

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Байрамова З.Э. Email: Bayramova17140@scientifictext.ru

*Байрамова Захра Элхан – докторант,
кафедра химии и технологии неорганических веществ,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика*

Аннотация: установлен факт существенной активации молекулярного кислорода и бутена в результате координирования их соединениями переходных металлов в процессе комплексообразования. Предложен комбинированный катализатор, позволяющий проводить реакцию окисления бутена до метилэтилкетона в мягких условиях (при низкой температуре, атмосферном давлении) с высоким выходом и селективностью целевого продукта. Предложенная бинарная система способна координировать молекулярный кислород и бутен-1 и тем самым появляется возможность вести реакцию окисления не непосредственно между бутен-1 и O₂, а с помощью специфической системы сложного катализатора, позволяющего реагировать их друг с другом в активированном координированном состоянии. Мягкие условия протекания реакции значительно уменьшают количество побочных продуктов и упрощают стадию получения и выделения основного продукта - метилэтилкетона.

Ключевые слова: комплексные соединения, молекулярный кислород, метилэтилкетон, окисление.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF OXYGEN COMPLEX COMPOUNDS OF 3D-TRANSITION METALS

Bayramova Z.E.

*Bayramova Zahra Elhan - Doctoral Student,
DEPARTMENT CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN*

Abstract: the fact of significant activation of molecular oxygen and butene as a result of their coordination by transition metal compounds in the process of complexation has been established. A combined catalyst is proposed that allows the oxidation of butene to methyl ethyl ketone to be carried out under mild conditions (at low temperature, atmospheric pressure) in high yield and selectivity of the target product. The proposed binary system is able to coordinate molecular oxygen and butene-1 and thus it is possible to conduct the oxidation reaction not directly between butene-1 and O₂, but with the help of a specific system of a complex catalyst that allows them to react with each other in an activated coordinated state. Mild reaction conditions significantly reduce the amount of by-products and simplify the step of obtaining and isolating the main product, methyl ethyl ketone.

Keywords: complex compound, molecular oxygen, methyl ethyl ketone, oxidation.

УДК:541.54

ВВЕДЕНИЕ

Для современной прикладной химии часто весьма существенна специфическая активизация простых молекул, многие из которых могут быть использованы в качестве лигандов. Такие молекулы при комплексообразовании могут настолько активизироваться, что становятся способны вести процессы, имеющие практическое значение.

Чрезвычайно важные свойства имеют комплексные соединения переходных металлов с органическими лигандами, связывающие молекулярный кислород. Этот тип комплексных соединений имеет перспективы с точки зрения возможности их использования в качестве окисляющих агентов в окислительных реакциях органических веществ.

В живой природе роль таких кислородных комплексов, включающих в свой состав ионы переходных металлов, играют ферменты. С этой точки зрения поиск новых каталитических систем, являющихся моделями ферментов, способных в мягких условиях проводить реакции окисления субстратов, образовывать стабильные кислородные комплексы с переходными металлами, является актуальным. Весьма незначительна информация о реакционной способности оксигенированных комплексов переходных металлов. Вместе с тем,

имеющиеся данные позволяют считать, что координированный молекулярный кислород во многих соединениях находится в активизированном состоянии [1, 2].

Интерес к активации координированного молекулярного кислорода вызван также возможностью образования короткоживущих интермедиатов в гомогенно-каталитических реакциях автоокисления. Особое значение для выяснения механизмов реакции представляют исследования реакционной способности O_2 в оксигенированном комплексе.

В хорошо изученном Вакер процессе с использованием окислительно-восстановительной системы водного раствора Pd-Cu окисление пропилена до ацетона проводится относительно легко, но в случае бутена-и высших олефинов с числом атома углерода от 5 и выше реакция замедляется, потому что олефины плохо растворяются в воде, следовательно производство метилэтилкетона с помощью этого катализатора практически не осуществляется.

С целью поиска эффективного катализатора реакции окисления бутена-1 до метилэтилкетона нами проведены обширные исследования каталитических свойств хлоридов 3d-переходных металлов в реакции окисления бутена-1 молекулярным кислородом [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов одновалентной меди с молекулярным кислородом был осуществлен растворением безводного хлорида в гексаметилфосфорамиде. В качестве модифицирующего лиганда был использован бензонитрил.

