



ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА КАТАЛИЗАТОРА РОДИЯ С N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ (РН-ФАК).

Мухамедов А.

Умарова М.Б.

Исмоилов Б.М.

Жовлиева Н.Ш.

Ташкентский Химико Технологический институт

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7800678>

АННОТАЦИЯ

Нами исследовано и изучено состав продуктов гидрирования олефинов, факторов влияющих на скорость присоединения водорода к субстрату, предложено возможный механизм протекания процесса. Также, исследовано каталитические свойства гомогенных металлокомплексных родиевых катализаторов в реакциях гидрирования олефинов.

Ключевые слова: гидрирования олефинов, металлокомплексные катализаторы, изомеризация олефинов, гомогенные и гетерогенные катализаторы.

Экологически безопасные процессы, малоотходные и даже безотходные технологии, комплексная переработка отходов, защита окружающей среды - эти понятия являются ключевыми при создании новых технологий получения различных веществ, материалов и энергии. Выбор каталитических реакций с максимально возможной атомной селективностью и создание селективно действующих катализаторов - основной путь развития промышленного органического и нефтехимического синтеза.

В промышленных процессах применяют разнообразные гетерогенные катализаторы: мелкодисперсные или гранулированные, катализаторы в виде металлических сеток и др. Все более популярными становятся гомогенные металлокомплексные катализаторы, работающие весьма активно и селективно в относительно мягких условиях. В этой связи синтез и исследования новых высокоселективных гомогенных катализаторов и изучения их каталитических свойств представляет большой интерес и является актуальной проблемой сегодняшнего дня.

Целью исследования является изучение состава продуктов гидрирования олефинов, факторов влияющих на скорость присоединения водорода к субстрату, предложить возможный механизм протекания процесса. Также, исследование каталитических свойств гомогенных металлокомплексных родиевых катализаторов в реакциях гидрирования олефинов. Данный катализатор мало изучен, известно только, что он ускоряет реакции присоединения водорода к олефинам.

Методика исследования

Реакции гидрирования непредельных соединений с помощью гомогенных катализаторов проводили на лабораторной установке (рис.1)

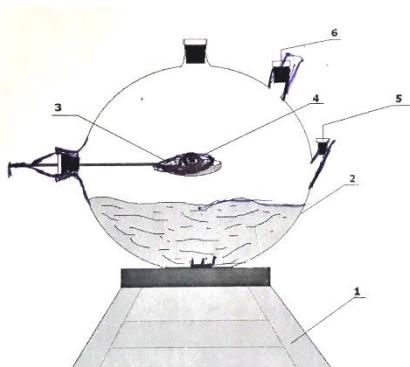


Рис. 1. Лабораторная установка.

1.Магнитная мешалка. 2.Колба специальная, 3.Катализатор, 4.Стеклянная ложечка, 5.Пробка для отбора проб, 6.Вход для подачи водорода.

Приборы и реактивы: круглодонная колба с 4 отверстиями, и стеклянной ложечкой, реометр, термостат, гидрируемое вещество, комплексный катализатор, растворитель (этанол, бензол,) и водород (газ).

Важно, перед проведением реакции, подвергать ректификацию растворителя для очистки от примесей.

Методика проведения эксперимента:

Перед проведение эксперимента в колбу (2) вставляется стеклянная ложечка с набранным на нее катализатором, на ее конце имеется пробка, для герметичного закрытия отверстия, проводится дегазация установки водородом, для того чтобы удалить оставшийся кислород в колбе, так как кислород пагубно влияет на катализатор, абсорбируясь на его активных центрах.

Послу дегазации переворачивая стеклянную ложечку с катализатором (4), смешиваем катализатор с растворителем. Включаем магнитную мешалку (5), она с постоянной скоростью перемешивает раствор гидрируемого вещества и растворителя, обеспечив кинетическую область протекания процесса. Растворитель нужен, для растворения и диссоциации комплексного катализатора на ионы, так, как активным центром в данном катализаторе является ион металла окруженного лигандами, в данном случае активатором катализатора служит сам водородный газ. Спустя некоторое время через отверстие (5) отбираем пробу с помощью шприца.

Для анализа проб мы используем газо-абсорбционную хроматографию и рефрактометрический метод анализа.

Приготовление комплексного катализатора

Хлоротрис(трифенилфосфин)родия(I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Комплекс получали кипячением в атмосфере азот этанольного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с шестью молекулярными эквивалентами трифенилфосфина. Образуются красно-коричневые кристаллы $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ с почти количественным выходом по методике, описанной в работе [36]. Анализы продуктов реакции и исходного вещества проводили методом газожидкостной хроматографии. Состав продуктов превращения углеводородов до C_5 анализировали при комнатной температуре на колонке длиной 6 м (\varnothing 3мм) с β, β' -оксидипропионитрилом (15%) на целлите-22 при температур 40° и 70°.

