

Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність

В.В. Суховєєв^а, Г.О. Ковтун^б

^аНіжинський державний педагогічний університет ім. Миколи Гоголя,
Україна, 16602 Ніжин, вул. Кропив'янського, 2; факс: (04631) 2-23-27;

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

Узагальнено дослідження антиокиснювальної ефективності сульфоланвмісних комплексів металів. Зроблено висновки щодо характеру впливу на антиокиснювальну дію природи центрального атома M , координаційного вузла, стеричних властивостей замісників у складі ацидोलіганду, електронної природи замісників у координуваних лігандах і концентрації металокомплексу.

Проблема раціонального використання нафтопродуктів в Україні стоїть особливо гостро, оскільки нафтові родовища країни можуть забезпечити потреби в цій сировині лише на 10 % [1].

Однією із складових раціонального використання нафтопродуктів є покращання їх експлуатаційних властивостей – захисної здатності, протизношуваності, стабільності, антикорозійної активності тощо. Цього можна досягти завдяки використанню поліфункціональних присадок, до яких належать і металокомплексні сполуки [2–10]. Унікальним властивостям металокомплексів в останні два десятиріччя присвячено велику кількість публікацій, узагальнених у роботах [3–6, 11–25].

Не залишається поза увагою дослідників і питання впливу металокомплексних сполук на каталіз багатьох хімічних і біохімічних процесів. Актуальними є дослідження функцій металокомплексних сполук у радикально-ланцюговому окисненні органічних речовин молекулярним киснем, який широко використовується як окисник в органічному та нафтохімічному синтезі [3–6, 18].

При переробці, використанні та збереженні нафтопродуктів антиокиснювальна стабілізація сприяє покращанню їх фізико-хімічних властивостей. Одним з напрямків підвищення антиокиснювальної стабільності нафтопродуктів є застосування відповідних присадок, які об'єднують різноманітні класи сполук (ароматичні аміни, феноли, хінони, сульфідиди, нітроксили, поліспряжені вуглеводні, металокомплексні) [2–6, 18].

Відомими промисловими присадками такого типу є діалкіл- і діарилдитіофосфати, діалкілдитіокарбамати, алкілсаліцилати, карбоксилати та феноляти металів [7].

Порівнянно з відомими органічними антиоксидантами металовмісним сполукам властива більш висока антиокиснювальна ефективність [3, 4, 6]. Авторамами [26] показана можливість посилення антиокис-

нювальної дії традиційних органічних антиоксидантів шляхом координації їх функціональних груп із сполуками перехідних металів.

Тому систематизація наукових досліджень металокомплексних сполук має як науковий, так і практичний інтерес, оскільки дає змогу досліджувати взаємозв'язок структура–вплив з метою створення перспективних речовин цього класу із заданими хімотологічними властивостями. Але до початку робіт [27–58] були відсутні дослідження із синтезу та вивчення практично корисних властивостей металокомплексів на основі похідних сульфолену-3 [59].

Метою даного огляду є систематизація експериментального матеріалу з антиокиснювальної дії сульфоланвмісних металокомплексних сполук.

Методологія та методи досліджень. Раніше було встановлено, що металокомплексні сполуки ML_n можуть не тільки ініціювати [60–65], а й інгібувати процеси окиснення органічних сполук [24, 66–80]. Виявлено [79], що комплекси металів у змозі стехіометрично (одноразово) реагувати на носії ланцюгів окиснення. У роботах [80, 81] досліджено унікальне явище каталітичної (багаторазової) участі комплексів металів у реакціях, що відповідають за інгібування окиснення. На сьогодні узагальнено основні реакції металокомплексного каталізу інгібування окиснення органічних сполук [18].

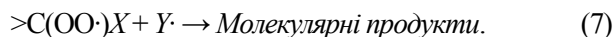
Дослідження механізму антиокиснювальної дії ML_n проведено на модельних системах (амінах, аренах, спиртах тощо), які в радикально-ланцюговому механізмі окиснення поводять себе як відомі органічні сполуки [6].

Відбір потенційних інгібіторів окиснення здійснено за періодом індукції τ , який вираховують за рівнянням

$$\tau = f[ML_n]_0 / W_1,$$

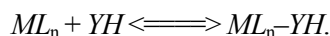
де f – стехіометричний коефіцієнт інгібування при різних початкових концентраціях ML_m ; W_1 – швидкість ініціювання вільних радикалів; τ – відповідає часу по-

реакціях рекомбінації з пероксильною групою, перетворюючись у молекулярні продукти (7):



Із почергових окисно-відновних реакцій (5) і (6) складається катализ реакцій обриву ланцюгів, а реакція (7) призводить до дезактивації інгібітору [18].

Даний механізм справджується і у випадках, коли центри координації YH попередньо не містяться у металокомплексі ML_n , але утворюються в результаті координації між ML_n і органічною речовиною, що містить групу YH [2, 79, 81]:



Джерелом YH -груп є органічні інгібітори окиснення (хінони, ароматичні аміни, оксими, алкілфеноли тощо). При сумісному введенні до складу нафтопродуктів комплексів ML_n і органічних інгібіторів виявлено неадитивну інгібуючу дію (синергетичний ефект) [2].

Комплекси металів із координаційним вузлом $M[YH, Z]_n$ здійснюють не тільки реакцію обриву ланцюгів, а й катализ розпаду гідропероксидів без утворення вільних радикалів або з дуже низькою імовірністю їх утворення [18].

Антиокиснювальну ефективність сульфоланвмісних металокомплексів та їх композицій оцінено за періодом гальмування τ на кінетичній кривій поглинання кисню досліджуваними нафтопродуктами [3, 34].

Для досліджень антиокиснювальної дії металокомплексів використано сполуки, розчинні у нафтопродуктах за температури 25–80 °C у концентраціях не нижче 0,1 % (мас.); як правило, концентрація антиокиснювальних присадок в оливах і пластичних мастилах становить 0,1–2,0 % (мас.).

Як базові мастила [3, 7] використано:

1) вуглеводневі оливи: індустріальну ВІ-2 та І-2 (ТУ 38.101308-78), авіаційну ИПМ-10 [49–51];

2) авіаційну оливу на основі естерів пентаеритриту і синтетичних жирних кислот фракції СЖК C_5-C_9 (ТУ 38.101295-75) [30, 32, 43, 44, 55];

3) базове пластичне мастило СЕДА, одержане на основі естерів пентаеритриту і фракції СЖК C_5-C_9 (ТУ 38.401510-85) [30, 44];

4) діізооктилсебацінат (естерна олива) (ДОС, ТУ 38.8728-87) [33];

5) ріпакову олію (РО) [33].

Окиснення олив і пластичних мастил відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [3].

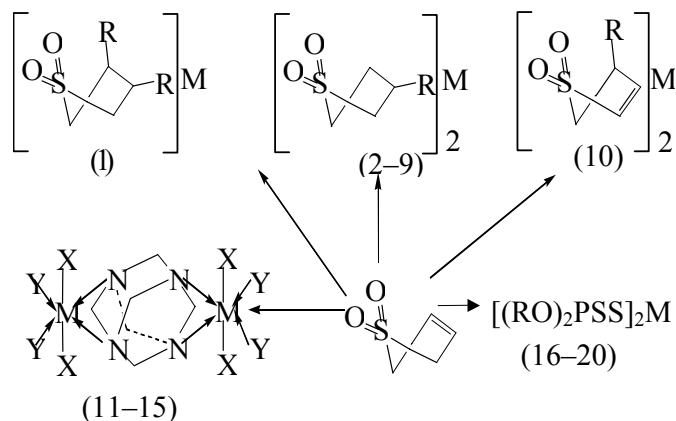
α -Оксипероксильні радикали генерували при ініційованому окисненні відповідних вуглеводнів і первинних амінів з використанням азобісізобутиронітрилу [3, 88], спиртів у розчинах *o*-дихлорбензолу [6], метилового естеру олеїнової кислоти у CCl_4 та ДМСО з використанням азобісциклогексанітрилу [6].

Як еталони для порівняння використовували промислові та відомі з патентної літератури ефективні інгібітори окиснення: 2,6-дитретбутил-4-метилфенол

(іонол) – промислову присадку до нафтопродуктів (ТУ 38.10894-76) [6], бис(трифторацетилацетонат) кобальту $([TFA]_2Co)$ – інгібітор окиснення для синтетичних естерних мастил [2, 3, 5] та 4,4'-діоктилдифеніламін (ДАТ) – промислову присадку до синтетичних естерних мастил (ТУ 38.401175-82) [6].

Досліди проводили на газометричному приладі [88] за температури 75–180 °C та $P_{O_2} = 0,1$ МПа. У кінетичному режимі окиснення прилад дозволяє вимірювати швидкості поглинання кисню від 10^{-8} до 10^{-4} моль/(л·с) при мінімальному окисненні RH від 0,1 до 1,0 % відповідно. При цьому помилка вимірювань становить 5–8 %.

Об'єктами дослідження у роботах [27–58] є металокомплекси, що містять такі сульфоланвмісні ліганди, як ацетати (1, 2, 10), амінокарбоксилати (3–5), азометини (6, 7), дитіокарбамідати (8), дитіокарбазинати (9), а також відомі з літератури і вперше синтезовані авторами бис(органодитіофосфати) металів (16–20) і металокомплекси на основі уротропіну (11–15):



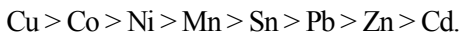
де R: CH_2COO^- (1, 2, 10); $NHCH_2COO^-$ (L: H (3); $CH(CH_3)_2$ (4); $CH_2CH(CH_3)_2$ (5); N = $CHC_6H_4O^-$ -o (6); $NHN = CHC_6H_4O^-$ -o (7); $NHCS^-$ (8); $NHNHCS^-$ (9); X: Cl, Y: сульфолан (11); ДМСО (12); ДМФА (13); ацетонітрил (14); івін (15); *ізо*- C_3H_7 (16); *н*- C_4H_9 (17); *трет*- C_4H_9 (18); C_6H_{11} -цикло (19); 2-сульфолан-4-іл- (20); M: Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni.

Для металокомплексів ML_n характерні такі особливості: різна природа центрального атома M при однаковому ізоляндному оточенні L; різні природа координаційного вузла та просторова будова лігандного оточення.

Природа центрального атома. Слід зазначити, що *s*- (Ca, Sr, Ba) та *p*-елементи (Sn, Pb) утворюють не досить міцні комплекси загальної будови ML_n . Серед *d*-елементів (Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni) перший з перелічених може втрачати 1 або 2 електрони з *d*-шару, в результаті чого утворюються дво- і навіть тривалентні комплекси купруму, що практично неможливо для Zn і Cd. Оскільки ці елементи не виявляють змінної валентності і не утворюють сполук, у яких *d*-шар був би незавершеним, їх розглядають як неперехідні (або

постперехідні) елементи. Подібність до перехідних елементів Zn і Cd пов'язана із схильністю до комплексоутворення, хоча у них і не спостерігається ефект стабілізації полем ліганду. Mn^{2+} утворює численні комплекси, але константи їх утворення у водних розчинах у порівнянні з Cu^{2+} і Fe^{2+} є незначними, тому що він має найбільш великий іон серед цих елементів і енергія стабілізації у полі лігандів для нього, як правило, дорівнює нулю [92].

Нами встановлено [30], що сульфоланвмісні комплекси металів більш ефективні як антиоксиданти, ніж як вільні ацидологіанди LH . Так, за концентрацій $[CuL_2] \approx 0,5 [LH]$ період індукції для *bis*(сульфолан-3іл-ацетату) купруму в 7,6 раза більше, ніж для вільного ліганду. У роботі [33] показано, що антиокиснювальна ефективність комплексів металів у складі як оливи, так і пластичного мастила змінюється у такому ряду металів:



Тобто, для комплексів металів загальної формули ML_2 , які мають однакове ацидологіандне оточення L , але відрізняються природою центрального атома M , їх антиокиснювальна ефективність змінюється, як правило, у такій послідовності M (див. характерний приклад у табл. 1, 2) [30, 33, 41, 49, 51]:



Таблиця 1. Антиокиснювальна ефективність комплексів металів (2, 6–9) у складі базової оливи на основі естерів пентаеритриу та монокарбонових кислот фракції СЖК C_5-C_9 за температури 180 °С та початкової концентрації ML_2 – 0,5 % (мас.)

ML_2^*	Період індукції τ^{**} , хв				
	(2)	(6)	(7)	(8)	(9)
CuL_2	76	85	145	168	221
CoL_2	54	68	127	140	197
NiL_2	24	36	92	72	98
MnL_2	–	–	86	–	–
FeL_2	–	–	64	–	–
PbL_2	–	31	43	–	56
ZnL_2	–	29	37	–	49
CdL_2	12	–	20	76	39
SrL_2	–	–	11	–	–

*Точність у вимірах $\tau = \pm 8\%$ (відн.).

**При $\tau = 18$ (іонол), 43 (ДАТ) при початкових концентраціях 0,5 % (мас.).

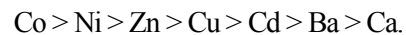
Згідно з показниками табл. 1, антиокиснювальна ефективність комплексів (7) змінюється в такому ряду металів:



Таблиця 2. Антиокиснювальна ефективність металокомплексів (16) залежно від природи металу в складі вуглеводневих олив ВІ-2 і ІМПІ-10; концентрація присадок – $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (період індукції τ , хв) [49, 51]

Олива	$[(iso-C_3H_7O)_2P(S)S]_2M$						
	Co	Ni	Zn	Cu	Cd	Ba	Ca
ВІ-2 (140 °С)	104±4	69±4	35±3	30±1	22±2	15±2	13±3
ІМПІ-10 (160 °С)	140±5	86±4	45±3	–	37±3	29±2	–

За даними табл. 2, антиокиснювальна ефективність металокомплексних присадок (16) змінюється залежно від природи центрального атома, зменшуючись у такому ряду металів:



Тобто найефективнішими є сполуки перехідних металів (кобальту, ніколу, купруму), а також постперехідних металів (цинку, кадмію). Отже, під час підбору антиокиснювальних присадок до нафтопродуктів мають значення не тільки широко досліджувані сполуки неперехідних, а й сполуки перехідних і постперехідних металів. Особливістю досліджуваних металокомплексних присадок є і те, що їх антиокиснювальну ефективність можна регулювати у широкому діапазоні, змінюючи центральний атом M . Наприклад, крайні значення величин τ для отриманого ряду присадок (16) у базовій оливі ВІ-2 відрізняються у 8 разів. Слід зазначити, що антиокиснювальна ефективність комплексів перехідних металів вища, ніж присадки іонулу та біс(трифторацетилацетонату) кобальту [2] (рис. 1) [32].

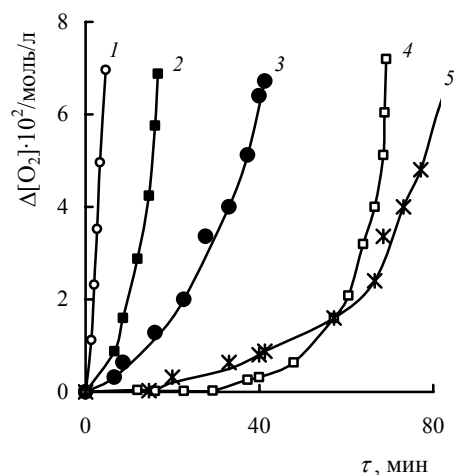


Рис. 1. Кінетика поглинання кисню мастилом за температури 180 °С: 1 – за відсутності антиоксидантів; 2 – 0,5 % (мас.) 2,4-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу; 3 – 0,5 % (мас.) 4,4'-диок-тилдифеніламіна; 4 – 0,5 % (мас.) комплексу купруму формули (2); 5 – 0,5 % (мас.) комплексу купруму формули (6)

Отже, комплекси перехідних металів (купруму, кобальту, ніколу, мангану тощо) є найперспективнішими для пошуку нових присадок до мастил, що виявляють

антиокиснювальну дію.

Природа координаційного вузла. Крім природи центрального атома на величину τ може впливати і лігандне оточення. Залежно від природи останнього τ змінюється у такому ряду похідних сульфолану: (9) > (8) > (7) > (6) > (2) > (1) [33]. Але вплив природи координаційного вузла у порівнянні з таким центрального атома металокомплексу є менш істотним.

Для порівняння впливу природи лігандного оточення нами досліджено металокомплекси з різною природою координаційного вузла: $M[O,O]_n$ – сульфолан- та сульфоленацетати (1, 2, 10); $M[S,S]_n$ – дитіокарбамідати (8), дитіокарбазинати (9) та дитіофосфати (16–20); $M[N,N]_n$ – комплекси на основі уротропіну і ацетонітрилу (14) та дендримерні металокомплекси [93]; $M[N,O]_n$ – амінокислоти (3–5), азометини (6, 7) та комплекси на основі уротропіну і сульфолану (11), ДМСО (12), ДМФА (13) або івіну (15).

Результати залежності антиокиснювальної ефективності від природи координаційного вузла зведено у табл. 3 і 4.

Таблиця 3. Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового мастила на основі естерів пентаеритриту та СЖК C_5-C_9 за температури 180 °С і початковій концентрації $ML_2 - 0,5\%$ (мас.) [44]

Ліганд, L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв			
		CuL_2	CoL_2	NiL_2	CdL_2
(8)	$M[S,S]_2$	168	140	72	76
(2)	$M[O,O]_2$	76	54	24	12
(6)	$M[O,N]_2$	85	68	36	–

Згідно з даними табл. 3, комплекси металів, які мають у координаційній сфері фрагменти атомів сульфуру та нітрогену з рухливим атомом гідрогену (NH), очевидно, реакційноздатні по відношенню до вільних радикалів і тому найефективніші серед досліджуваних сполук [33].

Металокомплексні сполуки, що містять координаційний вузол $M[S,S]_2$ майже втричі ефективніші за сполук з координаційним вузлом $M[O,O]_2$.

Таблиця 4. Антиокиснювальна ефективність присадок у складі базового пластичного мастила на основі естерів пентаеритриту за температури 180 °С і початковій концентрації $ML_2 - 2,0\%$ (мас.) [35, 55]

Ліганд L	Координаційний вузол	Період індукції τ , хв			
		CuL_2	CoL_2	NiL_2	CaL_2
(16)	$M[S,S]_2$	175	–	170	19
(3)	$M[O,N]_2$	83	60	52	–
(4)	$M[O,N]_2$	48	–	–	–
(5)	$M[O,N]_2$	35	–	–	–

Антиокиснювальна ефективність металокомплексів при однаковому координаційному вузлі залежить та-

кож від просторової будови ліганду (табл.4).

З метою вивчення впливу природи координаційного вузла металокомплексів в об'ємних лігандах на гомогенний катализ радикальних реакцій нами досліджено катализ обриву ланцюгів окиснення первинних амінів фталоціанінвмісним дендримером кобальту та його низькомолекулярним аналогом [93].

Встановлено, що дендримерний фталоціаніновий комплекс кобальту і його низькомолекулярний аналог інгібують окиснення аліфатичних амінів (рис. 2, табл. 5).

Знайдено, що реакційна здатність пероксильних радикалів циклогексиламіну істотно залежить від стеричних ефектів об'ємного ліганду (табл. 5) [93].

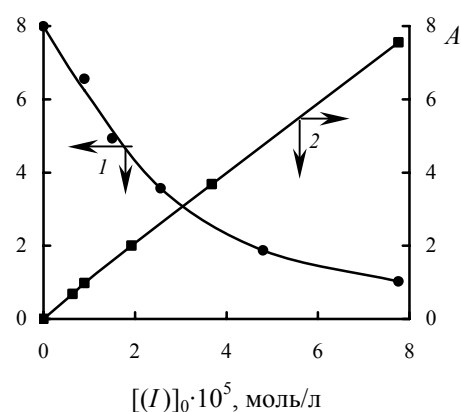


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення циклогексиламіну (I) і параметра A від початкової концентрації фталоціанінвмісного дендримерного комплексу кобальту (2) за температури 75 °С і $W_i=8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Таблиця 5. Залежність реакційної здатності пероксильних радикалів цикло- $C_6H_{11}(OO)NH_2$ від координаційного вузла комплексів кобальту загальної формули CoL_n (за температури 75 °С)

Ліганд	Координаційний вузол	k
Дендример [93]	$M[N,N]_2$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$
Фталоціанін [93]	$M[N,N]_2$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$
Сульфолан-3- <i>it</i> -ацетат [13]	$M[O,O]_2$	$(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$
Сульфолан-3- <i>il</i> -дитіокарбамат [14]	$M[S,S]_2$	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$
Сульфолан-3- <i>it</i> -аміноацетат [15]	$M[N,O]_2$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$

Отже, згідно з даними табл. 4 і 5, на антиокиснювальну ефективність металокомплексів впливають як природа координаційного вузла, так і стеричні ефекти лігандів.

Стеричні властивості лігандного оточення. Авторами [49, 51] проведено дослідження залежності антиокиснювальної ефективності металокомплексів (16–20)

від стеричних властивостей замісників R у лігандах. Характерною особливістю їх будови є те, що вони мають близькі полярні характеристики замісників R , але суттєво відрізняються за об'ємом (табл. 6).

