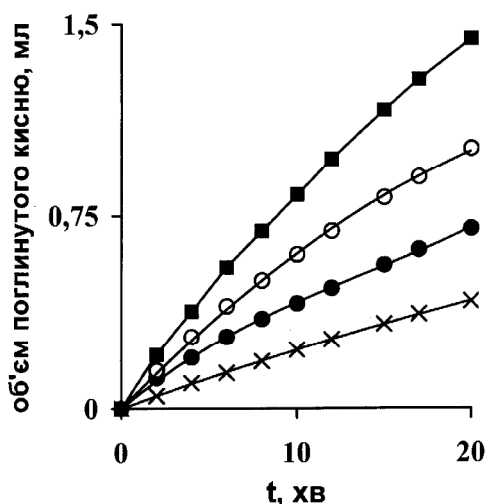


Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності ГПТБ каталізованого $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ за $[\text{ГПТБ}]$, моль/л: (■) – 0,2; (○) – 0,15; (●) – 0,1; (ˆ) – 0,05; $[\text{Кат}] = 0,007$ моль/л, $[\text{OK}]_0 = 5,2$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

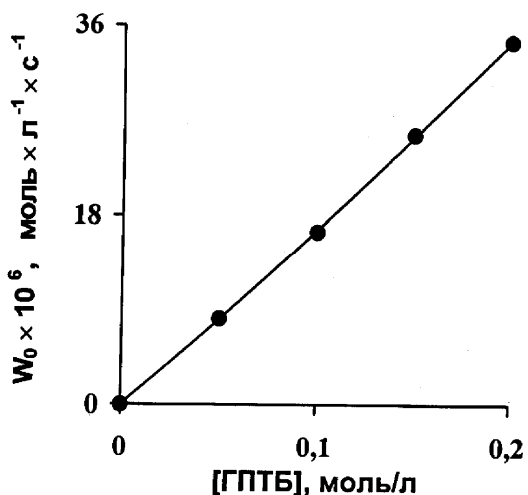


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{-Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ від концентрації ГПТБ; $[\text{Кат}] = 0,007$ моль/л, $[\text{OK}]_0 = 5,2$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

Подібні залежності отримані і за збільшення кількості субстрату окиснення, октену-1 в реакційній системі. Об'єм поглинутого кисню збільшується (рис. 3), а швидкість окиснення лінійно зростає (рис. 4) зі збільшенням концентрації ненасиченої сполуки.

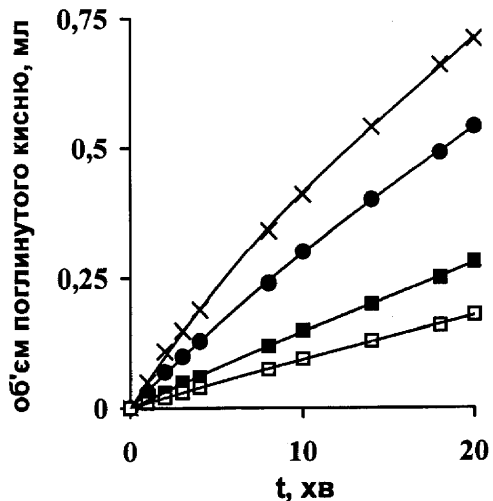


Рис. 3. Кінетичні криві поглинання кисню у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності ГПТБ каталізованого $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ при $[\text{OK}]$, моль/л: (ˆ) – 5,2; (●) – 3,8; (■) – 1,9; (□) – 0,8; $[\text{Кат}] = 0,007$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,1$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

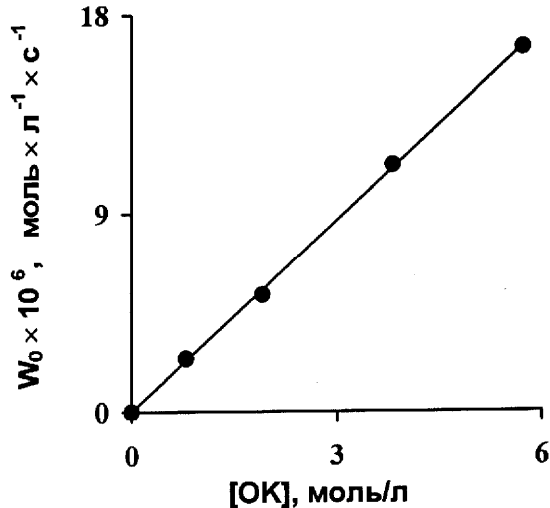


Рис. 4. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{-Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ від концентрації октену-1; $[\text{Кат}] = 0,007$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,1$ моль/л, $P_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