Свойства испытуемого комплексного катализатора сравнивали с гетерогенным катализатором Rh-C.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Полученные результаты позволяют сопоставить поведение изученных комплексов родия в реакциях гидрирования и изомеризации непредельных соединений. Большой интерес к гидрирующей системе с участием хлортрис(тифенилфосфин)родий(I) вызван:

- легкостью ее применения;
- большой активностью этой системы при правильном ее использовании в мягких условиях по сравнению с активностью многих хорошо известных гетерогенных катализаторов;
- высокой специфичностью этой системы по отношению к олефинам, полиенам, сопряженным диенам (но не к ароматическим соединениям) и ацетиленам и некоторой селективностью в этом круге субстратов; пригодностью этой системы для детального исследования механизма. В этом случае оказалось возможным выделить и исследовать некоторые из промежуточных соединений, образующихся в каталитическом цикле, и показать, каким путем действуют на молекулярном уровне различные ингибиторы и яды.

Каталитические свойства комплекса Rh-ФАК, плохо изучены. В нашей работе исследовались каталитические свойства этого комплекса в реакциях гидрирования олефинов и диеновых углеводородов.

Опыты проводили при 60°C и интенсивном перемешивании. Для каждого опыта брали $4,5 \cdot 10^{-4}$ - $8,9 \cdot 10^{-4}$ м катализатора и $5,10^{-3}$ - 10^{-2} м гидрируемого вещества. Растворитель – диметилформамид (25 мл). Раствор комплекса в ДМФ предварительно встряхивали в атмосфере водорода в течение 3 часов. По ходу реакции гидрирования измеряли скорость поглощения водорода и отбирали пробы для хроматографического анализа. Кинетика реакции. Кинетические кривые гидрирования непредельных углеводородов приведены на (рис.2), из которого видно, что реакция идет со снижающейся скоростью.

Таблица-1. Отношение начальных скоростей гидрирования ($v_{\text{гидр}}$) и изомеризации ($v_{\text{изом}}$) олефинов

Олефин	Отношение ($v_{\text{гидр}}$) / ($v_{\text{изом}}$) олефинов		
	Rh - ФАК	RhCl(PPh ₃) ₃	Rh/C (5%)
Пентен-1	1,45	32,1	1,17
3-метилбутен-1	8,3	33,5	2,3
Цис-пентен-2	0,6	36,0	0,47
Транс-пентен-2	0,9	90,0	0,72

В таблице (1) приведены данные о начальных скоростях гидрирования углеводородов. Они позволяют сравнить активность исследуемого комплекс родия с фенилантраниловой кислотой с активностью гомогенного трифенилфосфинового и гетерогенного катализаторов Rh- C .

Как видно из таблицы, активность фенилантранилового комплекса (отнесенная к единице веса металла) существенно ниже активности трифенилфосфинового комплекса и гетерогенного катализатора Rh- C.