В емкость объемом 500 мл со шлифованной пробкой ввели 5 г, 50ммоль $Cu(1)Cl$ безводного хлорида одновалентной меди и 212 г растворителя гексаметилфосфорамид-ГМФА для приготовления раствора комплекса $Cu(1)Cl \cdot ГМФА$. Далее в другую емкость объемом 500 мл, со шлифованной пробкой ввели 1,3 г, 7 ммоль $Pd(2)Cl_2$, 170 г бензонитрила (C_6H_5CN) для приготовления раствора комплекса $Pd(2)Cl_2 \cdot C_6H_5CN$. Затем оба раствора переносим в реактор, объемом 1 л для приготовления раствора катализатора 500 мл, содержащего 0,1 моль/л $Cu(1)Cl$ и 0,015 моль/л $Pd(2)Cl_2$. Через этот раствор был пропущен 1000 мл молекулярный кислород при температуре $25^{\circ}C$ и давлении 1 атм. Кислород 430 мл, 19 ммоль был поглощен с образованием раствора, содержащего кислородный комплекс с концентрацией 0,038 моль/л. Затем через раствор был пропущен азот, в результате были удалены только кислород, оставшийся в газовой фазе реактора и физически растворенный кислород, а удаление связанного O_2 из кислородного комплекса в растворе не наблюдалось. После этого был пропущен через раствор бутен-1 объемом 1000 мл при температуре $25^{\circ}C$ и давлении 1 атм.

Бутен-1 объемом 550 мл, 25 ммоль был поглощен с образованием концентрации Б-1 в растворе 0,014 моль/л. Сразу после этого раствор был нагрет до $80^{\circ}C$, реакция продолжалась 1 и 2 часа, затем раствор охлаждали и анализировали образовавшиеся продукты газовой хроматографией. В результате было найдено, что МЭК образовался в количестве 2,2 г 31ммоль после 1 часа и 2,5 г 35 ммоль после 2 часов. Выход МЭК увеличился и составил 80% через 1 час и 82% через 2 часа.

С добавлением дополнительного комплексообразующего агента- 961 г 8 ммоль сульфолана выход МЭК увеличился на 92% после 1 час и на 98% после 2 часа. Таким образом, было установлено что, добавление основного растворителя - сульфолана увеличивает выход МЭК.

По этой методике был и синтезированы комплексы 3d-переходных металлов (таблица 1). Установлен состав синтезированных комплексов и изучены их свойства спектроскопическим методом. Наилучшие результаты получены с использованием соли одновалентной меди.

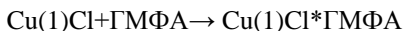
Таблица 1. Выход метилэтилкетона в присутствии различных катализаторов

Номер №	Катализатор	T ⁰ C	Выход ,МЭК(г, %)	
			1 час	2 час
1.	$CuCl+PdCl_2/hmfa+PhCN$	60	0,6 г. 20%	0,8 г. 30%
2.	$CuCl+PdCl_2/hmfa+PhCN$	80	2,2 г. 80%	2,5 г. 82%
3.	$CuCl+PdCl_2/hmfa+PhCN+sulfolan$	80	2,53 г. 92 %	2,7 г. 98%
4.	$TiCl_3+PdCl_2/hmfa+PhCN+ sulfolan$	80	0,9 г. 34 %	1,1 г. 40%
5.	$VCl_3+PdCl_2/hmfa+PhCN+ sulfolan$	80	1,43 г. 52%	1,62 г. 59%
6.	$TiCl_3+PtCl_2/hmfa+PhCN+ sulfolan$	80	1,23 г.	1,43 г.