Таблиця 6. Залежність антиокиснювальної ефективності металокомплексів (16–19) від стереохімії замісників R лігандів у складі оливи ВІ-2 (концентрація присадок – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Показник	Замісник R у $[(RO)_2P(S)S]_2Ni$			
	<i>ізо</i> - C_3H_7	<i>цикло</i> - C_6H_{11}	<i>н</i> - C_4H_9	<i>трет</i> - C_4H_9
Період гальмування τ , хв (140 °С)	69 ± 4	43 ± 3	50 ± 2	29 ± 3
Стерична константа, V_R [94]	0,68	0,87	1,02	1,24

Отже, антиокиснювальна ефективність присадок (16–19) зростає у такому ряду замісників R координованих лігандів: *ізо*- C_3H_7 > *н*- C_4H_9 > *цикло*- C_6H_{11} > *трет*- C_4H_9 , який збігається з рядом зменшення просторового екранування замісниками R у координованому ліганді центрального атома, що характеризується стеричними константами Чартона V_R .

Електронна природа замісників у координованих лігандах. Вплив на антиокиснювальну ефективність металокомплексів ML_n електронної природи замісників у координованих лігандах, спряжено зв'язаних з координаційним вузлом, проведено на прикладі азометинів загальної формули $[2-(4-R-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ (табл. 7) [31].

Таблиця 7. Залежність реакційної здатності пероксидних радикалів *цикло*- $C_6H_{11}(OO)NH_2$ з металокомплексами загальної формули $[2-(4-R-C_6H_4N=CH)C_6H_4O]_2Cu$ від природи замісника R і полярографічного потенціалу відновлення металокомплексу ($E_{1/2}$) за температури 75 °С

Замісник R	NO_2	H	OH	OCH_3	CH_3	<i>трет</i> - C_4H_9
k_1 , л/(моль·с)	$2,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^7$	$8,0 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^7$
$E_{1/2}$ (піридин), В	-0,04	-0,08	-0,12	-0,20	-0,24	-0,25

Величини k_1 збільшуються відповідно до посилення електронно-акцепторних властивостей замісників R у ліганді, сполучених з центральним атомом. Наприклад, заміна замісника R з *трет*- C_4H_9 в імінокомпоненті досліджуваного комплексу на більш електронно-акцепторний замісник NO_2 призводить до збільшення k_1 у 4 рази.

Антиокиснювальні властивості металокомплексних сполук залежать також від будови α -пероксильного радикала та концентрації металокомплексу в мастилі.

Вплив будови пероксильного радикала. Нами вперше досліджено реакційну здатність α -оксипероксиль-

них радикалів загальної формули: $RCH(OO)OH$, де R : *н*- C_3H_7 (I), C_6H_{13} (II), C_5H_{11} (III), $(CH_3)_3CCH_2$ (IV) із сульфолан-3-*іл*-ацетатом купруму [29] (табл. 8) та $C_6H_5CH(OO)R$ (R : H, CH_3 , *ізо*- C_3H_7 , *н*- C_4H_9 , *трет*- C_4H_9) з комплексом ніколу (NiL_2) [51, 52].

Таблиця 8. Параметри реакційної здатності α -оксипероксильних радикалів $RCH(OO)OH$ з комплексом купруму (2) за температури 75 °С (концентрація спирту в *о*-дихлорбензолі – 80 % (об.))

Замісник у $RCH(OO)OH$	$k_t \cdot 10^6$, л/(моль·с)	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)	V_R [3]
<i>н</i> - C_3H_7	2,2 ± 0,3	18,1 ± 0,3	0,68
<i>н</i> - C_6H_{13}	2,0 ± 0,2	4,3 ± 0,1	0,73
<i>н</i> - C_5H_{11}	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,00
$(CH_3)_3CCH_2$	0,8 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1,34

Характерною рисою хімічної будови досліджуваних пероксильних радикалів є те, що електронні властивості замісників R (полярні, резонансні), крім $R = H$, є близькими, тоді як за об'ємом вони значно відрізняються [94].

За реакційною здатністю досліджувані пероксильні радикали з комплексом купруму розміщуються в такому ряду: I > II > III > IV, який збігається з рядом зменшення просторового екранування замісників R у пероксильному радикалі, який характеризується стеричними константами Чартона V_R [94].

Таблиця 9. Антиокиснювальна ефективність комплексів купруму у складі базової оливи та мастила СЕДА на основі естерів пентаеритриту, монокарбонових кислот фракції C_5-C_9 за температури 180 °С

Сполука	Базова олива		Мастило	
	Концентрація присадки, % (мас.)	τ , хв	Концентрація присадки, % (мас.)	τ , хв
–	0	4 ± 1	0	9 ± 2
Іонол	0,5	18 ± 2	0,5	60 ± 3
ДАТ	0,5	43 ± 2	0,5	100 ± 4
(2)	0,1	16 ± 1	–	–
(2)	0,2	33 ± 2	0,2	30 ± 2
(2)	0,5	76 ± 3	0,5	72 ± 2
(2)	1,0	134 ± 4	2,0	260 ± 4
(8)	0,1	65 ± 1	–	–
(8)	0,2	80 ± 3	0,2	66 ± 2
(8)	0,5	168 ± 3	0,5	114 ± 3
(8)	1,0	190 ± 4	1,0	201 ± 4

Відомо, що акту взаємодії пероксильного радикала з комплексами перехідних металів передують стадія їх комплексоутворення біля центрального атома [18]. У межах цих уявлень даний ряд реакційної здатності пероксильних радикалів з комплексом купруму пов'язаний, певне, із зменшенням здатності до координації досліджуваних пероксильних радикалів (I)–(IV) біля

атома купруму комплексу CuL_2 завдяки зменшенню просторового екранування замісниками реакційного центру – пероксильної групи.

Вплив концентрації металокомплексу. Залежність антиокиснювальної ефективності сульфоланвмісних металокомплексів від їх концентрації розглянуто у роботах [30, 44]. Встановлено, що характерною особливістю інгібованого окиснення мастильних матеріалів є збільшення періоду індукції пропорційно концентраціям комплексів металів (табл. 9).

Аналіз проведених досліджень свідчить про те, що сульфоланвмісні комплекси металів можуть бути застосовані для розробки нових інгібіторів радикально-ланцюгового окиснення органічних сполук – важливого напрямку багатьох галузей сучасної нафтохімічної, нафтопереробної, біохімічної та хімічної промисловості.

Література

- Оганян Г., *Економіка України*, 1999, (11), 56–58.
- Ковтун Г.А., Беренблюм А.С., Моисеев И.И., *Металлодержавице антиоксиданти к нефтепродуктам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
- Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений*, Киев, ИБОНХ НАН Украины, 1994.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисления*, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.
- Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
- Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.
- Главати О.Л., Бурлака Г.Г., Тараторин Ю.Т. и др., *Топлива и смазочные материалы для транспортных средств, Справочник*, Київ, Донеччина, 1997.
- Матвеевский Р.М., Лахши В.Л., Буяновский И.А. и др., *Смазочные материалы. Антифрикционные и противоизносные свойства, методы испытаний, Справочник*, Москва, Машиностроение, 1989.
- Чертков Я.Б., Виппер А.Б., *Каталіз и нефтехімія*, 1995, (1), 12–15.
- Суховерх В.В., *Там же*, 2000, (7), 55–62.
- Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др., *Бионеорганическая химия защиты растений*, Днепрпетровск, 1991.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплекс: фармакологічні властивості*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 1999.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Металокомплексні сполуки – диригенти фотосинтезу*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 1997.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О. та ін., *Металовмісні лікарські препарати*, Київ, ИБОНХ НАН Украины, 2000.
- Ковтун Г.О., *Нефтехімія*, 1991, (31), 246–253.
- Бушкова Е.С., Гарановский А.Д., *Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки*, 1991, (1), 69–81.
- Ковтун Г.А., *Теорет. и эксперим. химия*, 1993, (1), 3–18.
- Суховерх В.В., *Вісн. Терноп. пед. ун-ту*, 1997, 24–29.
- Суховерх В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя, Ніжин*, 1997, 126–134.
- Суховерх В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., *Каталіз и нефтехімія*, 2000, (5–6), 81–87.
- Суховерх В.В., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя, Ніжин*, 1998, 85–100.
- Ковтун Г.О., Суховерх В.В., *Укр. хім. журн.*, 2000, (9), 36–42.
- Бушкова Е.Е., Гарновский А.Д., *Безызносность*, Ростов-на-Дону, 1990, 151–165.
- Behr A., *Fett Wiss. Technol*, 1990, **92** (10), 375–388.
- Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координационная химия*, 1983, **9** (9), 1284.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Лысенко Д.Л., Ковтун Г.А., *Кинетика радикальных жидкофазных реакций, Тез. докл. Всесоюз. конф.*, Ярославль, 1990, 144.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., *Тез. докл. VII Нефтехим. симпоз.*, Киев, 1990, 270.
- Ковтун Г.А., Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Лысенко Д.Л., *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 1990, (10), 48–49.
- Сенченко Г.Г., Суховерх В.В., Ковтун Г.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1991, **41**, 51–53.
- Ковтун Г.А., Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Там же*, 1994, **46**, 39–43.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.А., *Там же*, 1994, **46**, 43–46.
- Суховерх В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Наук. зап. НДПІ ім. М.В. Гоголя*, 1997, (1), 115–120.
- Сенченко Г.Г., *Дис...канд. хім. наук*, ИБОНХ НАН Украины, Київ, 1993.
- Суховерх В.В., Ковтун Г.А., Швидко Е.В. и др., *Каталіз и нефтехімія*, 1997, (3), 24–25.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (5), 146–149.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Ковтун Г.О., *Укр. хім. журн.*, 1999, **8** (65), 113–116.
- Суховерх В.В., Швидко О.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1999, (2), 153–156.
- Суховерх В.В., Швидко Е.В., Пустарнакова Г.Ф., Ковтун Г.А., *Там же*, 2000, (1), 197–199.
- Суховерх В.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *XVI*

Укр. конф. по орган. хімії, Тернопіль, 1992, 232.

41. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., *Доп. АН України*, 1992, (8), 139–142.

42. Сенченко С.Г., Ліванська Г.М., Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Плузніков В.О., Ковтун Г.О., *Тез. доп. XVII Укр. конф. з орган. хімії*, Харків, 1995, 405.

43. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья*, Тез. докл. Всесоюз. конф., Харьков, 1991, 67.

44. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, (43), 60–62.

45. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1997, (10), 160–162.

46. Суховерхов В.В., Ковтун Г.О., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., *Катализ и нефтехимия*, Київ, 1997, (3), 20–23.

47. Суховерхов В.В., Сенченко С.Г., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О., *Доп. НАН України*, 1998, (1), 183–185.

48. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Суховерхов В.В., Кратко Г.А., *Синтез, технология и применение*, Тез. докл. V конф., Дрогобыч, 1992, 52–53.

49. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., *Докл. АН УССР*, 1991, (4), 105–107.

50. Суховерхов В.В., Кратко Г.А., Ковтун Г.А., *Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья*, Тез. докл. Всесоюз. конф., Харьков, 1991, 68.

51. Ковтун Г.А., Жуковская Г.Б., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1992, **43**, 39–41.

52. Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б., Ковтун Г.А., *Доп. АН України*, 1992, (11), 140–143.

53. Ковтун Г.А., Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Жуковская Г.Б., *Теорет. и эксперим. химия*, 1992, **28** (3), 236–238.

54. Кратко Г.А., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Тез. докл. IX Междунар. симп. по химии фосфатов*, С-Петербург, 1993, 53.

55. Суховерхов В.В., Москаленко О.В., Ковтун Г.О., Сенченко Г.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (4), 80–81.

56. Москаленко О.В., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2000.

57. Сенченко Г.Г., Суховерхов В.В., Ковтун Г.А., *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии гетероцикл. соединений*, Черноголовка, 1991, 122.

58. Ковтун Г.А., Плузніков В.А., Пилявский В.С. и др., *Доп. НАН України*, 1995, (4), 88–90.

59. Безменова Т.Э., *Химия тиолен-1,1-диоксида*, Киев, Наук. думка, 1981.

60. Сахаров А.М., Скибида И.П., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1995, (10), 1952–1958.

61. Украинцев В.Б., Потехин В.В., *Журн. общ. химии*, 1995, **65** (6), 894–897.

62. Pei Li, Howarrd A., *J. Mol. Catal*, 1992, **72** (2),

143–152.

63. Keji M., Yoshiki S., *Chem. Lett*, 1991, (5), 813–816.

64. Cabrera Q., Perez A., Xochitemol A. et al; *Afinidad*, 1991, **48** (431), 55–58.

65. Martinez de la Cuesta Pedro J., *Rus Martinez Eloisa, Carrilo Antonio Socias*, *Afinidad*, 1991, **48** (431), 32–34.

66. Hata Hitoshi, Idemitsu Kosan Co. Ltd., *Pat.* 5133886 USA, Заявл. 21.08.90.

67. Присятнюк А.И., Багрицкий В.В., Харитонов В.В., Маргашук О.В., *Тез. докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексн. соедин.*, Минск, 1990, 1, 58.

68. Ковтун Г.А., Кузьменко А.И., Лысенко Д.Л., *Докл. АН УССР*, 1991, (5), 123–126.

69. Мазалецкий А.Б., Виноградова В.Г., *Научно-технический прогресс в химмотологии топлив и смазочных материалов*, Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 1990.

70. Виппер А.Б., Ершова А.И., Балан Г.М., Бауман В.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, (12), 25–28.

71. Minami Ichiro, Matsumoto Keisuke, Okabe Heihachiro, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 1995, **38** (1), 19–24.

72. Ковтун Г.А., *Тез. докл. VII нефтехим. симп.*, Киев, 1990, 17.

73. Титова Ю.В., Венедиктов Е.А., Липатов Н.Г., Туликова Е.Ю., *Тез. докл. I Междунар. конф. по биокоординационной химии*, Иваново, 1994, 147.

74. Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П., *Тез. докл. VII нефтехим. симп.*, Киев, 1990, 267.

75. Ковтун Г.А., *Долговечность трущихся деталей машин*, 1990, (5), 122–135.

76. Шелкова Р.Г., Кузьмина Г.Н., Сапин П.И., Паренаго О.П., *Кинетика и катализ*, 1990, **31** (5), 1246–1250.

77. Bakas A., Espenson J.H., *Mors. Chem.*, 1995, **34**, (7), 1730–1735.

78. Parshal G.W., *Review I. Molek. Catalysis*, 1978, (4), 243.

79. Эмануэль Н.М., *Нефтехимия*, 1982, **12** (4), 435.

80. Александров А.Л., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1969, (8), 1652.

81. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Хим. пром-сть*, 1983, (2), 71.

82. Моисеев И.И., Ковтун Г.А., *Химическая связь и строение молекулы*, Москва, Наука, 1984.

83. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координационная химия*, 1983, **9** (9), 1155.

84. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1973, (11), 2611.

85. Могилевич М.М., Плисс Е.М. *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*, Москва, Химия, 1990.

86. А.с. СССР N 533605, 1976, Открытия, пром. образцы, товарные знаки, 1976, № 24.

87. Денисов Е.Т., *Успехи химии*, 1971, **40** (1), 43.

88. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1964.

89. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1981, (7), 1495.

90. Ковтун Г.А., *Долговечность трущихся деталей машин*, Москва, Машиностроение, 1990.

91. Бурлакова Е.Б., Алексеенко А.В., Мочкина Е.М. и др., *Биоантиоксиданты в лучевом поражении и зло-*

качественном росте, Москва, Наука, 1975.

92. Коттон Ф., Уилкинсон Дж., *Современная неорганическая химия*, Часть 2, Москва, Мир, 1969.

93. Ковтун Г.О., Суховеев В.В., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 21–23.

94. Charton M., *J. Amer. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552–1556.

Надійшла до редакції 4 травня 2001 р.

Металлокомплексные соединения на основе производных сульфолена-3: антиокислительная эффективность

В.В. Суховеев^а, Г.А. Ковтун^б

^а*Нежинский государственный педагогический университет им. Николая Гоголя, Украина, 16602 Нежин, ул. Крапивянского, 2; факс: (04631) 2–23–27;*

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

Обобщены исследования антиокислительной эффективности сульфолансодержащих металлокомплексов. Сделаны выводы относительно характера влияния на антиокислительное действие природы центрального атома *M*, координационного узла, стерических свойств заместителей в составе ацидोलиганда, электронной природы заместителей в координированных лигандах и концентрации металлокомплекса.

Metalcomplexes on the basis of sulfolene-3 derivatives: antioxidative ability

V.V. Sukhoveev^a, G.A. Kovtun^b

^а*Gogol State Pedagogical University of Nizhyn,*

2, Krapiujanskii Str., Nizhin, Chernigiv Region, Ukraine 16602; Fax: (04631) 2–23–27;

^б*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The results of investigation of antioxidative ability of sulpholane containing metall complexes have been generalized. Conclusions have been made on the nature of the central atom *M*, coordinative knot, steric properties of substituents of acydoligand, electronic properties of substituents in coordinative ligands and concentration of the metalcomplexes on their antioxidative action.

Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов

Г.А. Ковтун

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

Обобщены известные и изложены новые результаты, касающиеся механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов.

Среди полиядерных координационных соединений металлов активно проводятся синтез и исследование каталитических свойств химических соединений, молекулы которых содержат остов, состоящий из атомов металлов, соединенных прямыми связями металл–металл [1, 2]. Соединения этого класса названы кластерными (от англ. cluster – гроздь, рой, скопление) [2]. Кластерный катализ сегодня стал одним из ведущих направлений в катализе химических реакций [1–3].

К основным химическим реакциям, которые катализируются кластерами металлов, относятся: ацетоксилирование этилена, пропилена и толуола [1]; окисление спиртов кислородом [1, 4, 5]; позиционная и геометрическая полимеризация олефинов [1, 6–9]; гидрирование непредельных соединений [11–15]; активация Н–Н- и С–Н-связей [3, 16]; олигомеризация олефинов [17, 18]. Исследуемые кластерные катализаторы благодаря наличию в составе их остова металлов в необычных степенях окисления, прямых связей металл–металл и неклассически координированных лигандов проявляют новую и часто уникальную каталитическую способность (специфичность, активность, селективность, стереоселективность), отличную от мононуклеарных и чисто металлических катализаторов.

В ряде наших работ, например [19–22], выявлено неординарное явление в химии кластеров металлов и в радикально-цепных реакциях окисления – катализ обрыва цепей кластерами металлов: безлигандными, малыми (гомоцепными, циклическими, каркасными), гигантскими. Это приводит к длительному торможению процессов окисления органических соединений и материалов на их основе (нефтепродуктов, липидов). Для ряда таких реакций исследованы кинетические закономерности, состав промежуточных и конечных продуктов каталитических превращений С- и О-центрированных свободных радикалов. На основе этих данных впервые предложены механизмы кластерного катализа, которые сравнены с таковыми для ранее исследованных моноядерных комплексов металлов [23, 24]. Эти результаты важны для решения как проблемы антиокислительной стабилизации органических материалов, так и для решения задач управления глубиной и селективностью протекания процессов окисления

органических соединений молекулярным кислородом, они также расширяют представления о химии кластеров металлов.

Таким образом, актуальная для координационной химии проблема реакционной способности кластерных соединений приобрела важное значение для развития исследований по созданию новых ингибиторов окисления органических и биоорганических соединений. С учетом полученных фундаментальных результатов нами начаты исследования прикладных аспектов обнаруженного явления (антиокислительные присадки к нефтепродуктам, катализаторы горения дизельных топлив и антидетонаторы к автомобильным бензинам). В итоге кластерный катализ реакций, ответственных за ингибирование радикально-цепных процессов окисления начал утверждаться как перспективное направление, развиваемое в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины в кооперации со специалистами в области синтеза кластеров металлов академических и отраслевых институтов, а также ряда вузов.

В данной работе кратко обобщены известные к настоящему времени результаты кластерного катализа обрыва цепей окисления органических соединений и изложены наши последние результаты, касающиеся механизмов таких реакций.

Катализ обрыва цепей безлигандными кластерами металлов. Ультрадисперсные частицы металлов и их соединения (оксиды, сульфиды и др.), имеющие размер частиц до 300 Å, относятся к так называемым безлигандным кластерам металлов [2, 25, 26].

Дисперсные порошки металлов (диаметр частиц >300 Å) наряду с иницилирующей [27, 28] проявляют и ингибирующую функцию в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений – индивидуальных углеводородов [28], реактивных топлив [27], базовых смазочных масел [24, 29].

Примеры катализа обрыва цепей окисления органических соединений безлигандными кластерами металлов описаны в работах [19–22, 24]. Показано, что ультрадисперсные частицы Pd, Mo, W, Nb и Ni (диаметр частиц 230 ± 60 Å) способны длительное время ингибировать окисление углеводородов, спиртов, алифатических аминов. Отметим, что частицы Mo, W и Ni

получены путем быстрого термического разложения соответствующих карбониллов металлов и хранились в матрице адамантана, частицы Pd – при восстановлении Pd(CH₃COO)₂ монооксидом углерода в вазелиновом масле [30].

На примере инициированного окисления этилбензола при 70 °С было показано, что чем больше начальная концентрация металла, тем сильнее его ингибирующее действие. В случае частиц Mo наблюдаемая скорость окисления (*W*) не зависела от интенсивности перемешивания реакционного раствора и парциального давления кислорода в интервале 0,02–0,1 МПа. Следовательно, обрыв цепей окисления протекает на поверхности молибдена (*S*) при участии носителей цепей – пероксильных радикалов. Параметр ингибирующего действия молибдена $W_0/W - W/W_0$ (где $W = W_0$ при $[S]_0 = 0$) пропорционален $[S]^{1/3}$ – характерному кинетическому тесту, указывающему на диффузионный режим обрыва цепей окисления [27]. Оцененные брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления этилбензола *f* (число пероксильных радикалов, обрывающихся на одном атоме металла, прежде чем *W* достигнет значения $W = W_0$ при $[S]_0 = 0$) приведены в табл. 1 (методику оценки *f* см. в [27]).

