

Золі металів у каталізі обриву ланцюгів окиснення органічних сполук

Г.О. Ковтун, В.О. Плужніков, Г.Ф. Пустарнакова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення органічних сполук (циклогексиламін, бензиловий спирт, вазелінова олива) золями металів $M_n = \text{Co}, \text{Pd}, \text{Mo}, \text{W}$ (середній діаметр частинок 8–25 нм). Виміряно стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну $f \gg 1$ (75 °C).

До переліку актуальних й економічно доцільних проблем сучасної нафтохімії належить проблема створення стабілізаторів окиснення нафтопродуктів [1]. Використання традиційних стабілізаторів окиснення (алкілфенолів, ароматичних амінів, хінонів тощо) малоефективне і перш за все тому, що вони здебільшого функціонують як стехіометричні реагенти в реакціях, які відповідають за стабілізацію окиснення. Ключовою стадією, яка відповідає за цей процес, є стадія обриву ланцюгів за участю пероксильних ROO^\cdot та алкільних R^\cdot радикалів на молекулах стабілізатора [2].

Систематичне дослідження перетворень вільних радикалів за наявності золів і нанозолів металів M_n відсутнє, що стримує створення фундаментальних основ ефективних стабілізаторів окиснення [3].

Метою цієї роботи є дослідження виявленого нами явища каталітичного обриву ланцюгів окиснення органічних сполук золями металів $M_n = \text{Co}, \text{Pd}, \text{Mo}, \text{W}$.

Матеріали і методи досліджень

Золі молібдену, кобальту і вольфраму одержано за методикою термічного розщеплення карбонілів металів [4] у дисперсійних середовищах – циклогексиламіні і вазеліновій оливі. Середній діаметр частинок металів становив: молібдену – 8–22, кобальту – 9–15, вольфраму – 12–25 нм (метод растрової електронної спектроскопії [5]; прилад "Мікроскан МС-20"). Золь паладію одержували за умов відновлення його ацетату (марка "ч.д.а") монооксидом карбону, згідно з методикою [6] (50–80 °C, середній діаметр частинок паладію 8–16 нм, рис. 1).

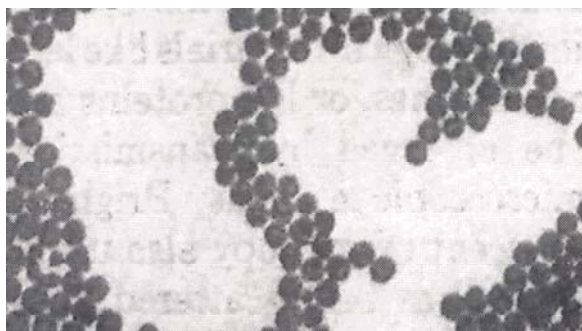
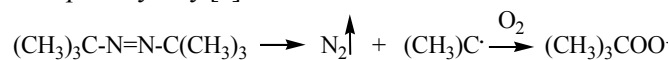


Рис. 1. Золь паладію на поверхні полірованого зразка сталі ШХ-15

Методику кінетичних вимірів і оброблення експериментальних даних наведено у роботі [2]. Циклогексиламін "ч.д.а", бензиловий спирт ("ч." та вазелінова олива (ГОСТ 3582-84) очищали від можливих домішок антиоксидантів 2-разовим пропусканням через колонку з активованим вугіллям у середовищі аргону з наступною дистиляцією у вакуумі (90 °C) [2]. Як інертний до окиснення розчинник використано бензол ("ч.д.а."), очищений аналогічно. Ініціатором термічного окиснення було використано азо-ізо-бутилонітрил, перекристалізований з етанолу. *Трет*-бутилпероксильні радикали генерували фотолізом ініціатора – 2,2'-азо-ізо-*трет*-бутану [2]:



Гідроперокси, що утворюються під час окиснення органічних субстратів, аналізували методом йодометрії [7]. Інші продукти досліджуваних реакцій (бензальдегід, циклогексилімін, *трет*-бутанол) аналізували методом газорідинної хроматографії: прилад ЛХМ-80, скляна колонка 80 x 0,2 см, заповнена цеолітом-545 з 30 % динонілфталату, газ-носіє – He, 115 °C. Ізобутилен визначено методом газової хроматографії на хроматографі "Хром-5", із скляною колонкою 150 x 0,3 см, заповненою полісорбом-1, газ-носіє – He, 60 °C. *Трет*-бутилпероксид оцінювали методом інфрачервоної спектроскопії [7, 8]. Константу швидкості ініціювання ланцюгів окиснення азо-ізо-бутилонітрилом k_i розраховували, згідно з даними праці [2].