Вплив концентрації $[(\text{Allyl})\text{ClPd}(\text{CN})\text{Ru}(\text{Py})_4(\text{CN})\text{PdCl}(\text{Allyl})]$ у реакційній суміші на швидкість окиснення октену-1 молекулярним киснем за наявності ГПТБ показано на рис. 5–6. Бачимо, що за збільшення концентрації біметалевого каталізатора у реакційній суміші

швидкість поглинання кисню зростає, проте ця залежність має нелінійний характер. Це вказує на менший від одиниці порядок реакції за каталізатором. Варто також зазначити, що за відсутності каталізатора у реакційній системі, відбувається незначне поглинання молекулярного кисню (рис. 5). З рис. 6 також бачимо, що залежність швидкості окиснення октену-1 від концентрації каталізатора не виходить з початку координат, тобто процес містить некаталітичну складову, яка пов'язана із зародженням радикалів, за окиснення октену-1, за рахунок некаталітичного розкладу ГПТБ [8].

В області невеликих кількостей каталізатора (до 0,005 моль/л) можна отримати лінійну залежність в координатах $W_{O_2} - [Кат]^{0,5}$, яку показано на рис. 7. Це вказує на те, що порядок за каталізатором дорівнює 0,5.

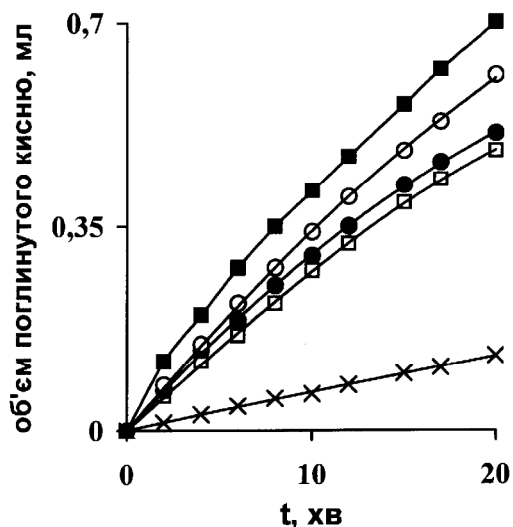


Рис. 5. Кінетичні криві поглинання кисню у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності ГПТБ каталізованого $[(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)_4(CN)PdCl(Allyl)]$ за $[Кат]$, моль/л: (■) – 0,005; (○) – 0,0025; (●) – 0,0013; (□) – 0,0006; (×) – без каталізатора; $[OK]_o = 5,2$ моль/л, $[ГПТБ]_o = 0,1$ моль/л, $P_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

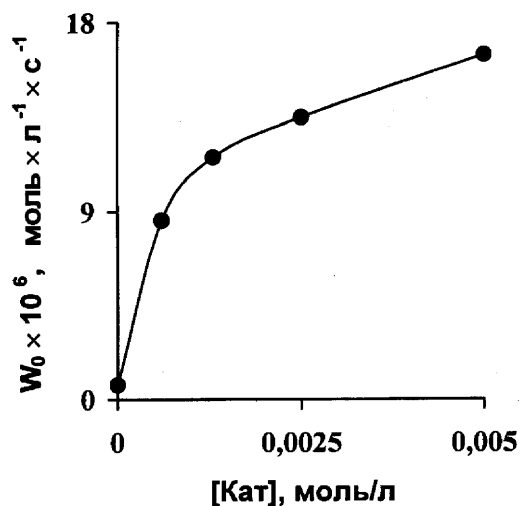
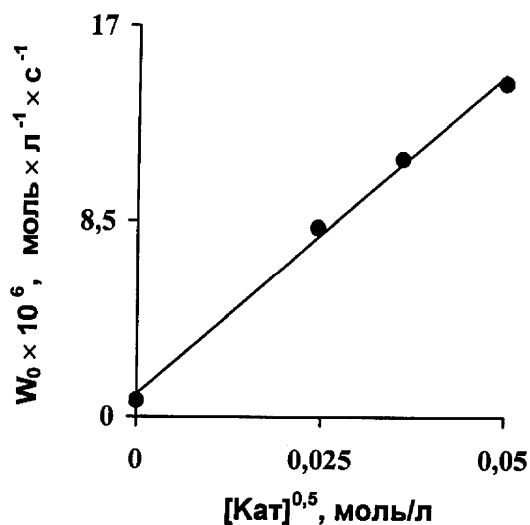