Таблица 1. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления этилбензола *f* ультрадисперсными частицами металлов M_n при 70 °С

M_n	Mo	W	Pd	Ni
<i>f</i>	>100	210 ± 30	80 ± 20	>250

Из этих данных следует, что параметр $f \gg 1$, т. е. ультрадисперсные частицы исследуемых металлов являются гетерогенными катализаторами обрыва цепей окисления этилбензола и других органических соединений [19–22, 24].

Катализ обрыва цепей окисления молекулярными кластерами металлов. В работах [19–22] при исследовании инициированного окисления индивидуальных органических соединений молекулярным кислородом (40–90 °С): алифатических аминов (циклогексил-, ди-*n*-бутил-, бензиламин), спиртов (циклогексильный, *n*-октиловый, бензиловый), сульфоксидов (диметил-, диэтилсульфоксид) и винильных мономеров (стирол) – обнаружен каталитический обрыв цепей кластерами переходных металлов M_nL_x , ведущий к длительному торможению окисления, где M_nL_x находится в виде дисперсии или в растворенном состоянии.

В качестве объектов исследования использованы кластеры M_nL_x (табл. 2), имеющие различный состав металлоостова, $M_n = M_3 \div M_9$ (малые кластеры металлов: гомоцепные, циклические, каркасные) и $M_n = Pd_{561}$ (гигантские кластеры палладия [2]). Отметим, что термин “гигантский кластер” стал общепринятым [1, 2], когда соревнование за наращивание величины метал-

лоостова кластера приблизилось к разумному пределу возможностей метода рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2. Брутто-стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления циклогексилamina *f* при температуре 75 °С и $W_i = 7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)

Состав металлоостова [M_n]	Формула кластера M_nL_x	<i>f</i>
Fe ₃	Fe ₃ (PhC ≡ CPh) ₂ (CO) ₈	65 ± 8
Fe ₃	Fe ₃ (μ-NC ₆ H ₅) ₂ (CO) ₉	82 ± 10
Co ₃	Co ₃ (μ ₃ -CCH ₃)(CO) ₉	120 ± 9
Fe ₄	Fe ₄ (CO) ₄ (μ ₄ -NC ₂ H ₅)(μ ₄ -ONC ₂ H ₅)	>100
Fe ₄	[Fe ₄ (μ ₃ -S)(SC ₆ H ₅) ₄] ⁻	>20
Cu ₄	Cu ₄ [μ ₃ -S(S)P(OC ₃ H ₇ - <i>изо</i>) ₂] ₄	380 ± 10
Co ₄	Co ₄ (<i>acac</i>) ₄ (CH ₃ OH) ₄ [μ-(OCH ₃) ₄]	≈ 300
Fe ₅	[Fe ₅ (μ ₈ ^{BH} -C)(CO) ₁₅] ₂ ⁻	85 ± 7
Fe ₅ Co	[Fe ₅ Co(μ ^{BH} -C)(CO) ₁₆] ₂ ⁻	14 ± 4
Fe ₆	[Fe ₆ C(CO) ₁₆] ₂ ⁻	> 10
Co ₆	Co ₆ (μ ^{BH} -C)(CO) ₁₂ (μ-S) ₂	> 40
Co ₆	[Co ₆ (μ ^{BH} -N)(CO) ₁₅] ⁻	>100
Co ₈	[Co ₈ (μ ^{BH} -C)(CO) ₁₈] ⁻	>100
Sn ₉	JSn(C ₆ H ₅) ₂ [Sn(C ₆ H ₅) ₂] ₇ -(C ₆ H ₅) ₂ SnJ	60 ± 8
Pd ₅₆₁	Pd ₅₆₁ Phen ₆₀ (OAc) ₁₈₀	> 30

Координированные лиганды в исследуемых кластерах металлов имеют реберную (μ), граневую (μ₃) и внутривещную (μ_m^{BH}) координации (*m* – число вершин, с которыми связан внутренний атом) [2]. При начальных концентрациях $[M_nL_x]_0 = 10^{-2} - 10^{-6}$ моль/л наблюдается ингибирование инициированного окисления органических соединений (волюмометрический метод поглощения кислорода окисляемым субстратом [23]). В отдельных опытах показано, что свободные органические лиганды, использованные при синтезе кластеров (*Phen*, *AcOH*, CH₃OH, C₂H₅NOH, *acac*), при концентрациях ≤ 10⁻² моль/л не влияют на скорость инициированного окисления алифатических аминов и спиртов. Период торможения окисления кластерами M_nL_x во много раз превышает время однократного (стехиометрического) обрыва цепей (теоретический период индукции $\tau = n [M_nL_x]_0 / W_i$, где W_i – скорость инициирования цепей окисления азобисизобутиронитрилом). Так, при начальной концентрации кластера Cu₄[μ₃-S(S)P(OC₃H₇-*изо*)₂], равной 5 · 10⁻⁵ моль/л, когда окисление ди-*n*-бутиламина заторможено в 10 раз, теоретический период индукции $\tau = 3$ мин. Но и после 3 ч проведения опыта скорость окисления *W* не изменяется, т. е. на одной молекуле исследуемого кластера обрывается более 60 реакционных цепей. Величины брутто-стехиометрических коэффициентов *f*, оцененные по этой методике в окисляющемся циклогексилamine при 75 °С, обобщены в табл. 2. Из анализа этих данных следует, что параметр $f \gg n$. Заметим, что для гигантских кластеров Pd₅₆₁ число атомов Pd, доступ-

ных на поверхности кластера для координации реагентов, близко к 20 [1].

На основании данных табл. 2 не удалось выявить характерные “кластерные особенности” в изменении брутто-параметров f по сравнению с таковыми для ранее изученных многочисленных моноядерных комплексов металлов [23, 24] – исследуемые кластеры M_nL_x (табл. 2) являются характерными катализаторами обрыва цепей окисления, обеспечивающими достаточно высокие значения параметров f . Возможные особенности катализа обрыва цепей, по-видимому, кроются в деталях механизмах катализа кластерами M_nL_x . Известные к настоящему времени механизмы катализа обрыва цепей окисления кластерами металлов изложены ниже.

Гигантский кластер палладия $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$ (I). Наличие таких особенностей в механизме действия кластеров металлов доказали уже первые результаты исследования механизма катализа обрыва цепей окисления бензилового спирта в присутствии гигантского кластера (I) [21, 22]. Синтез, строение и схема кластера (рис. 1) детально рассмотрены в обзоре [1].

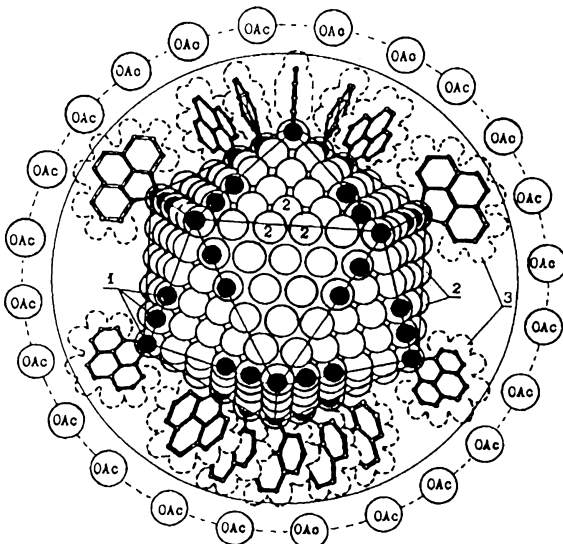


Рис. 1. Схема строения гигантского кластера (I): 1 – атомы Pd, координированные с лигандами Phen; 2 – атомы Pd, доступные для координации с анионами OAc или с молекулами субстрата; 3 – вандерваальсовы границы координированных молекул Phen

Скорость окисления бензилового спирта в присутствии 0,09 моль/л ледяной уксусной кислоты (добавка кислоты улучшает растворимость кластера (I), не влияя на механизм окисления спирта) не зависит от интенсивности перемешивания реакционной смеси и подчиняется уравнению (рис. 2, 3)

$$W = \text{const} [O_2]^0 W_i / [(I)_0] \quad (1)$$

Выполнение уравнения (1) свидетельствует о том, что каталитический обрыв цепей окисления протекает с участием пероксильных радикалов $ROO\cdot$ ($R = C_6H_5C(OH)H$) [23].

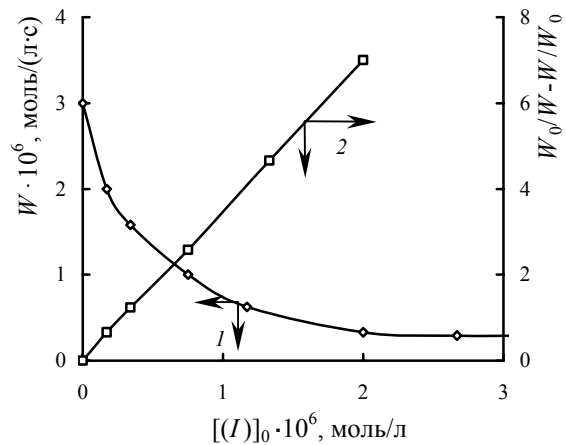


Рис. 2. Зависимость скорости окисления W (1) и параметра $W_0/W - W/W_0$ (2) от начальной концентрации (I) при температуре 50 °C и скорости инициирования $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)

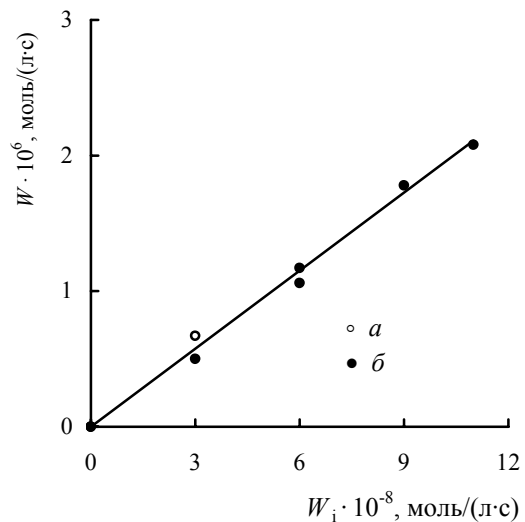
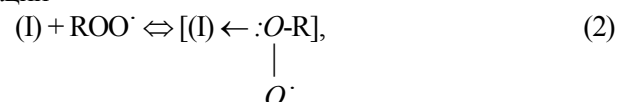


Рис. 3. Зависимость скорости окисления бензилового спирта при температуре 50 °C и $[(I)_0] = 1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л от скорости инициирования W_i при парциальном давлении кислорода 0,02 (a) и 0,1МПа (б)

При дальнейшем увеличении начальной концентрации кластера (I) скорость окисления стремится к своему предельному значению W_∞ (рис. 2). Длина цепи стабилизированного окисления $v = (W_\infty / W_i) = 12$ (рис. 2), т. е. процесс протекает в цепном режиме. Скорость окисления W_∞ так же, как и W , описывается уравнением (1), которое является кинетическим критерием [23], свидетельствующим о том, что акту гибели реакционной цепи предшествует стадия координации



В Fe_4S_4 -остове четыре высокоспиновых атома железа связаны друг с другом прочными связями железо–железо в тетраэдр Fe_4 (рис. 4): 10 электронов на восьми несвязывающих орбиталях симметрии ($e + t_1 + t_2$) взаимодействуют друг с другом путем антиферромагнитного спин-спаривания через разрыхляющие орбитали Fe-S-связей [2].

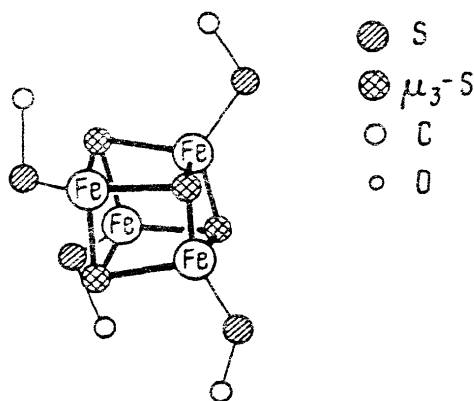
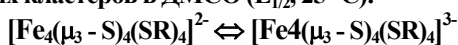


Рис. 4. Схема строения кластера $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$ (показан только первый атом С) [2]

Кластер $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$ – катализатор обрыва цепей окисления органических соединений (табл. 2) [20]. Исследование кинетики инициированного окисления диметилсульфоксида (ДМСО) при 100 °С в присутствии кластеров $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SR})_4]^{2-}$, где $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и C_6H_5 , позволило оценить константы скорости обрыва цепей α -сульфоксидпероксильных радикалов с кластерами железа (табл. 3).

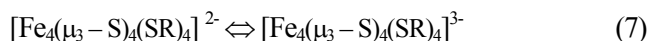
Таблица 3. Константы скорости обрыва цепей окисления диметилсульфоксида (ДМСО) кластерами железа $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SR})_4]^{2-}$ при температуре 100 °С и одноэлектронные окислительно-восстановительные потенциалы этих кластеров в ДМСО ($E_{1/2}$, 25 °С):



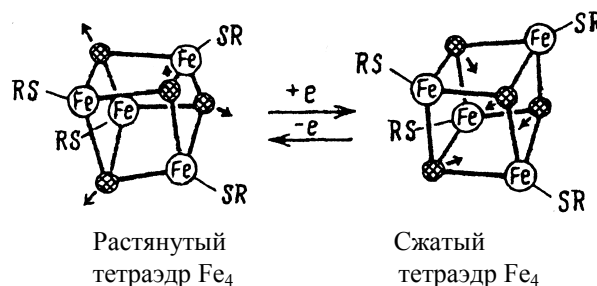
Заместитель R	k , л/(моль·с)	$E_{1/2}$, В [2]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$2,1 \cdot 10^2$	- 1,19
C_2H_5	$5,2 \cdot 10^2$	- 1,04
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$8,6 \cdot 10^2$	- 0,95
C_6H_5	$3,3 \cdot 10^3$	- 0,70

Из данных табл. 3 следует, что величины k возрастают симбатно с уменьшением окислительно-восстановительных свойств изучаемых кластеров.

Комплекс исследований, обобщенный в монографиях [2, 33], свидетельствует об интересном факте: в Fe_4S_4 -кластерах при одноэлектронных превращениях (химических, полярографических)

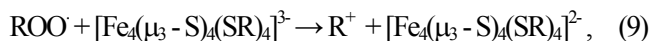
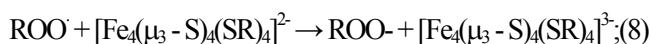


происходит изменение объема Fe_4S_4 -остова (окисленная форма остова – растянутый тетраэдр Fe_4 ; восстановленная – сжатый тетраэдр Fe_4):



Авторы работы [37] обосновали существование преимущественного направления сжатия Fe_4S_4 -остова кластера – направление четырех Fe-S-связей (на 0,16 Å), лежащих почти перпендикулярно к плоскости внутримолекулярной поверхности раздела.

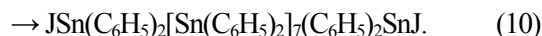
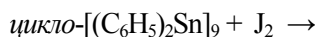
Исходя из полученных результатов и цитируемых литературных данных кластерный каталитический цикл обрыва цепей окисления ДМСО можно представить как чередование одноэлектронных переносов:



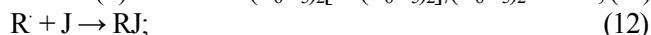
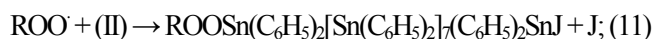
где R и $\text{R}^+ = \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2(\text{OO}^-)$, $\text{CH}_3(\text{O})\text{SCH}_2^+$ соответственно.

Протеканию реакции (9) способствует стабилизация p -электронами серы (4+) карбокатиона $\text{CH}_3(\text{O})\text{SCH}_2^+$, возникающего в качестве лабильного интермедиата.

Линейноцепной кластер $\text{JSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-}[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}$ (II). Остов кластера (II) состоит из гомоэлементной цепи [2] и препаративно легко образуется после раскрытия циклического остова кластера *цикло*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}]_9$ в присутствии йода [2, 38]:



Механизм обнаруженного катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластером (II) [20] (табл. 2) был нами изучен на примере инициированного окисления изопропилбензола при температуре 50–70 °С. Кинетические закономерности ингибированного окисления, состав промежуточных и конечных продуктов превращения кластера (II) этого процесса ($\text{ROOSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}$, J_2 , RJ , ROOR) позволили нам обосновать следующую схему реакций, ответственных за катализ обрыва цепей окисления:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Движущей силой гомолитического замещения йода в кластере (II) пероксильными, а не алкильными радикалами является повышенное сродство к электрону олова(4+) кислородсодержащих лигандов [39]. Этим, в частности, объясняется быстрое протекание реакций гомолитического замещения алкилов в моноядерных соединениях олова(4+) именно *О*-центрированными свободными радикалами [39, 40]. Стадия (11) является источником йода, с которым связано дальнейшее протекание чередующихся реакций каталитического обрыва цепей при одновременном участии как алкильных, так и пероксильных радикалов – стадии (12) и (13).

Клиновидный кластер железа $\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH})_2(\text{CO})_9$ (III). Синтез кластера (III) аналогичен таковому клиновидных кластеров железа общей формулы $\text{Fe}_3(\mu\text{-X})_2(\text{CO})_9$ ($\text{X} = \text{NCH}_3, \text{NNC}_6\text{H}_5, \text{S}, \text{Se}$) (рис. 5) [41–43].

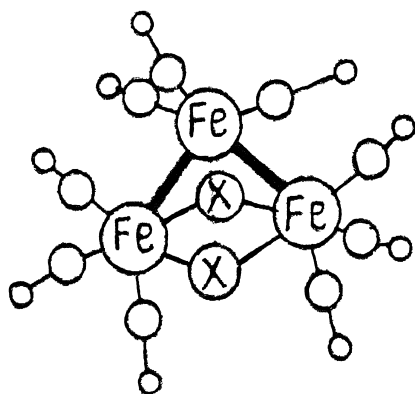
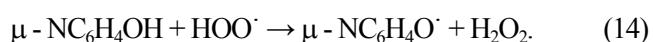


Рис. 5. Схема строения клиновидных кластеров общей формулы $\text{Fe}_3(\mu\text{-X})_2(\text{CO})_9$ [2]

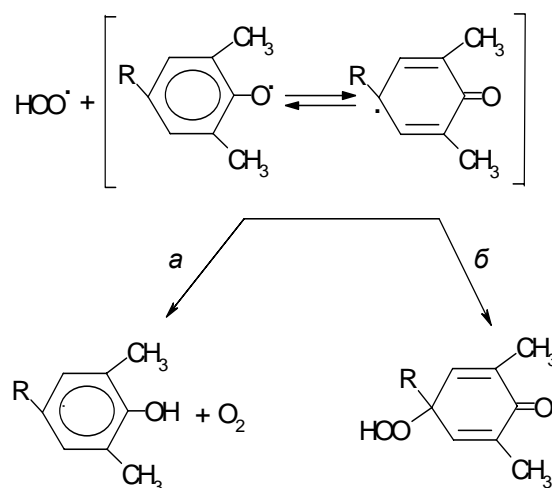
Механизм катализа обрыва цепей окисления кластером (III) (табл. 2) [20] исследован на примере иницированного окисления дигидрофенантрена-9,10 (0,8 моль/л в хлорбензоле, 50 °С). Носителями цепей окисления этого субстрата выступают гидропероксильные радикалы HOO^\cdot [24]. Реакционным центром в кластере (III) являются *ОН*-группы μ -координированного лиганда:



Доказательством именно такого направления реакции (14) служит прямое обнаружение методом ЭПР короткоживущих феноксильных радикалов $\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{O}^\cdot$. С механизмом отрыва радикалами HOO^\cdot атома водорода от координированного лиганда $\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ согласуется и тот факт, что замена *ОН*-группы группой

OCH_3 ведет практически к исчезновению ингибирующих свойств соответствующего кластера железа. Оцененный брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей $f = 26 \pm 9$, т. е. исследуемый кластер (III) является катализатором диспропорционирования гидропероксильных радикалов.

Согласно данным работы [24], взаимодействие гидропероксильного и феноксильного радикалов возможно по двум параллельным маршрутам – *a* и *b*.



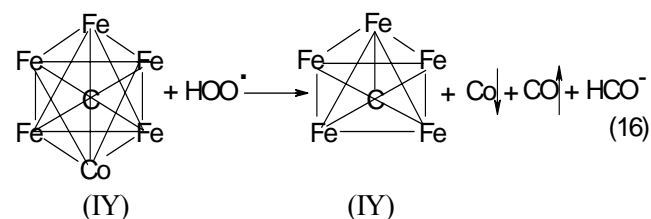
Реализация маршрута *b* ведет к однократному обрыву цепи ($f = 2$), а маршрута *a* – к регенерации исходного фенола и, как следствие, – к возрастанию стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$). Расширение пространственного объема 4-*R*-заместителя препятствует протеканию реакции *b* и таким образом способствует регенерации фенола по реакции *a*.