Результати дослідження та їх обговорення

Золі металів спричиняють гальмування окиснення досліджуваних субстратів (рис. 2, 3) і тривалий час зберігають постійну швидкість їх окиснення. Періоди гальмування окиснення τ_z у багато разів перевищують час одноразового обриву ланцюгів (теоретичний період індукції $\tau = f[M_n]_0/W_i$, де W_i – швидкість ініціювання ланцюгів окиснення; f – стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів). Так, у досліді за початкової концентрації золю паладію, рівної $9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, теоретично розрахований період індукції τ становив 100 хв (окиснення циклогексиламіну, 75 °C, $W_i = 9,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)).

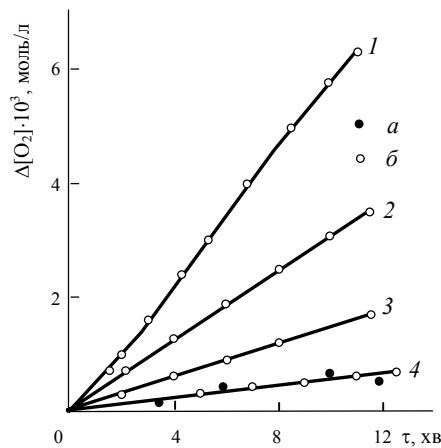


Рис. 2. Кінетика поглинання кисню циклогексиламіном за відсутності золю паладію (1) і у його наявності: 2 – $1,9 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3,9 \cdot 10^{-4}$; 4 – $9,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $W_i = 9,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с); $a - P_{O_2} = 0,1$ МПа; $б - 0,02$ МПа; 70°C

Однак і після 30 год проведення досліду швидкість окиснення вольфраму не змінилася, тобто на одній молекулі M_n обривалося більше ніж 18 реакційних ланцюгів.

У таблиці наведено оцінку параметра f (метод трансформації кінетичних кривих [1]) для досліджуваних золів металів.

Брутто-стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну f золями металів при 75°C

Золь металу M_n	Паладій	Молибден	Вольфрам
Середній діаметр			
M_n , нм	10–16	8–20	12–25
f	>100	110 ± 20	46 ± 18

Із цих даних випливає, що параметр $f \gg 1$, тобто золі цих металів є гетерогенними каталізаторами обриву ланцюгів окиснення.

Відомо [1, 2], що стаціонарні концентрації носіїв ланцюгів окиснення органічного субстрату RH пов'язані співвідношенням

$$[ROO] / [R] = k'_p [O_2] / k_p [RH] = P_{O_2} / \text{const.}, \quad (1)$$

де k_p і k'_p – константи швидкості продовження ланцюгів окиснення ($ROO + RH$) і ($R + O_2$) відповідно; P_{O_2} – парціальний тиск O_2 .

Якби обрив ланцюгів окиснення RH здійснювали за реакцією алкільних радикалів R із золь металу, то зі зменшенням парціального тиску кисню P_{O_2} мала б пропорційно падати швидкість окиснення. Однак експериментальні дані, наведені на рис. 2, засвідчують, що в інтервалі $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа швидкість окиснення вольфраму залишається постійною, тобто не залежить від початкової концентрації O_2 . Отже, каталітичний обрив ланцюгів окиснення на золях металів при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа іде за участю лише пероксильних радикалів $ROO\cdot$.

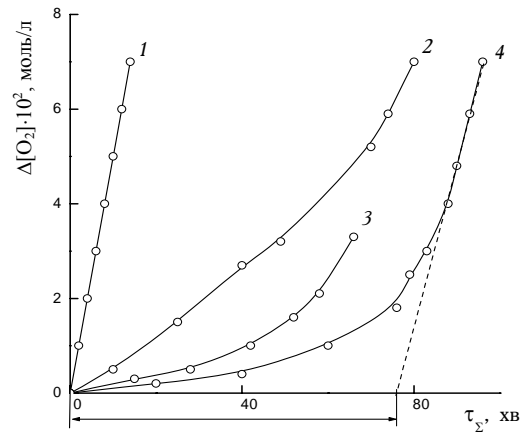
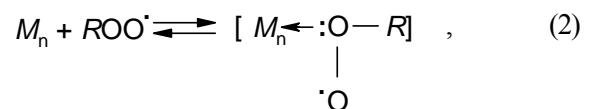
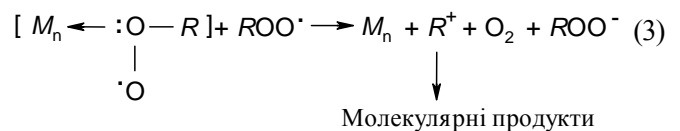