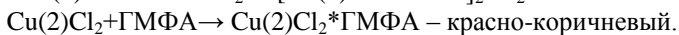
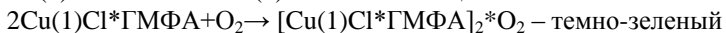
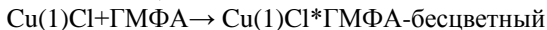
			45%	52%
7.	VCl ₃ +PtCl ₂ /hmfa+PhCN+ sulfolan	80	1,73 г. 63%	1,93 г. 70%
8.	CuCl+PtCl ₂ /hmfa+PhCN+ sulfolan	80	2,64 г. 96%	2,7 г. 98%
9.	CuBr+PdCl ₂ /hmfa+PhCN+ sulfolan	80	2,4 г. 86%	2,6 г. 94%
10.	CuJ+PdCl ₂ /hmfa+PhCN+ sulfolan	80	2,42 г. 88%	2,64 г. 96%
11.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,58 г. 21%	0,82 г. 30%
12.	FeCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,77 г. 28%	0,88 г. 32%
13.	CoCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,66 г. 24 %	0,82 г. 30%
14.	NiCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,58 г. 21%	0,71 г. 26 %
15.	ZnCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,5 г. 18%	0,66 г. 24%
16.	MnCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,6 г. 22%	0,74 г. 27%
17.	CrCl ₃ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0,82 г. 30%	0,99 г. 36%
18.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+C ₃ H ₇ CN	80	0,58 г. 21%	0,69 г. 25%
19.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+PhF ₃	80	2,53 г. 92%	2,6 г. 94%

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что синтезированные комплексы меди являются эффективными катализаторами этой реакции и на промежуточном этапе образуют стабильные комплексы с молекулярным кислородом. Растворение Cu(1)Cl в жидком гексаметилфосфорамиде (ГМФА) привело к образованию следующего комплекса:



Обычно когда раствор соединения Cu(1) абсорбирует кислород одновалентная медь окисляется кислородом в двухвалентную медь. Ожидалось, что подобная реакция окисления происходит и в этом случае. Однако раствор комплекса двухвалентного медного соединения Cu(2)Cl₂ и ГМФА является красно-коричневым. В нашем же случае, когда раствор Cu(1)Cl*ГМФА абсорбирует кислород, комплекс имеет темно-зеленый цвет.



Были сняты УФ-спектры поглощения растворов этих веществ. Спектры раствора комплекса Cu(1) и раствор комплекса поглощения O₂ совершенно отличаются от спектров раствора комплекса Cu(2), а комплекс с поглощением кислорода, имеющий зеленый цвет, имеет максимум поглощения при 265 нм, что свидетельствует об образовании кислородного комплекса, где молекула кислорода координирована (рис. 1) [5].

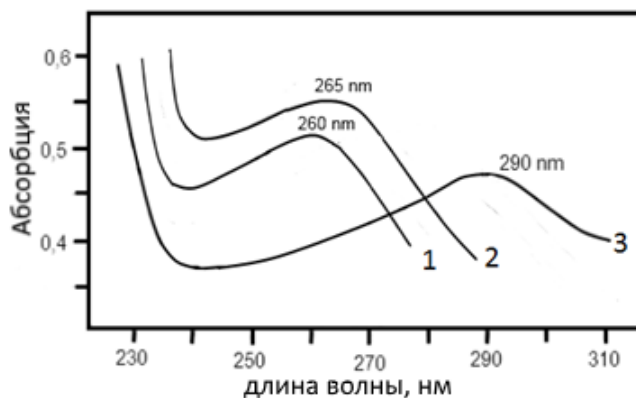
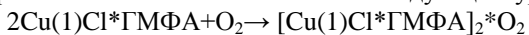
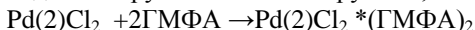


Рис. 1. УФ-спектры поглощения растворов комплексов меди 1- $\text{CuCl}\cdot\text{ГМФА}$; 2- $(\text{CuCl}\cdot\text{ГМФА})_2\cdot\text{O}_2$; 3- $\text{CuCl}_2\cdot\text{ГМФА}$

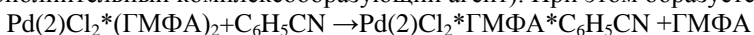
Измерение количества абсорбированного кислорода раствором комплекса $\text{Cu}(1)\text{Cl}\cdot\text{ГМФА}$, имеющего определенную концентрацию обнаружило, что мольное отношение O_2 к $\text{Cu}(1)$ составляло 1:2, а соединение, имеющее максимум поглощения при 265 нм и имеющее зеленый цвет было кислородным комплексом, образовавшимся в соответствии со следующим уравнением:



Раствор комплекса $\text{Cu}(1)\text{Cl}\cdot\text{ГМФА}$ абсорбирует кислород, этот кислород и этот кислород, не потребляется для окисления $\text{Cu}(1)$ в растворе в $\text{Cu}(2)$, а существует в форме кислородного комплекса, в котором молекула кислорода координирована $\text{Cu}(1)$. Специфическая особенность этого кислородного комплекса состоит в том, что координированный кислород, не отщепляется, не удаляется из комплекса даже при нагревании, то есть абсорбция необратима. Очевидно, что молекула O_2 координируется ионом металла, поляризуется и активизируется в результате переноса электрона. Как описано выше метилэтилкетон получается окислением бутена-1 посредством связанного кислорода, активизированного переходным металлом. Если предложить, что бутен-1 может образовать также комплекс и быть активизирован в результате комплексообразования, то можно будет провести реакцию окисления при низкой температуре и давлении. Поэтому исследования были выполнены на различных комплексах переходных металлов палладиевой группы. Было обнаружено, что хлорид $\text{Pd}(2)\text{Cl}_2$ образовывал комплекс с ГМФА по схеме:



Были выполнены различные исследования по выявлению условий образования более стабильных бутеновых комплексов. Нитрил, такой как $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ добавляли как модифицирующий лиганд (дополнительный комплексообразующий агент). При этом образуется следующий новый комплекс:

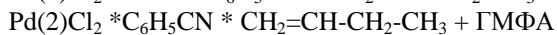


С целью выявления реакции взаимодействия полученного палладиевого комплекса с бутеном были выполнены исследования в соответствии с методом абсорбции газа (рис. 2).



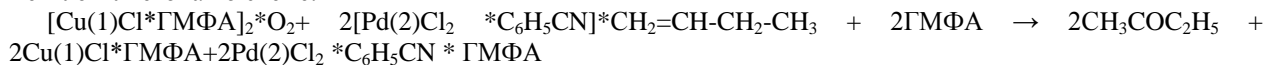
Рис. 2. Абсорбционные свойства комплексов

Когда отдельный растворитель, состоящий из ГМФА и бензонитрила (C₆H₅CN), сравнивался с комплексом Pd(2), то количество абсорбированного бутена было примерно в 1,6 раза больше, хотя количество абсорбированного бутена-1 велико даже в случае чистого растворителя. Эта реакция за счет образования нового бутенового комплекса осуществляется по схеме:



Таким образом, образованный комплекс бутен-1 содержит заметно активированный бутен-1.

В дальнейшем координированный бутен-1 окисляется связанным в комплекс кислородом с получением метилэтилкетона по схеме:



Осуществление процесса получения метилэтилкетона разработанным способом путем взаимодействия координированных переходными металлами и тем самым активированных бутена и кислорода имеет ряд отличий от существующих способов получения метилэтилкетона и ряд преимуществ, заключающихся в том, что процесс осуществляется в мягких условиях: атмосферном давлении и температуре 80 градусов с высоким выходом и селективностью целевого продукта. При этом валентности ионов переходных металлов не меняются и вода не принимает участия в образовании метилэтилкетона. Выход МЭК составляет за 1 час 92% и 2 часа 98% [5].

Список литературы / References

1. Кендлин Д., Тейлор К., Томсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970. С. 392.
2. Рябов В.Д., Чернова О.Б. Синтетические методы органической химии. Реакции окисления. М.: Издательство РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. С. 41.
3. Агагусейнова М.М., Джаббаровна Н.Э. Кислородные комплексы переходных металлов с молекулярным кислородом. М.: «Элм», 2012. С. 200.
4. Патент 20090089. Азербайджанская Республика. Катализатор для получения метилэтилкетона / Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Салманова Н.И. опубликован 27.09.2008. С. 9.
5. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Катализаторы реакции окисления бутена-1 в метилэтилкетон // Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 53-57.