В случае μ -координированного феноксильного радикала возникают, по-видимому, стерические препятствия протеканию реакции типа *b* по 4-*C*-центру и создаются благоприятные условия восстановления (регенерации) фенола по реакции:



Из чередующихся стадий (14) и (15) складывается каталитический цикл обрыва цепей $f \gg 2$.

Октаэдрический гетерометаллический кластер $[\text{Fe}_3\text{Co}(\mu\text{-C})(\text{CO})_{16}]^-$ (IV). Механизм катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластером (IV) (табл. 2) [20] был исследован на примере иницированного окисления дигидрофенантрена-9,10 (0,8 моль/л в растворах абсолютного ацетонитрила) при температуре 50 °С. Состав промежуточных и конечных продуктов превращения кластера (IV) в оксидате (Co, CO) позволил нам предложить следующую схему реакций, ответственных за катализ обрыва цепей:



Отметим, что для октаэдрических кластеров металлов – гомо- и гетерометаллических, аналогичных исследуемому кластеру (IY), характерно изменение нуклеарности металлоостова при одноэлектронном переносе в условиях одноэлектронного окисления на Ag электродах или при химическом окислении в растворах, например Ce(4+) или Fe(3+) [2].

Таким образом, изложенные результаты свидетельствуют о многообразии механизмов катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов. К настоящему времени можно выделить три таких механизма:

– реакции, локализованные на металлоостове, протекающие без изменения металлоостова кластера ($\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$), с изменением нуклеарности металлоостова ($[\text{Fe}_5\text{Co}(\mu\text{-C})(\text{CO})_{16}]^\cdot$), с изменением пространственного строения металлоостова ($[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{SR})_4]^{2\cdot}$);

– реакции, локализованные на координированном лиганде кластера ($\text{Fe}_3(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{CO})_9$);

– реакции, локализованные на продуктах гомолитического замещения лигандов свободными радикалами ($\text{JSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_7(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnJ}$).

Можно предположить, что данный перечень кластерных механизмов катализа обрыва цепей окисления в дальнейшем будет детализован и расширен за счет как результатов продолжающихся исследований соединений, перечисленных в табл. 2, так и других кластерных соединений, которые еще предстоит изучить.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/2).

Литература

1. Моисеев И.И., *Успехи химии*, 1990, **59** (12), 1931–1959.
2. Губин С.П., *Химия кластеров*, Москва, Наука, 1987.
3. Lewis L.N., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2693–2699.
4. Starchevsky M.K., Hladiy S.L., Pazdersky Y.A. et al., *J. Mol. Catal.*, 1999, **146A**, 229–236.
5. Старчевский М.К., Гладий С.Л., Паздерский Ю.А. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (6), 342–348.

6. Столяров И.П., Евдокимова Е.В., Моисеев И.И., *Координац. химия*, 1989, **15** (11), 1545–1548.

7. Mutterties F.L., *Chem and Eng News*, 1982, **60** (35), 28–37.

8. Li D., Zhani W., Chen Z., *Научные Известия*, 1986, **44** (10), 990–997.

9. Castiglioni M., Giordano R., Sappa E. J., *Organomet. Chem.*, 1989, **369**, 419–424.

10. Fouda S.A., Rempel G.L., *Inorg. Chem.*, 1979, **18** (1), 1–10.

11. Nagachima H. J., *Synth., Org. Chem. Jap.*, 1988, **46** (6), 553–558.

12. Minot C., Bigot B., Hariti A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, **108** (2), 196–199.

13. Walter B., *Z. Chem.*, 1989, **29** (4), 117–122.

14. Bhaduri S., Sapre N., Jones P.G., *J. Organomet. Chem.*, 1992, **426** (1), 12–17.

15. Behnken P.E., Belmont J.A., Busby D.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (10), 3011–3017.

16. Siedlea.R., Newmark R.A., Pignolet L.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104** (24), 6584–6586.

17. Beach D.L., Kobylinsky T.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, **19**, 933–938.

18. Jenke T., Suess-Fink G., *J. Organomet. Chem.*, 1991, **405** (3), 383–386.

19. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.

20. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 18–20.

21. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Доп. НАН України*, 2001, (8), 132–136.

22. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Укр. хим. журн.*, 2001, (10), 27–31.

23. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

24. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.

25. Морохов И.Д., Трусов П.И., Чижик С.П., *Ультрадисперсные металлические среды*, Москва, Атомиздат, 1977.

26. Петров Ю.И., *Физика малых частиц*, Москва, Наука, 1982.

27. Денисов Е.Т., Ковалев Г.И., *Окисление и стабилизация реактивных топлив*, Москва, Химия, 1983.

28. Марголис Л.Я., *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*, Москва, Химия, 1997.

29. Ковтун Г.А., Плотникова Н.И., Вольпин М.Е., Новиков Ю.Н., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1982, (8), 1917–1918.

30. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Гентош О.И. и др., *Докл. АН СССР*, 1977, **237** (5), 645–648.

31. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г., *Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов*, Киев, Наук. думка, 1977.

32. Charton M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97** (6), 1552–1559.
33. Лихтенштейн Г.И., *Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты*, Москва, Наука, 1979.
34. Торчинский Ю.М., *Сера в белках*, Москва, Наука, 1977.
35. Holm R.N., *Endeavour*, 1975, (34), 38–48.
36. Holm R.N., *Chem. Soc. Rev.*, 1981, (10), 455–469.
37. Carter C.W., Kant J.J., Freer S.T., Alden R.A., *J. Biol. Chem.*, 1974, **249**, 6346–6349.
38. Neuman W.P., Redain J.J., *J. Organomet. Chem.*, 1973, (672), 32–38.
39. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Беренблюм А.С., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1980, (10), 2424–2427.
40. Ковтун Г. А., Лысенко Д.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1981, (10), 76–79.
41. Baikie P.E., Mills O.S., *J. Chem. Commun.*, 1967, 1228–1233.
42. Rossetti R., Stangellini P.L., *J. Coord. Chem.*, 1974, (3), 217–224.
43. Dahl L.F., Sutton P.W., *Inorg. Chem.*, 1965, (4), 493–499.

Поступила в редакцию 24 апреля 2001 г.

Катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів

Г.О. Ковтун

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Узагальнено відомі та викладено нові результати, які стосуються механізмів каталізу обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів.

Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by clusters of metals

G.A. Kovtun

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Well-known results on the mechanisms of the catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by clusters of metals have been generalized, new data on the above mentioned aspects have been presented.

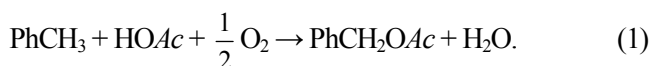
Кластери Pd(0) з N-вмісними лігандами як катализатори реакцій окиснення толуолу та аліфатичних спиртів

М.К. Старчевський

Бориславський науково-дослідний інститут "Синтез",
Україна, 82300 Борислав, вул. Трускавецька, 125; факс: (03248) 4-13-69

Відновлення ацетату Pd(II) воднем у розчинах N-вмісних лігандів в AcOH приводить до утворення поліядерних гідридокомплексів паладію з постійним складом, добре розчинних у полярних середовищах. На основі даних елементного аналізу, спектроскопії протонного магнітного резонансу, вимірювання магнітної сприйнятливості та даних рентгеноелектронної спектроскопії гідридокомплекси охарактеризовано у рамках моделі, згідно з якою катіон отриманого кластеру містить масивне ядро, а молекули лігандів координовані атомами Pd на периферії кластерного катіону. Отримані кластери мають високу активність в каталізі реакцій окиснення толуолу та аліфатичних спиртів.

Окиснення толуолу в бензилацетат може бути покладено в основу промислового методу отримання бензилового спирту [1]:



Каталітичну активність в реакції (1) проявляє Pd-чернь та комплекси паладію у формальному ступені окиснення, близькому до нуля, які формуються з карбонілацетату Pd(I) – Pd₄(CO)₄(OAc)₄ у присутності стабілізуючих лігандів [2, 3]. Дану статтю присвячено синтезу каталітично активних комплексів Pd(0) в реакції (1) шляхом відновлення воднем розчинів Pd(II) в AcOH, що містять N-вмісні ліганди.

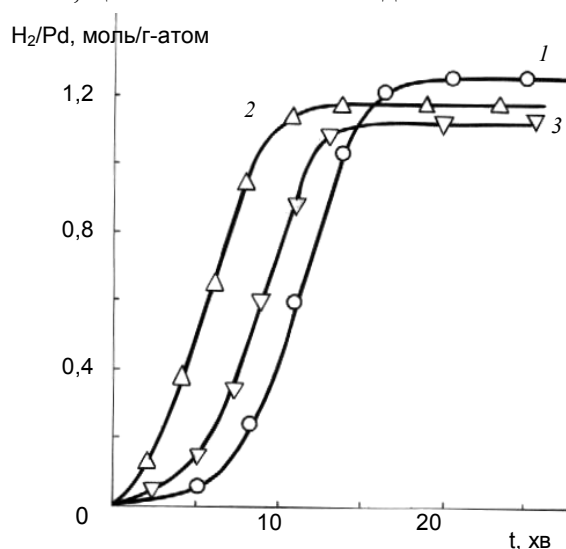


Рис. 1. Криві поглинання водню оцтовокислими розчинами Pd(OAc)₂ (2,1·10⁻² моль/дм³) з добавкою N-вмісних лігандів (1,05·10⁻² моль/дм³) при 293 К: 1 – 1,10-фенантролін, 2 – 2,2'-дипіридил, 3 – 2,2'-дихіноліл

Наші експерименти показали, що поглинання H₂ розчинами Pd(OAc)₂ з N-вмісними лігандами в AcOH за температури 293 К описується S-подібними кривими (рис. 1). У разі внесення до гідрування в досліджуваний розчин невеликої кількості розчину, попередньо обробленого воднем, індукційний період значно скорочується, що погоджується із запропонованим у працях [4, 5] автокаталітичним механізмом, який включає катализ реакції відновлення комплексів Pd(II) сполуками Pd(0).

Внаслідок гідрування розчинів Pd(OAc)₂ з N-вмісними лігандами утворюються темно-коричневі, розчинні в AcOH сполуки паладію.

Природа азотвмісного ліганду, в присутності якого відновлюють Pd(OAc)₂, суттєво впливає на каталітичну активність утворених сполук паладію. За участю аліфатичних та ароматичних амінів Pd(II) відновлюється до неактивних в реакції (1) Pd-черней. Аналогічні результати одержано й у випадку моноциклічних 5- та 6-членних гетероциклічних сполук, незалежно від числа атомів азоту, що входять до них; поліциклічних сполук з атомами азоту в 5-членних циклах, а також поліциклічних молекул з одним атомом азоту. В присутності ряду інших хелатних гетероциклічних основ у відновлювальній системі утворюються сполуки, що мають високу каталітичну активність в окиснювальному ацетоокиснюванні толуолу в бензилацетат (табл. 1).

Для всіх наведених у табл. 1 бідентатних лігандів залежність каталітичної активності продуктів відновлення від співвідношення початкових концентрацій [Pd(II)]₀/[L]₀ має екстремальний характер (рис. 2). Максимум каталітичної активності спостерігається при співвідношенні [L]₀/[Pd]₀ = 0,4–0,6; форма та положення максимуму залежать від природи ліганду.

Таблиця 1. Каталітична активність продуктів відновлення воднем Pd(OAc)₂ у присутності лігандів (L): [L]₀/[Pd]₀ = 0,5; P_{O₂} = 0,1 МПа; [PhCH₃] = 4,1 моль/дм³; [AcOH] = 9,7 моль/дм³; [Pd] = 4,4·10⁻² моль/дм³

Ліганд	Температура, К	V ₀ *
1,10-фенантролін	373	3,9
2,2'-дипіридил	373	2,8
Феназин	383	2,3
Дибензофеназин	373	2,7
2,2'-дихіноліл	383	2,6
5-нітро-1,10-фенантролін	373	0,8
3-сульфо-1,10-фенантролін	373	1,2

V₀* – початкова швидкість утворення бензилацетату, моль PhCH₂OAc/(моль Pd·год).

V₀, моль PhCH₂OAc/моль Pd·год

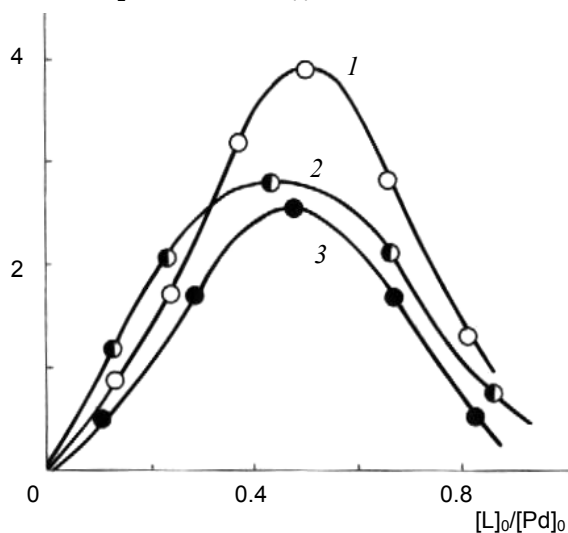


Рис. 2. Залежність початкової швидкості реакції (1) від співвідношення [L]₀/[Pd(II)]₀ для катализаторів, одержаних відновленням [Pd(OAc)₂] воднем в присутності N-вмісних лігандів за температури 293К: [Pd(OAc)₂] = 0,05 моль/дм³, PhCH₃ = 4,1 моль/дм³, AcOH = 9,7 моль/дм³; за температури 373 К, P_{O₂} = 0,1 Мпа: 1 – 1,10-фенантролін, 2 – 2,2'-дипіридил, 3 – 2,2'-дихіноліл

Необхідність відновлення Pd(II) вказує на те, що відповідальними за катализ є сполуки паладію в окиснювальному стані, близькому до нуля. Активні центри катализаторів формуються у тих випадках, коли на один стабілізуючий ліганд припадає декілька атомів металу. Можна припустити, що в таких лігандо-дефіцитних умовах утворюються сполуки кластерної природи. Для з'ясування питання щодо хімічної природи цих каталітично активних речовин нами вивчено продукти відновлення воднем ацетату паладію в присутності 1,10-фенантроліну, 2,2'-дипіридилу та 2,2'-дихінолілу.

Відновлення ацетату паладію (II) за температури 293 К у розчинах, що містять стабілізуючі ліганди, ви-

вчали при співвідношенні початкових концентрацій [Pd(II)]/[L]₀ = 2, тобто в умовах одержання контактів з високою каталітичною активністю в реакції (1).

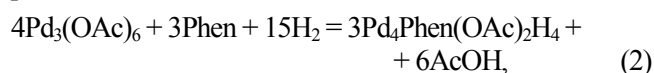
Продуктів гідрування розчинника при цьому не виявлено, а відношення об'єму поглинутого H₂ до числа грам-молів паладію, який знаходиться в системі, не залежить від кількості розчинника.

За даними волюмометричних вимірювань (рис. 1), 1 г-атомом Pd(II) поглинається 1,25 моля H₂ у разі використання 1,10-фенантроліну, 1,15 – 2,2'-дипіридилу та 1,11 – 2,2'-дихінолілу.

Поглинання понадстехіометричних кількостей H₂ комплексами, що утворюються, мабуть обумовлено взаємодією водню з Pd₂L, аналогічно тому, як це мало місце у випадку трифенілфосфінових комплексів Pd(0) [6]. Якби утворювані сполуки Pd(0) були мономерними (n=1), то вони, очевидно, мали б бути координаційно ненасиченими, тому n, імовірно, > 1. На користь того, що одержувані комплекси Pd(0) з 1,10-фенантроліном, 2,2'-дипіридиллом та 2,2'-дихінолілом полядерні, свідчить і факт поглинання ними додаткових кількостей водню зверх стехіометрії. Квантово-механічні розрахунки показують [7], що приєднання H₂ до моноядерних комплексів Pd(0), яке підвищує ступінь окиснення паладію до Pd(II), термодинамічно ускладнено. Навпаки, вже у випадку двоядерних угруповань Pd₂ приєднання H₂ стає повністю можливим.

Виділені продукти відновлення ацетату Pd (+2) воднем в розчині AcOH, який містить 0,5 моля ліганду на атом паладію, являють собою рентгеноаморфні речовини, добре розчинні у воді та полярних розчинниках (MeOH, ДМСО, ДМФА), склад яких відповідає простій формулі Pd₄L(OAc)₂H_m, де m = 4 для 1,10-фенантроліну та m = 3 для 2,2'-дипіридилу. Тому можна зробити висновок, що в присутності N-вмісних стабілізуючих лігандів ацетат паладію (II) відновлюється не до нуль-валентного стану, а до Pd у формальному ступені відновлення (+1/2).

З урахуванням отриманих даних відновлення Pd(II) воднем в розчинах AcOH у присутності 1,10-фенантроліну повинно описуватися стехіометричним рівнянням



а до складу продукту цієї реакції повинні входити гідридні атоми. Якщо допустити, що величина [Pd]_Σ / [L]_Σ max вказує на склад сполуки, відповідальної за катализ, то можна зробити висновок, що окиснення аренів каталізується лігандно-дефіцитними сполуками кластерного характеру.

Відмінність у значеннях енергії зв'язку Pd 3d_{5/2} для Pd₄L(OAc)₂H₄ і для Pd-черні в 0,3 еВ, а також вузький симетричний пік сигналу (півширина 2,6 еВ) в рентгеноелектронних спектрах вказують на індивідуальність комплексу Pd₄Phen(OAc)₂H₄ та його відмінність від Pd-черні (рис. 3).

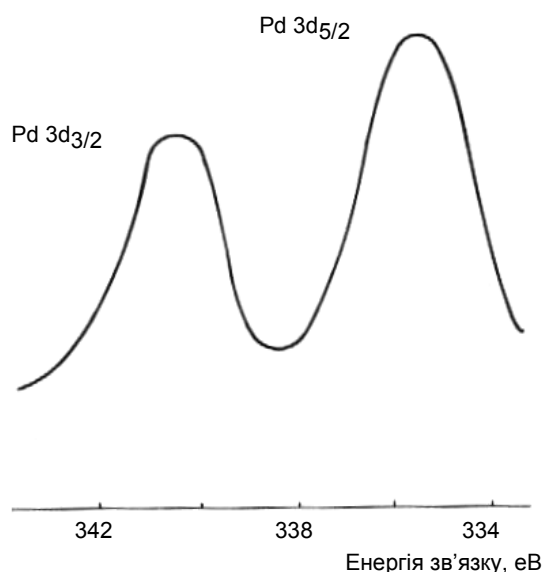


Рис. 3. Рентгеноелектронні спектри каталізатора, одержаного відновленням розчину $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{Phen}$ (2/1) в AcOH воднем за температури 293 К

Значення $E_{3\text{В}}$ для $\text{Pd}_4\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ (335,6 eВ) збігається з $E_{3\text{В}}$ для кристалічного паладію [8], однак, згідно з даними рентгенофазового аналізу, в зразках досліджуваної речовини не міститься фази кристалічного металу.

У спектрах протонного магнітного резонансу протони груп AcO^- в розчині DMSO-d_6 проявляються у вигляді вузького сигналу при $\delta = 2,0$ м. д., а сигнали протонів Phen – складного нерозділеного мультиплету із 20–25 ліній в інтервалі 6–9 м. д. (рис. 4). Вузька лінія сигналу протонів OAc^- в ПМР-спектрі дозволяє припустити, що групи AcO^- розташовані у вигляді аніонів у зовнішній сфері поліядерного комплексу, який несе позитивний заряд. Розширення мультиплету протонів Phen можна пояснити координацією цього ліганду з атомами Pd парамагнітного металополімеру.

Тверді зразки кластерів мають слабкий парамагнетизм – $\chi_r = 0,5 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ за температури 300 К для кластера паладію з 1,10-фенантроліном та $0,6 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ для кластера паладію з 2,2'-дипіридиллом. Отримані значення χ_r не можна пояснити домішками великих часток металевого паладію, для якого магнітна сприйнятливість є на порядок вищою ($\chi_r = 5 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ) [9]. Слабкий і майже незалежний від температури парамагнетизм $\text{Pd}_4\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ можна пояснити тим, що атоми Pd, які входять до складу комплексу, утворюють поліядерну систему зі зв'язками Pd-Pd, близьку за властивостями до ґратки металевого паладію.

Металоподібну систему зв'язків Pd-Pd у такому кластері можна реалізувати в рамках моделі, згідно з

якою катіон цього кластера містить масивне ядро з атомів Pd, а молекули Phen координовані атомами Pd на периферії кластерного катіона.

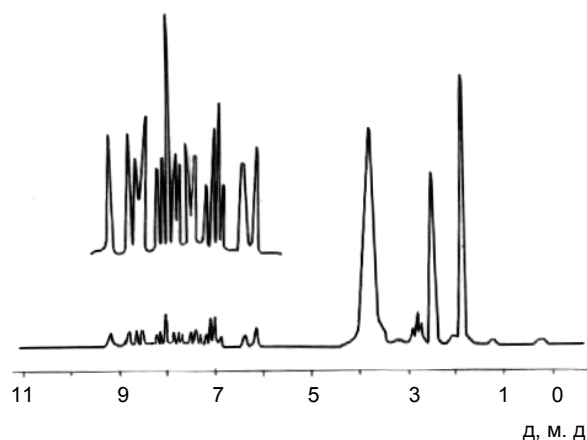


Рис. 4. ПМР-спектри високої роздільної здатності розчинів $\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

Каталітична активність отриманих кластерів паладію в реакції окиснювального ацетокиснювання толуолу в боковий ланцюг майже на два порядки перевищує активність Pd-чорні, причому утворення продуктів окиснювальної димеризації толуолу не відмічено (табл. 2).