Рис. 3. Кінетика поглинання кисню (режим автоокиснення, $P_{O_2} = 0,2$ МПа) вазеліною оливою при 160°C за відсутності (1) та наявності 0,4 (2), 0,8 (3) та 1,2 % мас. частки золю молибдену (4)

Вірогідно (за аналогією з молекулярними наноклас-терами паладію [7]), що акту загибелі ланцюга $ROO\cdot$ передуює стадія його координації:

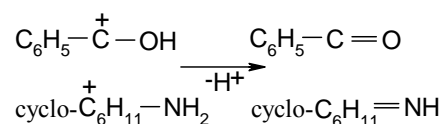


яка підвищує електрофільність носія ланцюга – пероксильного радикала – і полегшує, очевидно, наступну стадію відновлення іншого пероксильного радикала $ROO\cdot$ [7]:

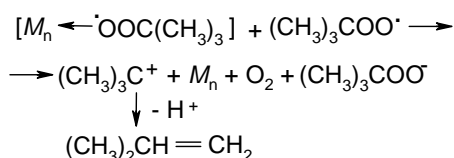


Стадії (2) і (3), які чергуються, можуть складати каталітичний цикл обриву ланцюгів окиснювання ($f \gg 1$), в якому золь металу виконує роль антиоксиданта багаторазової дії.

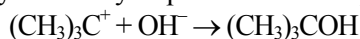
Основним продуктом стабілізованого окиснення бензильного спирту є бензальдегід, а циклогексиламіну – циклогексилімін. Наприклад, у досліді при $W_i = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л · с) і $[Pd_n]_0 = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л за 70 хв утворилося близько $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензальдегіду. Утворення бензальдегіду та циклогексиліміну можна уявити через інтермедіат – карбокатион:



Прямим підтвердженням перебігу стадії (3) через проміжне утворення карбокатиону є накопичення ізо-бутилену в системі $\{M_n - (CH_3)_3COO - \text{абсолютний бензол}\}$:



Наприклад, у досліді за початкової концентрації $[Pd_n]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л і швидкості фотохімічного генерування радикалів $(CH_3)_3COO\cdot$, рівної $2,6 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), за 60 хв утворилося $\approx 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ізобутилену (50 °С). За наявності води ($\sim 0,1$ моль/л) поряд з ізобутиленом утворюється також трет-бутанол:



Таким чином, отримані результати засвідчують існування нової області перспективного використання золів перехідних металів – як стабілізаторів окиснення органічних сполук.

Дослідження виконано за фінансової підтримки програми НАН України "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології" (Договір № 106/04-Н).

1. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
2. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
3. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
4. Белозерский Н.А., *Карбонилы металлов*, Москва, Химия, 1958.
5. *Практическая растровая электронная микроскопия* / Под ред. Д. Гоулдстейна, Х. Яковица, Москва, Мир, 1978.
6. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Гентош О.И. и др., *Докл. АН СССР*, 1977, **237** (3), 645–648.
7. Kovtun G.A., Kameneva T.M., Gladys S.A. et al., *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344** (9), 957–964.
8. Антоновский В.А., Бузланова М.И., *Аналитическая химия органических пероксидов*, Москва, Наука, 1965.

Надійшла до редакції 17.11.2004 р.

Золи металлов в катализе обрыва цепей органических соединений

Г.А. Ковтун, В.А. Плужников, Г.Ф. Пустарнакова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления органических соединений (циклогексилламин, бензиловый спирт, вазелиновое масло) золями металлов $M_n = Co, Pd, Mo, W$ (средний диаметр частиц 8–25 нм). Измерены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексилламина $f \gg 1$ (75 °С).

Catalysis of organic compounds oxidation chains termination by zoles of metals

G.O. Kovtun, V.A. Pluzhnikov, G.F. Pustarnakova

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

The catalysis of organic compounds oxidation chains termination (cyclohexylamine, benzyl alcohol, vaseline oil) by zoles of metals $M_n = Co, Pd, Mo, W$ (average diameter of particles of 8–25 nm) has been found out. The stoichiometric coefficients of cyclohexylamine oxidation chains termination $f \gg 1$ (75 °С) have been determined.