Рис. 6. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності $[(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)_4(CN)PdCl(Allyl)]$ від концентрації каталізатора; $[OK]_o = 5,2$ моль/л, $[ГПТБ]_o = 0,1$ моль/л, $P_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К

Рис. 7. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності $[(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)_4(CN)PdCl(Allyl)]$ від $[Кат]^{0,5}$; $[OK]_o = 5,2$ моль/л, $[ГПТБ]_o = 0,1$ моль/л, $P_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 333$ К



Аналізуючи отримані експериментальні залежності, швидкість рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем за наявності гомогенного ініціатора радикальних процесів, гідропероксиду *трет*-бутилу, у присутності [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)] у початковий період часу можна описати таким кінетичним рівнянням:

$$W_{O_2} = k_{\text{еф}}[\text{OK}]_0[\text{ГПТБ}][\text{Кат}]^{0,5},$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості окиснення.

Цю константу визначали із тангенса кута нахилу лінійних залежностей початкової швидкості окиснення від початкових концентрацій гідропероксиду і октену-1. Розрахована в такий спосіб $k_{\text{еф}}$ становить $(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-6}$ л/(моль×с).

Висновки. Досліджено кінетичні закономірності реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем за наявності гідропероксиду *трет*-бутилу каталізованої [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)]. На основі отриманих результатів стосовно перебігу каталітичного окиснення октену-1 можна зробити висновок, що досліджений біметалевий гомогенний каталізатор у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем бере участь у реакції зародження радикалів, за рахунок його взаємодії з гідропероксидом *трет*-бутилу. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення глибоких стадій процесу окиснення октену-1 у присутності [(Allyl)ClPd(CN)Ru(Py)₄(CN)PdCl(Allyl)].

1. Besse P., Veschambre H. *Chemical and biological synthesis of chiral epoxides*. // *Tetrahedron*. – 1994. – Vol. 50. – P. 8885–8927. 2. Diez D., Beneitez M. T., Marcos I. S. *Regio- and stereoselective ring opening of epoxides. Enantioselective synthesis of 2,3,4-trisubstituted five-membered heterocycles* // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. – Vol. 13, № 6. – P. 639–646. 3. Bregeault J.-M. *Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies* // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 3289–3302. 4. Трач Ю. Б., Макота О. И., Булгакова Л. В., Черкасова Т. Г., Никольский А. Б., Варшавский Ю. С. *Двухъядерные металлоорганические комплексы родия – катализаторы реакции жидкофазного окисления октена-1* // *Общая химия*. – 2010. – Т. 80, Вып. 3. – С. 1–2. 5. Трач Ю. Б., Макота О. И., Черкасова Т. Г., Гальдинг М. Р., Варшавский Ю. С. *Каталитические свойства металлорганических комплексов родия в реакции окисления октена-1 молекулярным кислородом* // *Общая химия*. – 2010. – Т. 80, Вып. 7. – С. 1207–1208. 6. Цепалов В.Ф. *Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа* // *Заводская лаборатория*. – 1964. – № 1. – С. 111–112. 7. 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. – Vol. 68, No. 2. – P. 205–208. 8. Трач Ю. Б., Булгакова Л. В. *Початкові стадії рідиннофазного окиснення октену-1 у присутності боридів хрому і молібдену* // *Укр. хим. Журнал*. – 2005. – Т.71, № 5. – С. 38–41.