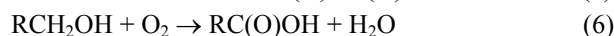
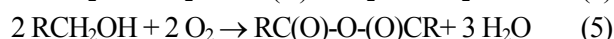
Таблиця 2. Каталітична активність Pd-чорні та Pd-кластерів, одержаних відновленням $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ воднем у присутності N-вмісних лігандів, в реакції (1)

Добавка, моль/дм ³	V_0^*	Вихід продуктів, моль/г-атом Pd		
		PhCH_2OAc	$\text{PhCH}(\text{OAc})_2$	PhCHO
Pd-чорнь	0,11	0,053	–	–
1,10-фенантролін	3,88	30,8	2,63	0,31
2,2'-дипіридил	2,90	22,9	1,74	0,18
2,2'-дихіноліл	2,65	20,3	1,49	0,15

Примітка: 1. Концентрації, моль/дм³: $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - 0,14$; лігандів – 0,07; толуолу – 3,76; $\text{AcOH} - 6,7$.

2. V_0 – швидкість утворення PhCH_2OAc , моль PhCH_2OAc /моль Pd-год; за температури 373 К. Час реакції 8 год.

У присутності отриманих кластерів аліфатичні спирти легко окиснюються з утворенням альдегідів, складних ефірів, карбонових кислот та ангідридів (табл. 3):



Таблиця 3. Продукти окиснення аліфатичних спиртів C₂-C₅ у присутності кластера Pd₄Phen(OAc)₂H₄ за температури 323 К та P_{O₂} 0,1 МПа

Субстрат	Концентрація кластера, г/дм ³	V _{O₂} × 10 ⁴ , М/хв ⁻¹	Час реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Речовина	С · 10 ³ , моль/дм ³
Етанол	7,14	158,3	40	CH ₃ CHO	239
				ЮАс	201
				AcOH	27,9
				(Ac) ₂ O	40,3
n-Пропанол	7,08	88,3	50	C ₂ H ₅ CHO	143
				C ₃ H ₇ OCOC ₂ H ₅	96,3
				C ₂ H ₅ COOH	14,6
				(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	15,4
n-Бутанол	7,23	20,6	60	C ₃ H ₇ CHO	89,0
				C ₄ H ₉ OCOC ₃ H ₇	3,3
				C ₃ H ₇ COOH	4,7
				(C ₃ H ₇ CO) ₂ O	–

Примітка. V_{O₂} – початкова швидкість поглинання кисню.

Збільшення довжини вуглеводневого ланцюга приводить до зниження загальної швидкості окиснення спиртів. Оцінка співвідношення продуктів окиснення вказує, що зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга вихідного спирту частка ефіру, кислоти та ангідриду в продуктах окиснення знижується, альдегіду – зростає.

Таким чином, відновлення Pd(II) воднем у присутності N-вмісних стабілізуючих лігандів приводить до формування високоактивних і селективних каталітичних систем реакції окиснювального ацетокиснювання толуолу та окиснення спиртів.

Автор висловлює щирю вдячність співробітникам Інституту загальної та неорганічної хімії ім. Н.С. Курнакова РАН д-ру хім. наук С.Г. Сахарову за допомогу при отриманні ПМР-спектрів кластерів, канд. хім. наук Я.В. Салиню за допомогу при отриманні рентгено-електронних спектрів і співробітницю Інституту органічної хімії ім. Н.Д. Зелінського РАН канд. хім. наук Е.А. Федоровській за допомогу у вимірюванні магнітної сприйнятливості зразків.

Література

1. Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Хлор. пром-сть*, 1982, (6), 12.
2. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (6), 1451.
3. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Там же*, 1981, **22** (3), 622.
4. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер хим.*, 1978, (12), 2711.
5. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1979, (8), 1687.
6. Strukul G., Carturan G., *Inorg. Chim. Acta.*, 1979, **35** (1), 99.
7. Гриценко О.В., Багатурянц А.А., Моисеев И.И. и др., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (3), 632.
8. Сальнь Я.В., Старчевский М.К., Столяров И.П. и др., *Там же*, 1983, **24** (3), 743.
9. Вонсовский С.В., *Магнетизм*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 20 квітня 2001 р.

Кластеры Pd(0) с N-содержащими лигандами как катализаторы реакций окисления толуола и алифатических спиртов

М.К. Старчевский

Бориславский научно-исследовательский институт "Синтез",
Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс: (03248) 4-13-69

Восстановление ацетата Pd(II) водородом в растворах N-содержащих лигандов в AcOH приводит к образованию полиядерных гидридокомплексов палладия с постоянным составом, хорошо растворимых в полярных средах. На основе данных элементного анализа, спектроскопии протонного магнитного резонанса, измерения магнитной восприимчивости и данных рентгеноэлектронной спектроскопии гидридокомплексы охарактеризованы в рамках модели, согласно которой катион полученного кластера содержит массивное ядро, а молекулы лигандов координированы атомами Pd на периферии кластерного катиона. Полученные кластеры обладают высокой активностью в катализе реакции окисления толуола и алифатических спиртов.

Pd (0) clusters with N-ligands as catalysts in reactions of oxidation of toluene and aliphatic alcohols

M.K. Starchevskii

*"Syntez" Research Institute,
125, Truskavetska Str., 82300, Boryslav, Ukraine, Fax: (38 03248) 4-13-69*

Reduction of Pd (II) acetate with hydrogen in acetic solutions of N-containing ligands results in polynuclear hydride Pd complexes formation. These complexes are well soluble in polar media and have constant composition. On the basis of elementary analysis data, magnetic susceptibility, electron microscopy and NMR, the model of the hydride complexes has been established that implies bulk cation of metal core co-ordinating with N-ligand molecules. The obtained clusters exhibit high activity in catalysis of oxidation reactions of toluene and aliphatic alcohols.

Вам потрібно знати октанове число бензину ?

У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?

У Вас немає приміщення для моторної установки ?

Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30

Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3

Г.А. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

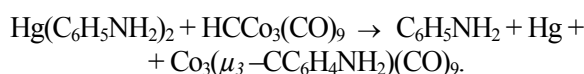
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Обнаружен катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ при температуре 50 °С. Обоснован механизм катализа, который реализуется в чередующихся реакциях радикалов $\text{HO}\cdot$ с NH_2 и N H-группами μ_3 -координированного лиганда:
 $\text{HO}\cdot + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{HCH}_3\text{-r}$; (1); $\text{HO}\cdot + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2).

Работы [1–3] положили начало исследованиям катализа обрыва цепей окисления органических соединений кластерами переходных металлов.

В ходе этих исследований нами обнаружен катализ обрыва цепей окисления циклогексадиена-1,3 (RH) кластером кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ (I), ведущий к длительному торможению радикально-цепного окисления данного углеводорода.

Кластер (I) синтезировали согласно общей методике [4] (растворитель – бензол, атмосфера – CO, время реакции – 9 ч при температуре 80 °С):



Элементный анализ (C, H, N, Co) и ИК-спектры бензольных растворов полученного соединения соответствовали брутто-формуле (I). Структурные особенности соединений общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ (R= H, алкил, арил и др.) (рис. 1) обобщены в обзоре [5]. Над тремя атомами кобальта, образующими равносторонний треугольник $\text{Co}_3(\text{CO})_9$, расположен sp^3 -гибридизованный атом углерода. Три атома кобальта связаны с ним простыми Co-C-связями, направленными под углом 60° к плоскости треугольника. Тетраэдрическое окружение атома углерода несколько искажено, поскольку углы Co-C-Co составляют в среднем 80°. Все атомы электронно и координационно насыщены, поэтому кластерная группировка $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ диамагнитна [5].

Носителями цепей окисления RH являются гидропероксильные радикалы $\text{HO}\cdot$ [6]. Скорость инициированного окисления RH измеряли волюмометрически по поглощению кислорода (методика [7]). В качестве инициатора цепей окисления (50 °С) выступал азобисизобутиронитрил [6].

Исследуемый кластер кобальта (I) при его начальных концентрациях 10^{-3} – 10^{-4} моль/л ингибирует окисление гомогенных растворов RH (рис. 2).

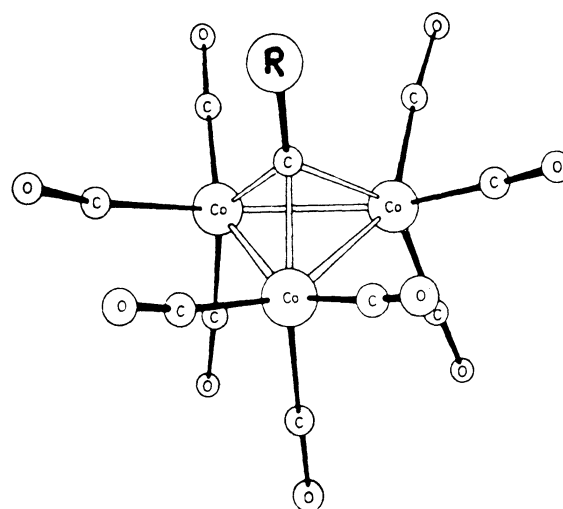


Рис. 1. Структурная формула кластеров кобальта общей формулы $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CR})(\text{CO})_9$ [5]

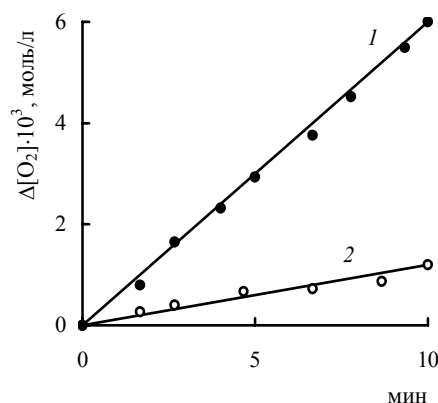


Рис. 2. Поглощение кислорода при инициированном окислении циклогексадиена-1,3 (1,0 моль/л в бензоле) в отсутствие кластера кобальта (1) и при его начальной концентрации $9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2); $W_1 = 1,9 \cdot 10^7$ моль/(л · с), при температуре 50 °С

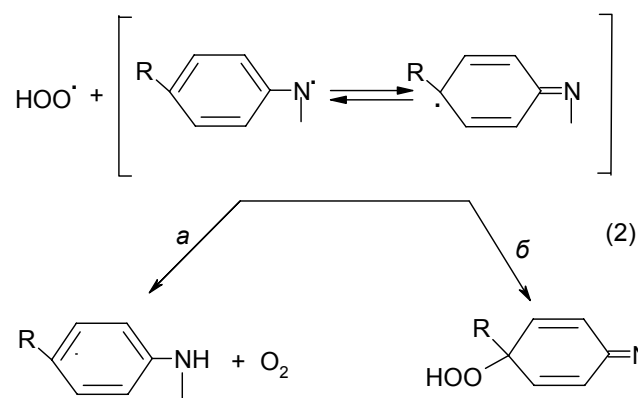
Наблюдаемый брутто-стехиометрический коэффициент обрыва цепей окисления $RH f = \tau W_i / [I]_0 = 23 \pm 8$, где τ – период индукции обрыва цепей кластером [1, 2]; W_i – скорость иницирования цепей окисления. Следовательно, исследуемый кластер кобальта (I) каталитически (многократно) участвует в обрыве цепей окисления RH.

Реакционным центром в молекуле кластера (I) является NH_2 -группа координированного лиганда $\mu_3-CC_6H_4NH_2$:



Экспериментальным подтверждением именно такого направления реакции радикалов $HO\dot{O}$ с кластером (I) является обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) короткоживущих N -центрированных радикалов (окисление проводили в реакторе-ампуле, помещенном в резонатор прибора EX-2542 при 35 °С), а также образование пероксида водорода (метод иодометрии в сочетании с селективным разложением оксида каталазой гриба *Penicilium vitale* [6]). Использование γ -излучения изотопом ^{60}Co -источник свободных радикалов в системе $\{(I) - O_2 - \text{матрица адамантана} (-30 \text{ }^\circ\text{C})\}$ позволило наблюдать изотропные спектры ЭПР короткоживущих N -центрированных радикалов (предположительно аминильных) и оценить характерную для них константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $a_N \approx 6,5\text{э}$. Использование в этих опытах матрицы адамантана обусловлено тем, что в ней затруднены поступательная диффузия и гибель свободных радикалов, но возможно их быстрое вращение – одно из важных условий получения изотропных спектров ЭПР.

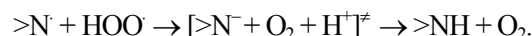
Согласно выводам из работы [6], взаимодействие гидропероксильных и свободных 4-R-фенил-аминильных радикалов (где R-алкил) протекает по двум основным реакциям (2 а, 2 б):



Реализация реакции (2 б) ведет к однократному обрыву цепей ($f = 2$), а реакции (2 а) – к регенерации ис-

ходного ароматического амина и, как следствие, – к увеличению стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$).

Можно предположить, что кластерная группировка $Co(CO)_9(\mu_3-C-)$ как заместитель в N -центрированном радикале кластера $Co_3(\mu_3-CC_6H_4NH)(CO)_9$, стерически препятствует протеканию реакции (2 б), тем самым способствует регенерации исходной NH -связи кластера (I) в реакции (2 а). Эта реакция является одноэлектронным переносом от радикала $HO\dot{O}$ (как более электронноакцепторной частицы) к N -центрированному радикалу $>N\dot{H}$ [6]:



Следовательно, из чередующихся стадий (1) – (2 а) складывается каталитический цикл обрыва цепей окисления исследуемым кластером кобальта ($f \gg 2$), а реакция (2 б) ведет к необратимому расходованию этого своеобразного кластерного катализатора (его дезактивации). Параметр f в этом случае определяется уравнением

$$f = 2 [1 + (k_{2a} / k_{2b})]$$

Таким образом, рассмотренные выше результаты дополнительно экспериментально подтверждают факт существования новой и перспективной области исследования кластеров металлов в качестве ингибиторов окисления каталитического действия в актах обрыва цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект 03.07/2).

Литература

1. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 16–17.
2. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Плотникова Н.И., *Там же*, 18–20.
3. Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (8), 10–17.
4. Seyferth D., Hallgren J.E., Spohn R.J. et al., *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, 99–105.
5. Seyferth D., *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, **14**, 97–44.
6. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
6. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.

Поступила в редакцию 11 мая 2001 г.

Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ у каталізі обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3

Г.О. Ковтун, Г.Ф. Пустарнакова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Виявлено каталіз обриву ланцюгів окиснення циклогексадієну-1,3 кластером кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ за температури 50 °С. Обґрунтовано механізм каталізу, який реалізується в реакціях радикалів $\text{HOO}\cdot$ з NH_2 - та NH -групами μ_3 -координованого ліганду, що чергуються:
 $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H}$ (1); $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2).

Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ in catalysis of oxidation chain breaking of cyclohexadiene-1,3

G.O. Kovtun, G.F. Pustarnakova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The catalysis of oxidation chain breaking of cyclohexadiene-1,3 by clusters of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ has been revealed at 50 °C. The mechanism of catalysis realized in alternating reactions of radicals $\text{HOO}\cdot$ with NH_2 - and NH -group of the μ_3 -coordinated ligand:
 $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H}$ (1); $\text{HOO}\cdot + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (2) has been substantiated.

ДО УВАГИ ВІТЧИЗНЯНИХ ВИРОБНИКІВ ТА ПОСТАЧАЛЬНИКІВ НАФТОПРОДУКТІВ!

ВАШІ ЗРАЗКИ – НАШЕ РІШЕННЯ!

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України у своєму складі має Випробувальну лабораторію нафтопродуктів, зареєстровану у реєстрі системи сертифікації УкрСЕПРО 20 травня 1999 року, № И А6. 001. Н. 108.

Лабораторія акредитована на право проведення випробувань, в тому числі з метою сертифікації нафтопродуктів:

- бензини автомобільні;
- палива дизельні та газотурбінні;
- мазути;
- оливи моторні (карбюраторні, дизельні та ін.).

Телефон: 559-71-30

Окиснювальний амоніліз *трет.*бутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі, промотованому іонами кальцію

В.М. Жизневський^а, Є.В. Федевич^б, Г.С. Караман^а

^аДержавний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43;

^бЛьвівський державний аграрний університет,
Україна, 29040 Дубляни Львівської обл.; факс: (0322) 79-32-31

Досліджено промотуючу дію іонів Ca^{2+} на властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора реакції окиснювального амонілізу *трет.*бутанолу до метакрилонітрилу. Максимальний вихід цільового продукту досягається на каталізаторі, який містить промотор у кількості, відповідній атомному співвідношенню $\text{Ca/Mo} = 0,05$. Встановлено, що метакрилонітрил утворюється шляхом окиснювального амінування продукту неповного окиснення *трет.*бутанолу – метакролеїну. В оптимальних умовах ($T = 633 \text{ K}$; $\tau = 4,8 \text{ с}$) вихід метакрилонітрилу досягає 82 %.

Залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор (Fe-Te-Mo-O-каталізатор), запропонований для реалізації процесу окиснення ізобутену в метакролеїн (МА) [1], проявляє значно ширший спектр каталітичної дії: придатний і для окиснення спиртів до альдегідів [2], окиснювального дегідратування *n*-бутенів та пентенів [3], окиснювальної дегідратації *трет.*бутанолу (ТБС) та ізобутилового спирту в МА [4], окиснювального амонілізу ізобутену та пропілену [5].

Метою даної роботи є виявлення можливості використання Fe-Te-Mo-O-каталізатора в реакції окиснювального амонілізу ТБС до метакрилонітрилу (МАН), який самостійно застосовується як мономер для виробництва пластмас, хімічних волокон, синтетичних каучуків. Він також може використовуватися як сировина для одержання метакрилової кислоти та її ефірів. Встановлено, що ефективність досліджуваного каталізатора при окисненні ізобутену [6] і ТБС [4] можна суттєво поліпшити промотуванням іонами лужних і лужноземельних елементів. Тому було доцільно вивчити можливість застосування цих промоторів і в реакції окиснювального амонілізу ТБС.

Експериментальна частина

Fe-Te-Mo-O-каталізатор з атомним співвідношенням активних компонентів Fe:Te:Mo = 1:0,85:1, а також контакти, модифіковані іонами кальцію, виготовляли за методикою, описаною у роботі [7], і для досягнення стаціонарного стану активували в проточному реакторі за температури 633 К реакційною сумішшю (РС), % (мол.): *трет.*бутанол – 2,0; NH_3 – 3,0; O_2 – 5; He – 90,0.

Каталітичні властивості в реакції окиснювального амонілізу досліджували імпульсним мікрометодом у диференціальному реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора [8]. У реактор вносили досліджуваний каталізатор (розмір зерен 1–2 мм) в кількості 0,5; 1,0; 2,0 або 3,0 г, що при швидкості потоку 2,0 л/год забез-

печувало час контакту 0,8; 1,6; 3,2 і 4,8 с відповідно. Краном-дозатором в реактор подавали імпульси РС об'ємом 12,5 см³ вище зазначеного складу. На виході з реактора форма імпульсу була близькою до прямокутної, продукти поділялися на два рівні потоки. Один потік спрямовувався на хроматографічну колонку довжиною 2 м, заповнену хроматоном N-AW-DMCS з нанесеними Arieson-L і ПЕГ-6000 в кількості 15 і 5 % маси носія. На цій колонці проходило розділення *i*-C₄H₈, МА та МАН. Колонка працювала за температури 373 К із застосуванням полум'яно-іонізаційного детектора. Другий потік скеровувався спочатку на хроматографічну колонку довжиною 0,7 м, наповнену полісорбом-1, на якій CO₂ відділявся від повітря і CO, а потім на хроматографічну колонку (L = 2 м), заповнену молекулярними ситами NaX, де розділялись O₂, N₂ та CO.

Питому поверхню каталізаторів визначали хроматографічним методом за тепловою десорбцією аргону [9]. Загальну кислотність каталітичної поверхні установлювали за хемосорбцією аміаку, а силу кислотних центрів – за його термодесорбцією згідно з методикою [10]. У роботі [5] доведено, що найефективнішим промотором для Fe-Te-Mo-O-каталізатора при окиснювальному амонілізі ізобутену є іони Ca^{2+} . Оскільки під час окиснювальної дегідратації ТБС стадія власне дегідратації є досить швидкою і спирт повністю перетворюється в ізобутен, який підлягає послідовним окиснювальним перетворенням, можна допустити, що в реакції окиснювального амонілізу *трет.*бутанолу промотуюча дія іонів Ca^{2+} збережеться.

Вивчення впливу промотору на властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора проводили за температури 603, 633 і 663 К. На рис.1 подано результати, одержані за температури 633 К і часі контакту 3,2 с. Видно, що збільшення вмісту промотуючої добавки до співвідношення $\text{Ca/Mo} = 0,05$ помітно підвищує активність каталізатора.

ра і селективність утворення МАН. Подальше зростання вмісту іонів кальцію до співвідношення Ca/Mo = 0,1 на активність катализатора суттєво не впливає, але селективність утворення МАН і його вихід помітно зменшуються. Таким чином, як видно з рис. 1, оптимальний вміст промотуючих іонів кальцію відповідає атомному співвідношенню Ca/Mo = 0,05.