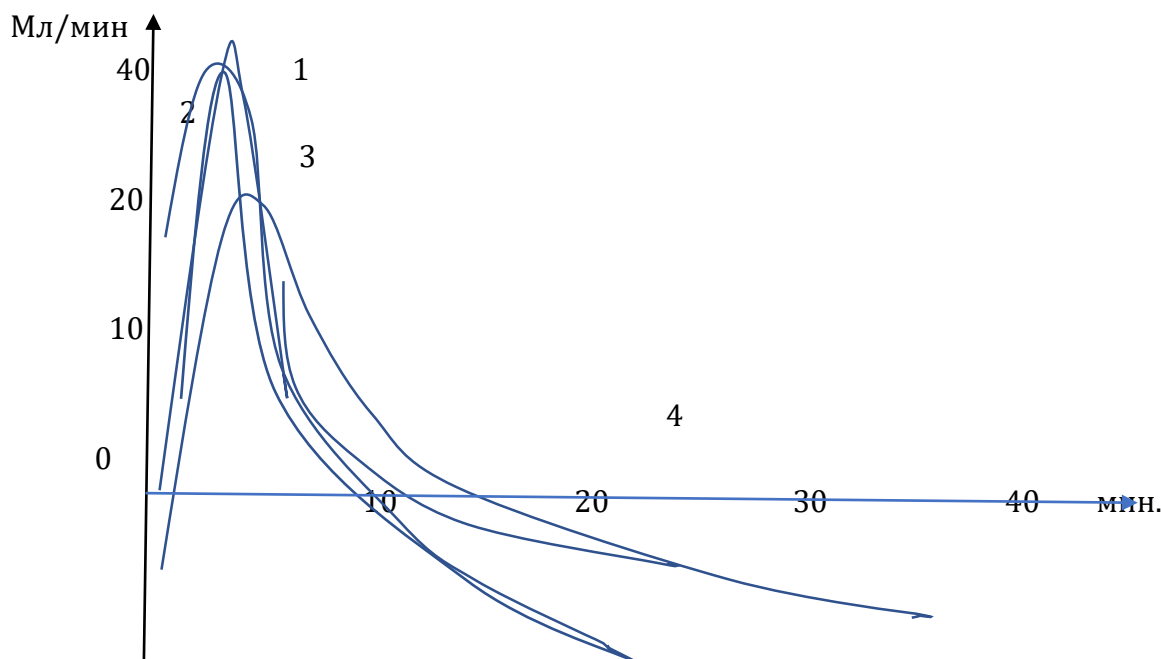


Рис.2 Кинетические кривые гидрирования непредельных углеводородов на Rh-ФАК: Пентен-1(1) 2-метилбутадиен-1.3(2), цис-пентадиен-1.3(3), транс-пентадиен-1.3(4). Комплекс Rh-ФАК катализирует реакции гидрирования и изомеризации олефинов. Например, на Rh-ФАК в присутствии водорода для пентена-1 отношение скоростей гидрирования и изомеризации пентена-1 равно 1,45. Разветвление углеродной цепи олефина снижает скорость изомеризации. Отношение $v_{\text{гидр}}/v_{\text{изом}} = 8,3$. Цис-транс превращение пентенов-2 протекает с большой скоростью, чем гидрирование. В процессе гидрирования первым из смеси β -олефинов исчезает цис – пентен-2. Направление процесса сходно с превращением α -олефина. В основном гидрируется C=C – связь и образуется пентан. Наряду с продуктом гидрирования образуются продукты изомеризации – пентена-2. Отношение

$$\frac{\text{пентен-1}}{\text{пентен-2}}$$

(в момент поглощения 0,8 моля водорода) примерно 5:1. С самого начала процесса наблюдается образование парафина. Его содержание в катализате на стадии поглощения 0,2 моля H_2 превышает 15,4%.

Состав катализатора, %

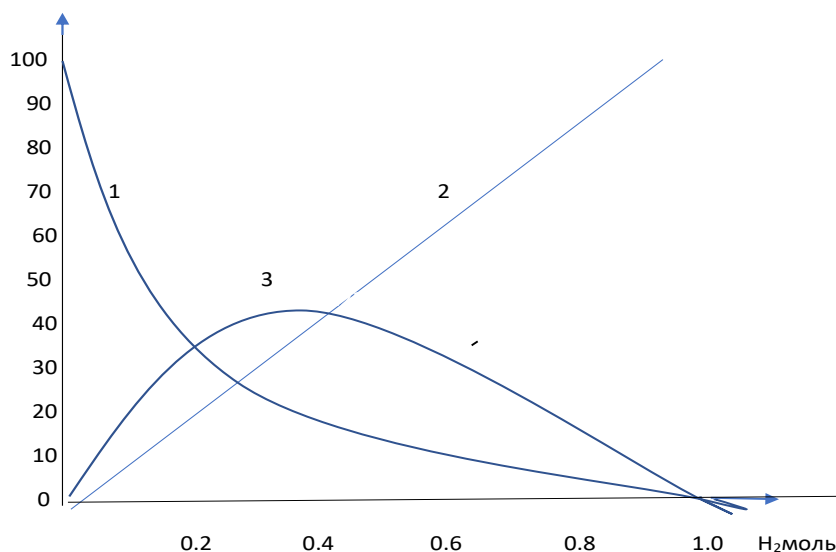


Рис.3. Гидрирование цис-пентена-2(1) на Rh-ФАК,
н-пентан (2), транс-пентен-2(3).

ВЫВОДЫ.

1. Изучались каталитические свойства комплексов одновалентного родия с трифенилфосфином и ароматическими аминокислотами в реакциях гомогенного гидрирования непредельных углеводородов.

2. Установлено, что в условиях гидрирования Rh-ФАК активирует реакции перемещения C=C- связи α -олефинов и цис-транс-превращения β -олефинов.

Использованные литературы:

1. Carsiglione M. Giordano R. // Organometal chem. Vol. 27(2005)
2. Калинин В. Н. Мелькин О. А. Сахарова Ф.Ф. // Сер хим (1985)
3. Курсанов Д. Парнес З. Каленкин М. // Ионное гидрирование. Москва «Химия» (2000)
4. Коломников И.С. Кунаев В. Н. Вольпин М.Е // Успехи химии. Т 43 (2004)