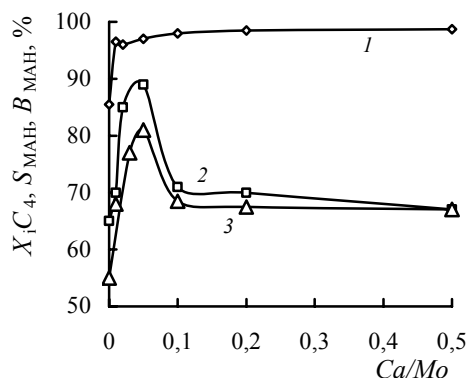


Рис. 1. Вплив вмісту промотуючої добавки іонів Ca²⁺ на конверсію *i*-C₄H₈ (1), селективність утворення (2) і вихід МАН (3) (*T*_p = 633 К; τ = 3,2 с)

Аналогічні результати впливу промотування на каталітичні властивості досліджуваного катализатора (при *T*_p = 633 К і τ_к = 4,8 с) наведено у табл. 1, у якій також подано величини їх питомої поверхні та кислотні властивості. Максимальну загальну кислотність має катализатор із співвідношенням Ca/Mo = 0,05, який, як зазначалось, забезпечує максимальну селективність і найбільший вихід МАН. Аміак, що адсорбується на кислотних центрах цього катализатора, характеризується мінімальною температурою максимуму піка термодесорбції і мінімальною енергією активації термодесорбції. Це означає, що найефективніший катализатор має максимальну кількість центрів адсорбції аміаку, але сила його адсорбції є мінімальною.

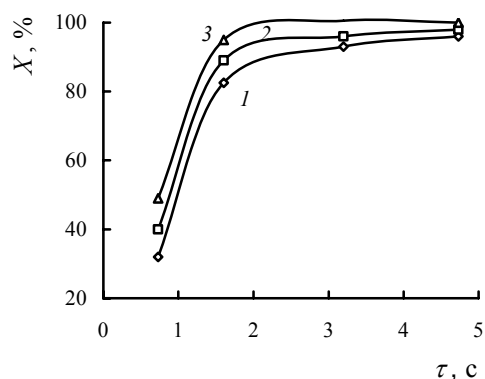


Рис. 2. Вплив часу контакту на конверсію *i*-C₄H₈ за температури 603 (1), 633 (2) і 663 К (3)

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості Fe-Te-Mo-O-катализаторів, промотованих іонами Ca²⁺ (атомне співвідношення Fe:Te:Mo = 1:0,85:1). Хемосорбція NH₃: 343 К, *V*_{им} = 0,1 см³, термодесорбція 16 К/хв

Ca/Mo	S _{пит} , м ² /г		Кислотність поверхні*				N _ц · 10 ¹⁸ , центрів/м ²	Каталітичні властивості**		
	до роботи	після роботи	V _a · 10 ³ , ммоль/м ²	V _д · 10 ³ , ммоль/м ²	T _m , К	E _д , кДж/моль		X _i -C ₄ , %	S _{MAN} , %	V _{MAN} , %
0	10,7	0,8	3,2	2,7	403	80	1,9	91,0	60,0	54,6
0,01	8,7	1,2	3,8	2,9	408	75	2,2	97,3	64,6	62,9
0,02	8,2	1,1	4,0	2,9	398	72	2,4	97,7	79,3	77,4
0,05	5,2	0,6	4,7	2,7	391	68	2,8	98,0	83,2	81,5
0,10	5,0	0,7	4,2	2,5	403	76	2,6	99,1	61,1	60,5
0,20	7,5	1,2	3,5	2,4	393	75	2,2	99,5	58,2	57,9
0,50	8,2	1,9	3,3	2,6	393	78	2,0	100,0	53,0	53,0

* *V*_a – кількість адсорбованого аміаку на поверхні за температури 343 К; *V*_д – кількість десорбованого з поверхні аміаку; *T*_m – температура максимуму термодесорбційного піка при програмі 16 °/хв; *E*_д – енергія активації термодесорбції аміаку.

** Каталітичні властивості, визначені за температури 633 К і τ_к = 4,8; X_i-C₄, S_{MAN}, V_{MAN} – конверсія *i*-C₄H₈, селективність та вихід МАН відповідно.

Разом з тим, як видно з поданих у табл. 2 результатів дослідження адсорбції та термодесорбції ТБС, на одиниці поверхні катализатора з атомним співвідношенням Ca/Mo = 0,05 адсорбується максимальний об'єм ТБС так, що ступінь покриття поверхні катализатора близька до одиниці. Одержані результати свідчать, що на досліджуваних катализаторах є два види центрів адсорбції ТБС. Перший – центри слабкої адсорбції у температурному інтервалі 375–395 К, з яких термодесорбція аміаку проходить за низької (22–40 кДж/моль) теплоти активації термодесорбції і з виділенням ТБС і *i*-C₄H₈ у продуктах десорбції. Очевидно, це центри зворотної адсорбції, які не причетні до перебігу каталітичного процесу. На адсорбційних центрах другого виду термодесорбція ТБС відбувається за значно вищої температури (620–690 К) з більшою теплотою активації термодесорбції (50–80 кДж/моль) і виділенням у продуктах десорбції *i*-C₄H₈, МА, СО₂ і СО, тобто продуктів окиснення ізобутену. Можна допустити, що саме на цих центрах ТБС перетворюється в *i*-C₄H₈, який окиснюється до МА. За наявності в РС аміаку він адсорбується на кислотних центрах, частково окиснюючись з виділенням води і утворенням адсорбованого іміну (>NH), який, взаємодіючи з адсорбованим МА, утворює МАН. На катализаторі з атомним співвідношенням Ca/Mo = 0,05 є максимальна і приблизно однакова кількість центрів адсорбції аміаку та реакційних центрів, на яких ТБС перетворюється в МА (табл. 1, 2).

Таблиця 2. Адсорбція і термодесорбція ТБС на поверхні Fe-Te-Mo-O-катализаторів, промотованих іонами Ca²⁺ (Тадс – 343 К; термодесорбцію проводили при програмованій температурі 16 °/хв)

Ca/Mo	Об'єм адсорбованого ТБС, V·10 ³ , ммоль/м ²	N _ц ·10 ¹⁸ , адсорбції ТБС ₂ , центр/м ²	Ступінь покриття поверхні катализатора ТБС, % моношару	Термодесорбція			
				Перший пік		Другий пік	
				T _м , К	E _д , кДж/моль	T _м , К	E _д , кДж/моль
0	3,8	2,3	0,72	375	22	660	75
0,01	4,0	2,4	0,76	373	20	663	76
0,02	4,3	2,6	0,82	370	39	683	74
0,05	5,5	3,3	1,05	368	40	693	83
0,10	3,4	2,0	0,65	368	29	623	57
0,20	3,0	1,8	0,57	386	27	640	55
0,50	2,8	1,7	0,54	395	26	657	50

На даному катализаторі дослідили вплив часу контактування за температури 603, 633 і 663 К на окиснювальний амоніліз суміші, % (мол.): ТБС – 2, NH₃ – 3, O₂ – 5, He – 90. Вплив часу контакту на конверсію i-C₄H₈ представлено на рис. 2. Час контакту, необхідний для досягнення практично повної конверсії ізобутену, з ростом температури реакції закономірно зменшується.

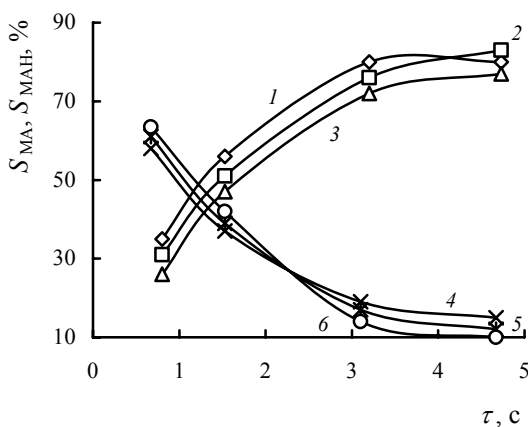


Рис. 3. Вплив часу контакту на селективність утворення МАН (1–3) та МА (4–6) при 603 К (1, 4), 633 К (2, 5) і 663 К (3, 6)

Селективність утворення МА в дослідженому інтервалі температур є майже незмінною і зі зростанням часу контакту зменшується. Разом з тим селективність утворення МАН зменшується на 8–10 % із зростанням температури реакції від 603 до 663 К і збільшується із зростанням часу контакту в інтервалі 0,8–4,8 с від 25–35 до 75–85 % (рис. 3). Це означає, що основним шляхом утворення МАН є взаємодія адсорбованого на поверхні катализатора МА з адсорбованим на кислотних центрах аміаком. Максимальний вихід МАН – 82 % – досягнуто за температури 633 К і часі контакту 4,8 с (рис. 4).

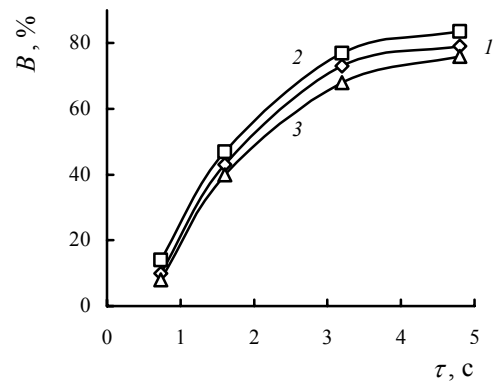


Рис. 4. Вплив часу контакту на вихід МАН за температури 603 К (1), 633 К (2) і 663 К (3)

Таблиця 3. Відновлення FeTe_{0,85}MoCa_{0,05}O_x-катализатора імпульсами ВС (5 % (об.) ТБС в гелії) (T = 663 К, V_{ім} = 5,5 см³, V_n = 0,55 см³/с, S_{кат} = 2,6 м²)

Номер імпульсу	X _г -C ₄ H ₈ , %	S _{МА} , %	S _{CO₂} , %	S _{CO₂} , %	W _г -C ₄ H ₈ ·10 ⁶ , моль/(м ² ·с)	Ступінь відновлення катализатора, % моношару
1	97,2	50,5	40,8	8,6	1,29	70
2	88,7	67,5	23,6	8,9	1,20	150
3	88,7	76,5	16,5	7,1	1,18	214
4	87,2	88,2	5,80	6,0	1,21	289
5	87,6	91,7	2,00	6,3	1,19	362

15	74,3	91,0	2,4	6,6	0,87	619

25	33,9	85,4	4,3	10,3	0,52	745

45	9,0	85,0	5,2	8,8	0,15	925

Оскільки в досліджуваній процес як головна входить стадія окиснення ізобутену, яка реалізується за участю поверхневого кисню кристалічної ґратки катализатора [3], доцільно було вивчити вплив вилучення поверхневого кисню на швидкість топохімічного відновлення поверхні ізобутеном і селективність утворення МА. На катализатор з оптимальним вмістом промотору послідовно подавали імпульси відновлюючої суміші (ВС) – 5 % (мол.) ТБС у гелії, за температури 663 К. Наведені у табл. 3 результати дозволяють зробити певні висновки:

– при вилученні в першому імпульсі ВС 70 % моношару кисню конверсія в наступному імпульсі зменшується на 10 %, а селективність утворення МА зростає на 17 %;

– у подальших чотирьох послідовних імпульсах ВС з поверхні катализатора вилучається близько трьох моношарів кисню. Конверсія ізобутену при цьому залишається практично незмінною, а селективність утворення МА зростає від 67 до 92 %;

– під час подальшої подачі 40 імпульсів ВС ступінь відновлення катализатора зростає до дев'яти моношарів, при цьому його активність різко падає, а селективність утворення МА суттєво не змінюється.

Це означає, що адсорбований на поверхні катализатора кисень спричинює деструктивне і повне окиснення ізобутену. Коли в перших імпульсах ВС цей слабкозв'язаний кисень використовується, то в подальшому топохімічне відновлення здійснюється за рахунок кисню поверхневих шарів кристалічної ґратки з різким збільшенням селективності утворення МА. З віддаленням кисню з поверхневих шарів кристалічної ґратки його поверхнева концентрація поступово зменшується, що й спричинює зниження швидкості топохімічного відновлення поверхні ізобутеном. Таким чином, часткове відновлення поверхні досліджуваного катализатора реакційною сумішшю, не зменшуючи суттєво його активності, підвищує селективність неповного окиснення ТБС.

Процес окиснювального амонілізу ТБС поєднує стадії окисно-відновного і кислотно-основного гетерогенного каталізу, і промотування Fe-Te-Mo-O-катализатора іонами Ca²⁺ дозволяє оптимізувати як кислотно-основні, так і окисно-відновні властивості каталітичної поверхні, що забезпечує досягнення більш ніж 80 % виходу МАН.

Література

1. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 335.
2. Кожарский В.А., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1985.
3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., *Каталитические процессы получения акрилатных мономеров*, Львов, Свит, 1991.
4. Кхан Мд. Рахман, *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1977.
5. Роксана М.Н., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1991.
6. Двончова Э., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1988.
7. Жизневский В.М., *Автореф. дис. ... д-ра хим. наук*, Москва, 1982.
8. Шукин В.П., Веньяминов С.А., *Кинетика и катализ*, 1971, **29** (3), 53.
9. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техника, 1964.
10. Харламов В.В., Богомолов В.М., Мирзабаев Н.В. и др., *Журн. физ. химии*, 1976, **50** (2), 343.

Надійшла до редакції 26 квітня 2001 р.

Окислительный амонілиз трет.бутилового спирта на железо-теллур-молибден-оксидном катализаторе, промотированном ионами кальция

В.М. Жизневский^а, Е.В. Федевич^б, Г.С. Караман^а

^аГосударственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс : (380-322) 74-41-43;

^бЛьвовский государственный аграрный университет,
Украина, 29040 Дубляны Львовской обл.; факс: (0322) 79-32-31

Исследовано промотирующее действие ионов Ca²⁺ на свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окислительного амонілиза трет.бутанола в метакрилонитрил. Максимальный выход целевого продукта достигается на катализаторе, содержащем промотор в количестве, соответствующем атомному соотношению Ca/Mo = 0,05. Установлено, что метакрилонитрил образуется путем окислительного аминирования продукта неполного окисления трет.бутанола – метакролеина. В оптимальных условиях (T = 633 К, τ = 4,8 с) выход метакрилонитрила достигает 82 %.

Oxidative ammonolysis of tertiary butyl alcohol on Fe-Te-Mo-O-catalyst promoted by Ca^{2+} ions

V.M. Zhyznevskii^a, E.V. Fedevych^b, G.S. Karaman^a

^aState university "Lviv Polytechnic", 12, S. Bandery Str.,
Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43;

^bLviv State Agricultural University,
Lviv-Dubljany, 29040, Ukraine, Fax: (0322) 79-32-31

Catalytic properties of Fe-Te-Mo-O-catalyst promoted by ions of Ca^{2+} in the reaction of oxidation ammonoliz tertiary butyl alcohol have been investigated. Maximum output of metacrylonitrile has been achieved when using catalyst with atomic correlation $\text{Ca}/\text{Mo} = 0,05$. In optimal conditions ($T = 633 \text{ K}$, $\tau = 4,8 \text{ s}$) the yield of metacrylonitrile is about 82 %.

НАЙСУЧАСНІШІ СЕРТИФІКАЦІЙНІ ПОСЛУГИ – ГАРАНТ УСПІШНОГО БІЗНЕСУ!

**Орган з сертифікації "СЕПРОНАФТОТЕРМ" ІБОНХ НАН України
Атестат акредитації в Системі УкрСЕПРО № UA4.001.109 від 02.08.99 р.**

"СЕПРОНАФТОТЕРМ" працює на ринку сертифікаційних послуг протягом 5 років.
Орган проводить сертифікацію:

- ◆ нафтопродуктів (моторних олив, автомобільних бензинів, дизельного палива, пластичних мастил, бітумів);
- ◆ хімічної продукції технічного призначення (автохімії);
- ◆ лакофарбових матеріалів і розчинників до них;
- ◆ миючих засобів (рідких, порошкоподібних, піномиючих і т. д.);
- ◆ шампунів, мил, відбілювачів;
- ◆ засобів для укладання волосся, барвників;
- ◆ парфюмерно-косметичної продукції і т. д.

"СЕПРОНАФТОТЕРМ" у своєму розпорядженні має власні лабораторії на базі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. В органі з сертифікації працюють провідні спеціалісти в галузі нафтопереробки та біоорганічної хімії. Все це дозволяє керівництву "СЕПРОНАФТОТЕРМ" проводити гнучку цінову політику під час роботи з замовниками. У разі заявки на сертифікацію широкого асортименту продукції ціни обговорюються додатково.

На сертифікацію можуть бути заявлені як окремі партії продукції, так і продукція, що випускається серійно. Оптимальна схема сертифікації вибирається, виходячи з інтересів замовника з урахуванням останніх змін в Системі УкрСЕПРО.

Орган з сертифікації "СЕПРОНАФТОТЕРМ" запрошує підприємства, організації, фірми, що займаються виробництвом та імпортом продукції, до взаємовигідного співробітництва.

Сучасне лабораторне устаткування, кваліфікований персонал, неупередженість у виконанні робіт і їх об'єктивність роблять "СЕПРОНАФТОТЕРМ" Вашим надійним партнером!

Телефон: 552 -70 -59

Окислительный аммонолиз изобутилена на Sb-Mo-O-катализаторах, промотированных оксидами теллура и ванадия

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова

*Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс : (380-322) 74-41-43*

В проточной системе с импульсной подачей реакционной смеси изучены каталитические свойства системы Sb-Mo-O с различным отношением Sb:Mo, промотированной оксидами теллура и ванадия, в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил.

В процессах пиролиза и каталитического крекинга нефтяного сырья в качестве побочного продукта образуется фракция углеводородов C_4 , в которой содержится до 20 % (мол.) изобутилена [1]. Окислением и окислительным аммонолизом изобутилена можно получить соответственно метакролеин (МА) и метакрилонитрил (МАН). Дальнейшим окислением МА получают метакриловую кислоту (МАК).

Наиболее подробные исследования реакций парциального окисления пропилена и изобутилена выполнены в 60–70-х годах XX ст. Благодаря этим работам процесс окисления пропилена в акролеин и далее – в акриловую кислоту внедрен в промышленность. Для окисления изобутилена в МА тоже предложены эффективные катализаторы. Разработка катализаторов для второй стадии этого процесса сопровождалась значительными трудностями в подборе селективного контакта. Этой проблеме посвящены и многие работы авторов этой статьи [2]. Общий выход МАК по двум стадиям составляет 70–75 % без рециркуляции МА. Промышленное производство МАК окислением изобутилена в МА и далее – в МАК существует только в Японии. Строительство установки для производства МАК по указанной схеме было начато и в бывшем Союзе, однако в связи с известными событиями и отсутствием финансирования оно прекращено. Поэтому интерес к этому процессу в последние годы исчез. Как показывают выполненные нами исследования, более высокие результаты получают окислительным аммонолизом изобутилена. Из МАН можно синтезировать МАК и ее производные. Снижение интереса к процессу окисления изобутилена, вероятно, связано с тем, что в Европе его в основном используют для получения метил-*трет*.бутилового эфира – высокооктановой добавки к бензинам.

Нитрилы акриловой и метакриловой кислоты являются ценными мономерами химической промышленности. На их основе получают полимерные волокна, морозостойкие нитрильные каучуки, полимерные смолы, присадки к маслам, акриловую или метакрило-

вую кислоты и другие продукты. Наиболее рациональным методом их получения является окислительный аммонолиз пропилена или изобутилена в присутствии соответствующих оксидных катализаторов.

Цель нашей работы – получение эффективного катализатора для окислительного аммонолиза изобутилена путем промотирования исходной Sb-Mo-O-системы оксидами теллура и ванадия.

В процессах парциального окисления пропилена [3] и изобутилена [2] катализаторы на основе оксидов сурьмы (Sb_2O_3) и молибдена (MoO_3) имеют невысокую активность и селективность, а в реакции окислительного аммонолиза изобутилена такие катализаторы не исследованы. Известно также, что оксиды ванадия повышают активность, а оксиды теллура – селективность катализаторов парциального окисления [2].

Как показано в работе [4], добавление теллура к Cr-Mo-O-катализатору окисления олефинов уменьшает количество льюисовских кислотных центров, на которых хемосорбция олефинов идет по двойной связи с возможным ее разрывом и образованием продуктов деструкции, что снижает селективность катализатора. Добавление TeO_2 к Ce-Sb-O_x- и Ce-Mo-O_x-катализаторам, имеющим низкую селективность по акрилонитрилу, значительно улучшает их каталитические свойства [5]. Оксид теллура повышает дефектность решетки катализатора и подвижность кислорода решетки, признаком которой является повышенная адсорбционная емкость катализатора по кислороду [5].

Представлялось целесообразным исследовать каталитические свойства Sb-Mo-O-катализаторов, промотированных добавками оксидов теллура и ванадия, в реакции окислительного аммонолиза изобутилена.

Для окислительного аммонолиза изобутилена в МАН предложены различные многокомпонентные катализаторы. Состав и свойства некоторых из них приведены в обзоре [6], а подробно этот процесс изучен в работе [7] на Bi-Mo-W-O_x-катализаторе с добавлением SiO_2 . В оптимальных условиях выход МАН при 733 К и времени контакта 6 с составляет 65–70 %.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали Sb_2O_3 , гексамолибдат аммония, теллурическую кислоту и ванадат аммония. Удельную поверхность катализаторов после их активации реакционной смесью определяли методом тепловой десорбции аргона в хроматографической установке [8], а поверхностную кислотность – по хемосорбции NH_3 при 343 К до полного насыщения поверхности катализатора и определения количества поглощенного NH_3 хроматографическим методом [9].

Каталитические свойства приготовленных катализаторов определяли в проточной импульсной установке с хроматографическим анализом исходных и конечных продуктов реакции. Состав катализаторов приведен в табл. 1, а результаты исследований – на рис. 1–6.

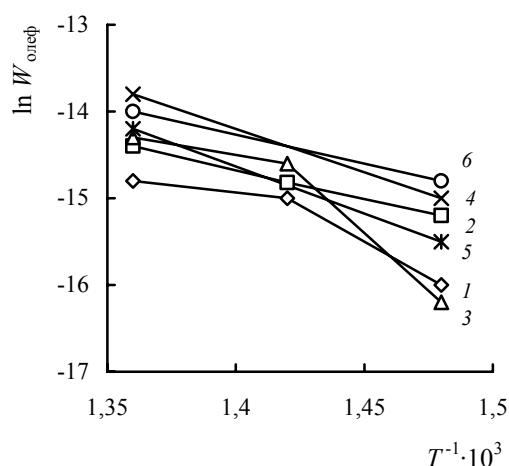


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости ($\ln W_{\text{олефин}}$) превращения изобутилена от обратной температуры на различных по составу катализаторах при $\tau = 0,6$ с. Здесь и на рис. 2–4: кривые 1–6 соответствуют K_1 – K_6 из табл. 1. Здесь и на рис. 2–6: импульсная проточная установка: $V_{\text{имп}} = 6,2$ см³; $V_{\text{п}} = 0,56$ см³/с; состав смеси, % (мол.): iC_4H_8 – 2, O_2 – 5, NH_3 – 3 в He

Добавление оксида Te в систему $Sb_2Mo_3O_x$ и увеличение его концентрации снижали удельную поверхность и поверхностную кислотность катализатора, а оксида ванадия – наоборот, повышали их (табл.1).

Таблица 1. Состав исследованных катализаторов и их физико-химические свойства

Катализатор	Состав, ат.ч.	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Кислотность, см ³ NH ₃ /м ²	$E_{\text{эф}} \pm 5$, кДж/моль
K_1	$Mo_3Sb_2Te_{0,1}O_x$	2,8	0,015	70,0; 21,0
K_2	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}O_x$	1,0	0,012	31,0
K_3	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}V_{0,1}O_x$	1,1	0,015	118; 21,0
K_4	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}V_{0,2}O_x$	1,2	0,018	45,0
K_5	$Mo_{12}SbTeO_x$	1,26	0,029	49,0
K_6	$Mo_{12}SbTe_2O_x$	0,9	0,025	31,0

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости превращения олефина ($\ln W_{\text{олефин}} - 1/T$) при минимальном времени контакта (0,6 с), т. е. при невысокой степени превращения изобутилена. Скорость окисления определяли по формуле

$$W = \frac{XC_{\text{ол}}V_{\text{п}}}{2240gS_{\text{уд}}}, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}),$$

где X – конверсия, доли единицы; $C_{\text{ол}}$ – концентрация, % (моль); $V_{\text{п}}$ – скорость потока, см³/с; g – масса катализатора, г; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, м²/г.

На катализаторах K_1 , K_3 наблюдался излом прямой при температуре выше 703 К, на всех других катализаторах – линейная зависимость. Излом прямых для K_1 , K_3 можно объяснить тем, что на рис. 1 приведена зависимость $\ln W$ от $1/T$, а не константы скорости, на которые не влияет концентрация реагентов.

Скорость же зависит от концентрации и поэтому при высоких степенях превращения может не наблюдаться прямолинейной зависимости. В связи с этим в табл.1 приведены эффективные энергии активации ($E_{\text{эф}}$), рассчитанные в интервале температур 673–703 К. Видно, что исследованные катализаторы располагаются в следующие ряды (табл.1): $K_3 > K_1 > K_5 > K_4 > K_2 = K_6$, по конверсии изобутилена при 703 К (в скобках указана конверсия) и времени контакта (τ) 0,6 с: K_1 (21,0) > K_4 (16,0) > K_5 (13,0) > K_3 (11,0) > K_2 (10,0) > K_6 (8,0), по удельной скорости превращения олефина (в скобках – $W_{\text{уд}} \cdot 10^7$, моль/(м²·с)) в этих же условиях: K_6 (6,8) > K_5 (5,0) > K_3 (4,4) > K_4 (4,0) > K_2 (3,6) > K_1 (2,7).

На рис. 2 приведена зависимость конверсии олефина от температуры при $\tau = 2,4$ с для исследованных катализаторов. При 733 К конверсия олефина уменьшалась в ряду $K_1 > K_4 > K_5 > K_3 > K_6 > K_2$.

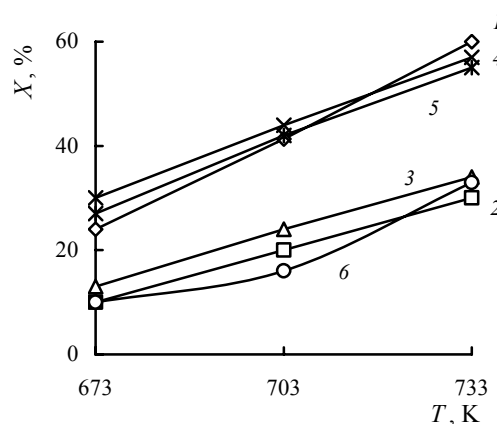


Рис. 2. Зависимость конверсии (X , %) изобутилена от температуры на катализаторах K_1 – K_6 , соответственно кривые 1–6

При высокой температуре и большом τ минимальную активность имели катализаторы с наименьшей энергией активации (K_2, K_6). Сопоставление конверсии олефина с составом катализаторов показало, что увеличение концентрации оксида Те в катализаторе (K_1, K_2) снижало его активность (рис. 2): на K_1 при 733 К и $\tau = 2,4$ с конверсия составляла 60 %, на K_2 – 30 %. Добавление оксида ванадия в катализатор и увеличение его концентрации (K_3, K_4) значительно повышали активность. На K_3 при 733 К и $\tau = 2,4$ с конверсия олефина составляла 34 %, на K_4 – 57 % (рис. 2).

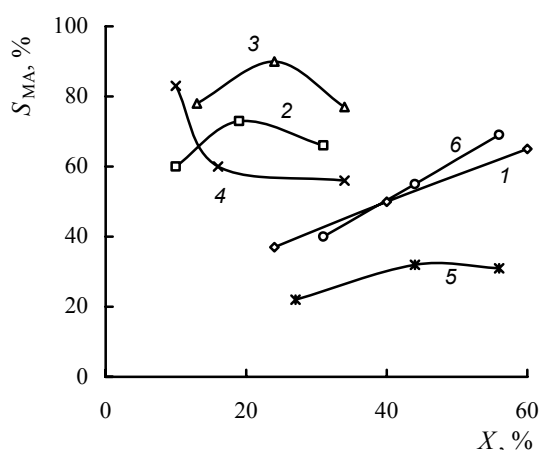


Рис. 3. Зависимость селективности по МА ($S_{МА}$, %) от конверсии изобутилена (X , %) при $T = 673 - 733$ К и $\tau = 2,4$ с

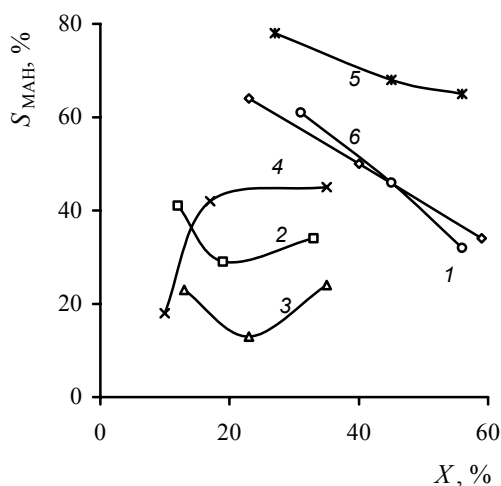


Рис. 4. Зависимость селективности по МАН ($S_{МАН}$, %) от конверсии изобутилена (X , %), обозначения см. рис. 3

На рис. 3 и 4 приведены зависимости селективности по МА (рис. 3) и МАН (рис. 4) от степени превращения олефина при $\tau = 2,4$ с. Видно, что с увеличением селективности по МА селективность по МАН уменьшалась. Причем избирательность по МАН значительно снижалась с повышением конверсии или температуры реакции. Следовательно, можно пред-

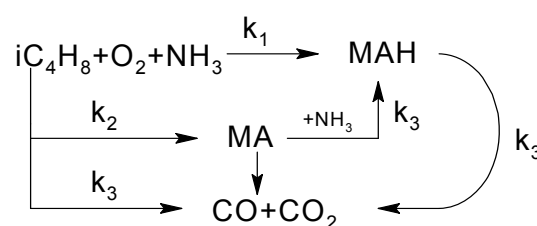
положить, что реакция образования МАН протекает по параллельно-последовательной схеме. Катализатор K_5 имеет максимальную селективность по МАН, а также высокую степень превращения олефина (56 %) при 733 К и $\tau = 2,4$ с. В изученных условиях его можно считать лучшим по выходу МАН. Для выяснения пути образования МАН исследовано окисление изобутилена кислородом, изобутилена и МА кислородом в присутствии NH_3 , в импульсной установке на катализаторе K_5 . Исходные концентрации реагентов в гели составляли, % (мол.): изобутилен – 5, МА – 5, кислород – 10, NH_3 – 10.

Полученные результаты приведены в табл. 2. Из нее видно, что максимальная степень превращения органического соединения наблюдалась для смеси, содержащей МА. Далее следует смесь изобутилена с кислородом и наименее реакционноспособная смесь изобутилена с кислородом и NH_3 . Отмечена и более высокая селективность по МАН при окислительном аммонолизе МА по сравнению с окислительным аммонолизом изобутилена.

Таблица 2. Окисление изобутилена в МА и окислительный аммонолиз МА и изобутилена на катализаторе K_{55} . Импульсная установка $V_{имп} = 6,2$ см³, $T = 733$ К, $\tau = 2,4$ с

Состав смеси	Конверсия, %	Селективность, %		
		МА	МАН	CO+CO ₂
Изобутилен + O ₂	80	78	–	22,0
Изобутилен + O ₂ +NH ₃	52	20,5	75	4,5
МА + O ₂ + NH ₃	85	–	87	13,0

Следовательно, NH_3 , присутствующий в реакционной смеси, значительно тормозит реакцию окисления изобутилена, очевидно, блокируя кислотные центры поверхности и в первую очередь сильные кислотные центры, на которых идут процессы глубокого окисления (наблюдалось снижение выхода CO+CO₂). Влияние поверхностной кислотности катализаторов на активность подтверждается данными об их кислотности, приведенными в табл. 1. Чем выше кислотность катализатора в системах $Sb_2Mo_3O_x$ и $Mo_{12}SbO_x$, тем выше конверсия олефина (рис. 2). Из сопоставления реакционной способности вышеуказанных смесей можно сделать вывод, что МАН образуется в результате взаимодействия МА с NH_3 , а лимитирующей стадией процесса является стадия образования промежуточного продукта – МА. Схему реакции можно представить следующим образом:



На рис. 5 приведена зависимость селективности образования МА и МАН от времени контакта (или соответственно от степени превращения изобутилена) при различных температурах. Видно, что при 673–703 К селективность по МА повышалась, а по МАН снижалась с ростом температуры. При 733 К наблюдалась обратная зависимость, которую, вероятно, можно объяснить различной энергией активации этих реакций и доокислением указанных продуктов при высоких температурах, о чем свидетельствует и снижение селективности по МАН при $\tau > 1,2$ с.

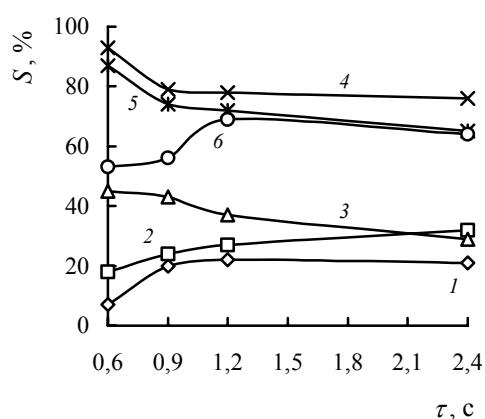


Рис. 5. Зависимость селективности (S , %) по МА (кривые 1–3 соответственно при $T = 673, 703, 733$ К) и МАН (кривые 4–6 соответственно при $T = 673, 703, 733$ К) от времени контакта (τ , с) на оптимальном катализаторе K_5 из табл. 1

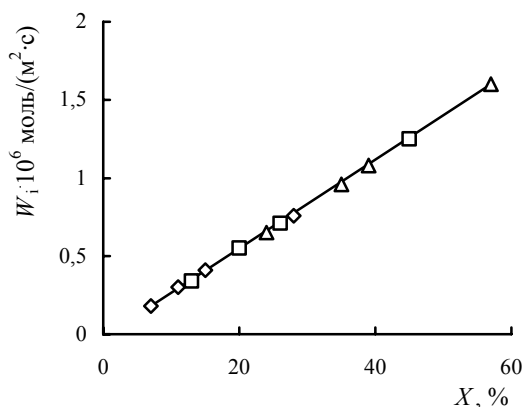
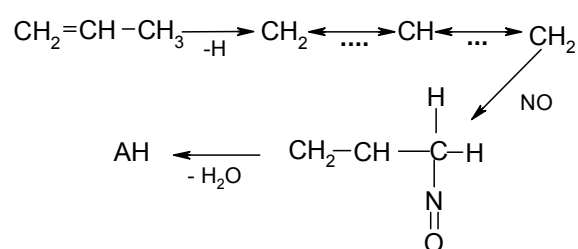
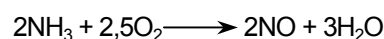


Рис. 6. Зависимость скорости превращения изобутилена ($W_i \cdot 10^6$ моль/($m^2 \cdot c$)) от степени превращения олефина (X , %) на K_5 при $T = 673\text{--}733$ К: \diamond – 673 К; \square – 703 К; \triangle – 733 К

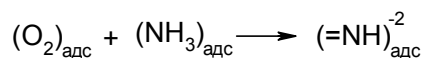
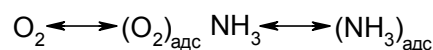
На рис. 6 представлена зависимость брутто-скорости превращения изобутилена от степени превращения олефина на K_5 . Наблюдается линейная зависимость при всех исследованных температурах. Со-

гласно [10], это свидетельствует о первом порядке суммарного процесса по олефину, что согласуется с данными работы [11], в которой исследованы кинетика и механизм реакции окислительного аммонолиза изобутилена и установлен первый порядок по олефину для брутто-реакции и реакций образования продуктов при концентрации кислорода большей, чем минимальная. Обсуждая механизм образования МАН, авторы этой работы полагают, что NH_3 присоединяется к изобутилену по двойной связи, образуя амин и далее – нитрил.

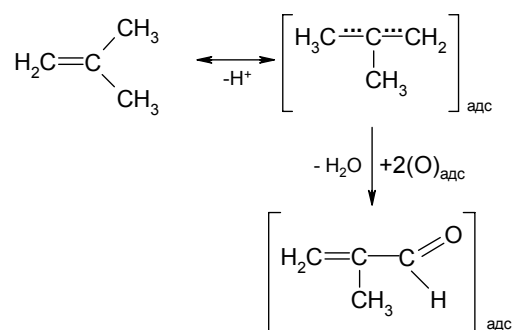
В работе [12] высказано предположение, что образование акрилонитрила (АН) идет через стадию окисления NH_3 до NO:



Таким образом, нет единого мнения о механизме образования нитрилов и этот вопрос требует более детального изучения. Наши исследования показали, что МАН может возникать и из промежуточного продукта МА. В этом случае более достоверной является схема, предложенная в работе [3] для реакции окислительного аммонолиза пропилена, в которой авторы предположили, что активация хемосорбированного на поверхности катализатора NH_3 происходит в результате его взаимодействия с адсорбированным кислородом и образованием активированной группы $(NH=)_{\text{адс}}$, адсорбирующейся на поверхности катализатора:

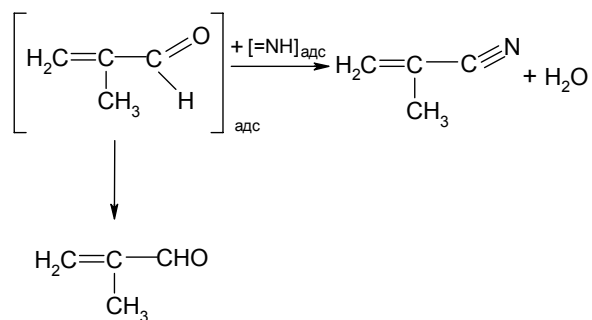


Активация изобутилена, как показано во многих работах происходит в результате отрыва атома водорода и образования π -аллильного радикала:

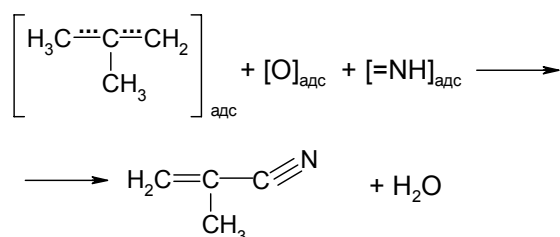


Из последнего далее образуется МА в результате отрыва второго атома водорода и присоединения кислорода. МА хемосорбированный на поверхности катализато-

ра может десорбироваться с поверхности или же прореагировать с группой $(=NH)_{\text{адс}}$ с образованием МАН:



Вероятно, нитрил может возникать и непосредственно из изобутилена в результате взаимодействия активированной группы $=NH$ с π -аллильным радикалом и кислородом катализатора:



Выводы

Изучен окислительный аммонолиз изобутилена в МАН на Sb-Mo-O_x-катализаторах с добавкой оксидов теллура и ванадия. Определен оптимальный по выходу МАН состав катализатора. Показано, что добавление оксида теллура снижает активность катализатора и увеличивает его селективность по МАН, а оксида ванадия – повышает активность.

Установлено, что реакция образования МАН протекает по последовательно-параллельной схеме с промежуточным образованием МА. Лимитирующей стадией процесса является стадия образования МА. Скорость брутто-процесса имеет первый порядок по

олефину.

Литература

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза* Москва, Химия, 1988.
2. Жизневский В.М., Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Москва, 1982.
3. Лазукин В.И., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1966.
4. Кузнецов В.А., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1966.
5. Штырьков В.Н., Фролкина И.Т., Кулькова Н.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1977, **18**, Вып.1, 144.
6. Seeboth H., Freiberg J., Lücke B., *Chem. Techn. (DDR)*, 1978, **30** (9), 465.
7. Мехтиев С.И., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.Г., Фирстов Я.В., *Нефтехим синтеза*, Баку, 1976, Вып. 3, 138.
8. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Под. ред. В.А. Ройтера, Киев, Наук. думка, 1973.
9. Навалихина М.Д., Романовский Б.В., Топчиева К.В., Демкин В.В., *Кинетика и катализ*, 1972, **13**, 341.
10. Важнова Т.Г., Корчак В.Н., Тимошенко В.И., Крылов О.В., Слинько М.Г., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 392–397.
11. Мехтиев С.И., Далин М.А., Гусейнов А.Г., *Нефтехимия*, 1972, **12** (1), 147.
12. Menon P.G., *J. Catalysis*, 1979, **59**, 314.
13. Колчин И.К., Гуськов К.А., Скалкина Л.В., *Хим. пром-сть*, 1965, (12), 881.

Поступила в редакцию 4 января 2001 г.

Окислювальний амоніліз ізобутилену на Sb-Mo-O-каталізаторах, промотованих оксидами телуру і ванадію

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

У проточній системі з імпульсною подачею реакційної суміші вивчено каталітичні властивості Sb-Mo-O-системи з різним відношенням Sb:Mo, промотованої оксидами телуру і ванадію, у реакції окиснювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил.

Oxidizing ammonolysis of iso-butylene on Sb-Mo-O-catalysts, promoted by oxides tellurium and vanadium

V.M. Zhiznevskii, V.V. Gumenetskii, L.V. Bazhan, S.V. Maikova

*State University "Lviv Polytechnica", 12, S. Bandery Str.,
Lviv, 79013, Ukraine; Fax: (380-322) 74-41-43*

Catalytic properties of Sb-Mo-O system with different Sb:Mo ratio promoted by oxides of tellurium and vanadium, in reaction of oxidative ammonolysis of isobutylene in methylacrylonitrile have been studied in a flowing system with impulsive delivery of a reaction mixture.

СЕНСАЦИЯ! ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ БЕЗ РАЗБОРКИ!

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81

Синтез метилвінілкетону газозфазною конденсацією ацетону з формальдегідом на бінарних каталізаторах

В.А. Кожарський, В.В. Івасів, С.В. Шибанов

Національний університет «Львівська політехніка»,
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380–322) 74–41–43

Досліджено процес газозфазної конденсації ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон на бінарних каталітичних системах. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід і селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний склад каталізатора та оптимальні умови проведення процесу.

Метилвінілкетон (МВК) є вихідним мономером для синтезу багатьох полімерних продуктів. Полімери на його основі завдяки таким своїм властивостям, як прозорість, механічна міцність, стійкість до старіння та біологічна активність, користуються високим попитом у світі [1].

Основними методами синтезу МВК сьогодні є гідратація вінілацетилену в присутності солей ртуті та рідиннофазна конденсація ацетону з формальдегідом у присутності лугів або вторинних амінів. Недоліками першого методу є використання вибухонебезпечної сировини, токсичність каталізатора, складна апаратура. Під час синтезу МВК рідиннофазною конденсацією утворюється велика кількість побічних продуктів, тому значно зростають витрати на його очищення. Ці причини зумовлюють високу собівартість МВК.

Одним із нових шляхів синтезу МВК є газозфазна конденсація ацетону з формальдегідом на твердих каталітичних системах. Як показали наші попередні дослідження, проведення процесу в газозфазній фазі на фосфатах і нітратах лужних металів, нанесених на силікагель, дозволяє позбутися недоліків рідиннофазної конденсації [2]. Метою даної роботи є вивчення бінарних каталітичних систем на основі суміші солей лужних металів.

За розробленою нами методикою [3] приготували серію каталізаторів на основі суміші Na_2HPO_4 та NaNO_3 з різним співвідношенням цих солей. Реакцію конденсації проводили у проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора. Співвідношення реагентів у реакційній суміші ацетон:формальдегід становило 1:1,1, оскільки попередньо було встановлено, що воно є оптимальним для даного процесу [4]. Для запобігання коксоутворенню на поверхні каталізатора реакційну суміш розбавляли аргоном у співвідношенні 1:3. Аналіз продуктів реакції здійснювали методами хроматографії та хімічного аналізу. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід і селективність утворення продуктів реакції. Результати досліджень наведено у табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Вплив складу бінарного каталізатора Na_2HPO_4 – NaNO_3 на процес газозфазної конденсації ацетону і формальдегіду (1:1,1) в МВК ($g_{\text{кат}} = 3$ г, $\tau_{\text{к}} = 2,5$ с)

Na_2HPO_4 : NaNO_3	T_p , К	$X_{\text{АЦ}}$, %	Селективність, %		Вихід МВК, %
			МВК	ОК	
1 : 4	533	22,1	72,4	27,6	16,0
	553	24,4	69,6	30,4	16,9
	573	27,3	54,9	45,1	15,0
	593	31,0	42,9	57,1	13,3
	613	43,0	27,6	72,4	11,9
1 : 1,5	533	24,3	79,5	20,5	19,2
	553	24,9	78,5	21,5	19,5
	573	27,6	61,6	38,4	17,1
	593	34,2	45,4	54,6	15,6
	613	37,8	37,0	63,0	14,1
1,5 : 1	533	23,7	83,5	16,5	19,8
	553	27,6	75,4	24,6	20,7
	573	37,2	51,7	48,3	19,2
	593	42,0	42,6	57,4	18,0
	613	44,4	35,3	64,7	15,6
4 : 1	533	26,6	87,9	12,1	23,4
	553	37,2	77,5	22,5	28,8
	573	44,3	61,7	38,3	27,3
	593	50,1	48,7	51,3	24,3
	613	53,9	39,8	60,2	21,5

Примітка. Тут і у табл. 2: $g_{\text{кат}}$ – маса каталізатора, $\tau_{\text{к}}$ – час контакту, $X_{\text{АЦ}}$ – конверсія ацетону, T_p – температура реакції, ОК – оцтова кислота.

Єдиним побічним продуктом процесу у всьому дослідженому інтервалі температур є оцтова кислота. Як видно з табл.1, максимальна селективність утворення МВК спостерігалася за низьких температур реакції, а із зростанням температури вона зменшувалася. Це зумовлено посиленням процесів піролізу ацетону та МВК за високої температури, що призводить до утворення оцтової кислоти. Тому селективність утворення оцтової кислоти зростає з підвищенням температури. За

низької температури процеси піролізу протікають слабо, що й зумовлює досить високу селективність утворення МВК. Крім того, в усьому дослідженому інтервалі температур не спостерігається утворення СО і СО₂, що також сприяє збільшенню селективності утворення МВК.

Таблиця 2. Вплив часу контакту на процес газозфазної конденсації ацетону і формальдегіду в МВК на бінарному катализаторі із співвідношенням Na₂HPO₄ : NaNO₃, рівному 4:1

τ _к , с	T _p , К	X _{АЦ} , %	Селективність, %		Вихід МВК, %
			МВК	ОК	
1,3	533	15,5	83,0	17,0	12,8
	553	16,7	73,0	27,0	12,2
	573	17,6	62,4	37,6	11,0
	593	19,2	47,2	52,8	9,1
	613	21,0	33,2	66,8	7,0
1,7	533	20,1	84,1	15,9	16,9
	553	22,9	83,3	16,7	19,1
	573	27,0	68,4	31,6	18,5
	593	29,2	58,9	41,1	17,2
	613	31,5	43,4	56,6	13,7
2,5	533	26,6	87,9	12,1	23,4
	553	37,2	77,5	22,5	28,8
	573	44,3	61,7	38,3	27,3
	593	50,1	48,7	51,3	24,3
	613	53,9	39,8	60,2	21,5

Конверсія реагентів, навпаки, зростає із збільшенням температури реакції. Внаслідок цього з підвищенням температури вихід МВК спочатку зростає і досягає максимального значення при 553 К. З подальшим підвищенням температури вихід МВК зменшується в результаті збільшення селективності утворення оцтової кислоти. Як було встановлено раніше, під час проведення процесу на каталітичній системі на основі індивідуального Na₂HPO₄ максимальний вихід МВК досягається за температури 513 К [4]. Таким чином, максимальний вихід МВК на бінарному катализаторі Na₂HPO₄ – NaNO₃ досягається за більш вищої температури, ніж на індивідуальному Na₂HPO₄.

Результати дослідження впливу катализатора на процес газозфазної конденсації наведено у табл.1. Як видно з цих даних, із зростанням вмісту Na₂HPO₄ у каталітичній системі вихід і селективність утворення МВК підвищуються. За оптимальної температури 553 К вихід МВК збільшується від 16,9 до 28,8 % при співвідношенні Na₂HPO₄:NaNO₃, рівному 4:1. При цьому селективність утворення МВК зростає відповідно від 69,6 до 77,5 %. Також збільшується конверсія реагентів: за температури 553 К конверсія ацетону зростає від 24,4 до 37,2 %, а при 613 К – від 43,0 до 53,9 %. Отже, високий вміст Na₂HPO₄ в катализаторі підвищує

його активність. Оптимальною за виходом МВК є каталітична система зі співвідношенням Na₂HPO₄:NaNO₃, рівним 4:1.

Цю каталітичну систему було використано для дослідження впливу часу контакту на процес (табл. 2). Як видно з цих даних, конверсія реагентів зростає із збільшенням часу контакту. За температури 553 К конверсія ацетону підвищується від 16,7 до 37,2 % у разі зростання часу контакту від 1,3 до 2,5 с. Коли тривалість контакту перевищувала 2,5 с, відбувалось значне закоксування катализатора. Максимальне значення селективності утворення МВК в інтервалі температур від 553 до 613 К спостерігалось при 1,7 с, а із збільшенням чи зменшенням цього часу контакту вона знижувалася. За температури 533 К найвища селективність утворення МВК досягалася при 2,5 с і знижувалася при зменшенні часу контакту. Вихід МВК значно зростає при збільшенні часу контакту: максимальне значення досягається при 2,5 с. За оптимальної температури 553 К вихід МВК зростає від 12,2 до 28,8 % при збільшенні часу контакту від 1,3 до 2,5 с.

За даними рентгеноструктурного аналізу, зростання ступеня блокування поверхні катализатора коксом спостерігалось до перших 40 хв роботи катализатора і сягало за цей час максимального значення – 40 %. У подальшій роботі катализатора цей параметр майже не змінювався. На 120-й хвилині роботи ступінь блокування поверхні катализатора коксом становила 35 %.

Нами було досліджено вплив розбавлення реакційної суміші інертним газом на утворення коксу на поверхні катализатора. В разі розбавлення реакційної суміші аргонном у згаданому вище співвідношенні 1:3 максимальне значення блокування поверхні катализатора коксом спостерігалось, як і без аргону, на 40-й хвилині роботи катализатора, але становило у двічі меншу величину – 20 %. Як і у першому випадку, це значення істотно не змінювалось в часі: на 120-й хвилині ступінь блокування поверхні катализатора коксом становила 18 %. Отже, розбавлення реакційної суміші інертним газом дозволяє значно зменшити закоксування катализатора.

Таким чином, проведені дослідження показали, що оптимальним за виходом МВК є катализатор зі співвідношенням Na₂HPO₄:NaNO₃, рівним 4:1, а оптимальними умовами проведення процесу – температура 553 К і час контакту 2,5 с.

Література

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1988.
2. Кожарський В.А., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Парофазний синтез метилвінілкетону на гетерогенному катализаторі, *Доп. НАН України*, 1995, (10), 111–113.

3. Шибанов С.В., Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах. Дис. ... канд. техн. наук, Львів, 1997.

4. Шибанов С.В., Кожарський В.А., Жизневський В.М., Вплив умов та фізико-хімічних характеристик на

реакцію газофазної конденсації ацетону з формальдегідом в метилвінілкетон, *Доп. НАН України*, 1997, (7), 159–162.

Надійшла до редакції 2 липня 2001 р.

Синтез метилвинилкетона газофазной конденсацией ацетона с формальдегидом на бинарных катализаторах

В.А. Кожарский, В.В. Ивасив, С.В. Шибанов

*Национальный университет «Львовская политехника»,
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380–322) 74–41–43*

Исследован процесс газофазной конденсации ацетона с формальдегидом в метилвинилкетон на бинарных каталитических системах. Установлено влияние состава катализатора и условий проведения процесса на конверсию реагентов, выход и селективность образования продуктов реакции. Найденны оптимальные составы катализатора и условия проведения процесса.

Synthesis of methylvinylketone by gas phase condensation of acetone with formaldehyde on binary catalysts

V.A. Kozharskii, V.V. Ivasyv, S.V. Shybanov

*National University «Lviv Politechnic»,
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine*

Process of the gas phase condensation of acetone with formaldehyde to methylvinylketone on binary catalytic system has been investigated. The effect of catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of methylvinylketone have been determined. Optimal catalyst composition and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

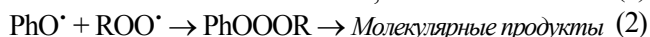
Катализ обрыва цепей окисления спиртов 4-трет-бутилкаликсаренами

Г.А. Ковтун, Т.М. Каменева

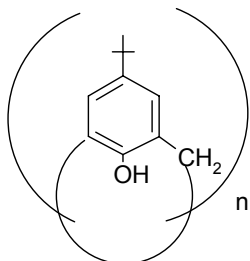
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

4-Трет-бутилкаликс[*n*]арены ($n = 6, 8$) катализируют обрыв цепей окисления *n*-октилового и бензильного спиртов. Обоснованы механизмы катализа и оценены стехиометрические коэффициенты обрыва цепей окисления при температуре 50–75 °С.

4-Трет-бутилкаликс[6]арен (PhOH) – представитель “корзиноподобных” полиядерных фенолов – ингибирует окисление базового смазочного масла на основе эстеров пентаэритрита, стехиометрически обрывая цепи окисления в реакциях с пероксильными радикалами ROO^{\cdot} [1]:

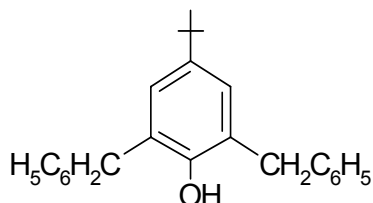


В течение исследований [1] нами впервые обнаружены каталитические свойства 4-трет-бутилкаликсаренов общей формулы:



$n = 6$ (I), 8(II)

в обрыве цепей окисления спиртов. Эти свойства калликсаренов (I) и (II) сравнены с их мооядерным аналогом:



(III)

Каликсарены (I) и (II) синтезировали согласно методике [2], а их мооядерный аналог (III) – в соответствии с общей методикой алкилирования 4-алкилфенолов бензильным спиртом [3]. Элементный анализ и ИК-спектры соединений соответствовали формулам (I) – (III).

Характерной особенностью строения полиядерных фенолов (I) и (II), в отличие от их мооядерного аналога (III), является наличие в их молекулах прочной вну-

внутримолекулярной водородной связи ($-OH \cdots -OH$)_{*n*} [4].

В качестве субстратов окисления использовали *n*-октиловый и бензильный спирты (RH). Носителями цепей окисления этих субстратов являются гидропероксильные HOO^{\cdot} и α -оксипероксильные радикалы $=C(OH)OO^{\cdot}$ [5].

Скорость инициированного окисления спиртов и их растворов в инертном к окислению растворителе – хлорбензоле – измеряли волнометрическим методом по поглощению O_2 (методика [5]). Источником термического инициирования цепей окисления выбран 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил [5]. Спектры ЭПР феноксильных радикалов, образующихся в оксидате RH из исследуемых фенолов, регистрировали при -70 °С на приборе EX-2542 по методике [6].

Исследуемые фенолы ингибируют окисление спиртов (рисунок). Подтверждением их участия в реакциях обрыва инициированного окисления является накопление пероксидных соединений: H_2O_2 и $=C(OH)OOH$ (метод иодометрии [5]), а также образование феноксильных радикалов (метод ЭПР [7]). Из мооядерного фенола образуется феноксил с константой сверхтонкого взаимодействия с 2,6-протонами ядра $a_{2,6} = 5,4$ э (для сравнения отметим, что для 2,6-диэтил-4-трет-бутилфеноксила величина $a_{2,6} = 5,33$ э [7]). В спектрах ЭПР короткоживущих феноксилов, соответствующих полиядерным фенолам (I) и (II), отсутствует высокое разрешение, поэтому их количественную интерпретацию получить не удалось.

Наблюдаемый период индукции тормозящего действия мооядерного фенола (III) при 50–75 °С, измеренный по кинетике поглощения O_2 , близок к периоду торможения τ , вычисленному в соответствии с реакциями (1) и (2) [5]:

$$\tau = f [PhOH]_0 / W_i,$$

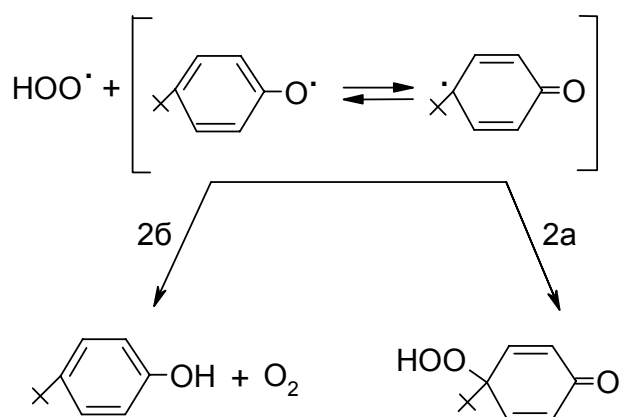
где W_i – скорость инициирования цепей окисления; f – стехиометрический коэффициент обрыва цепей.

При 50–75 °С величины f для фенола (III) близки и

их среднее значение равно $2,5 \pm 0,4$. Следовательно, мооядерный фенол практически однократно (стехиометрически) обрывает цепи окисления спиртов в реакциях (1) и (2).

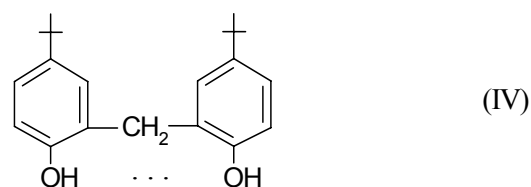
В отличие от мооядерного фенола каликсарены многократно участвуют в обрыве цепей окисления ($f \gg 2$). Так, при окислении бензилового спирта параметр f превышает значение 10 в расчете на одну OH-группу, т. е. выступает своеобразным катализатором обрыва цепей окисления исследуемых спиртов.

Согласно результатам работ [5, 8], взаимодействие гидропероксильного (или α -оксипероксильного) радикала с феноксильным радикалом возможно по двум параллельным маршрутам – (2а) и (2б):

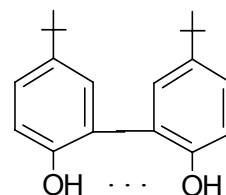


Реализация маршрута (2а) ведет к стехиометрическому обрыву цепей ($f = 2$), а (2б) – к регенерации исходного фенола и, как следствие, к увеличению брутто-стехиометрического коэффициента обрыва цепей ($f \gg 2$). Полагаем, что наличие внутримолекулярной водородной связи в феноксилах, образующихся из каликсаренов, вызывает дополнительную локализацию неспаренного π -электрона на кооперативном ($-\text{OH} \cdots \text{O}$)_n центре и таким образом способствует увеличению вероятности реализации маршрута (2а) по сравнению с традиционным маршрутом (2б).

Подтверждения в пользу определяющей роли наличия внутримолекулярной связи в молекулах фенолов типа ($-\text{OH} \cdots -\text{OH}$)_n получены нами и для биядерных фенолов:



(IV)



(V)

в окисляющемся *n*-октиловом спирте. При 75 °С величина $f = 28 \pm 4$ (IV); 51 ± 5 (V).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о новых возможностях поиска алкилфенолов в качестве стабилизаторов многократного (каталитического) действия в актах обрыва цепей окисления органических соединений среди полиядерных фенолов, имеющих внутримолекулярную водородную связь типа ($-\text{OH} \cdots -\text{OH}$)_n.

Литература

1. Каменева Т.М., Ковтун Г.А., *Катализ и нефтехимия*, 1997, (3), 28.
2. Gutsche C.D., Dhawan B., Mok H., Muthukrishnan R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, (103), 3782.
3. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.Л., Маслова И.П., *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов*, Москва, Химия, 1981.
4. *Химия комплексов "гость-хозяин"*, Под ред. Э. Фегтле-Вебер, Москва, Мир, 1988.
5. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук.думка, 1995.
6. Походенко В.Д., *Феноксильные радикалы*, Киев, Наук.думка, 1969.
7. Рогинский В.А., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1985, (9), 1987.
8. Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 24.

Поступила в редакцию 9 февраля 2001 г.

Каталіз обриву ланцюгів окиснення спиртів 4-трет-бутилкаліксаренами

Г.О. Ковтун, Т.М. Каменєва

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

4-Трет-бутилкалікс[*n*]арени ($n = 6, 8$) каталізують обрив ланцюгів окиснення *n*-октилового та бензилового спиртів. Обґрунтовано механізм каталізу і оцінено стехіометричні коефіцієнти обриву ланцюгів окиснення при 50–75 °С.

Catalysis of oxidation chains breaking of alcohols by 4-*tret*-butylcalixarens

G.O. Kovtun, T.M. Kameneva

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

4-*Tret*-butylcalix[*n*]arens ($n = 6, 8$) catalyze oxidation chains breaking of *n*-octanol and benzalcohol. The mechanism of catalysis has been substantiated and stoichiometry coefficients of oxidation chains breaking at 50–75 °C have been evaluated.

ПОДАРУЙ СОБІ ЧИСТУ ПИТНУ ВОДУ – ЗАПОРУКУ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я!

Розроблено високоефективний неорганічний коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” для очищення питної води. Реагент “Сизол-2500” може використовуватися під час очищення будь-яких природних вод на діючих системах водопідготовки без зміни існуючих технологій водоочищення. Готується на доступній вітчизняній сировині за нормальних температур і тиску.

В основу отримання реагенту “Сизол-2500” покладена принципова можливість одержання стабілізованих золь кремнезему (до 20 % SiO₂ і вище) в присутності каталітичних систем, тобто таких золь, в яких процеси агрегації-полімеризації або повністю виключаються з самого початку, або швидко припиняються. Разом з тим використані поліфункціональність кремнієвої кислоти та здатність її утворювати з металами зв'язок, подібний хелатному, що значно розширює діапазон практичного використання таких систем. Систематичні дослідження реагенту “Сизол-2500” визначили ряд його унікальних властивостей: коагулюючих, флокулюючих, іонообмінних, комплексо- і хелатоутворюючих.

Проведено токсиколого-гігієнічну оцінку реагента та одержано дозвіл МОЗ України для його використання за призначенням. Розроблено Технічні умови на реагент і Технологічний регламент на процес його отримання та використання. Проведено дослідно-промислові випробування на Богуславській станції водопідготовки, які показали високу ефективність “Сизол-2500”.

Телефон: 559-04-95

Формирование катализаторных слоев с прогнозируемыми структурными характеристиками

В.М. Иванов^а, В.В. Владимиров^а, Ф.В. Калинин^а, А.Г. Дерябко^б, В.Н. Труханов^б, Ю.Ю. Тур^б

“Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий “Химтехнология”,

Украина, 93400 Луганская обл., Северодонецк, ул. Вилесова, 1; факс: (06452) 2-53-67;

^бОАО “ДнепрАзот”,

Украина, Днепропетровская обл., Днепродзержинск, ул. Горобца, 1; факс: (05692) 7-87-48

Рассмотрены и сравнены способы формирования зернистых катализаторных слоев в узких реакционных объемах трубчатых печей и реакторов, а также случаи, когда отношение диаметра реакционной трубы к характерному размеру катализаторной гранулы близко пяти. Приведены результаты выполненных авторами сравнительных исследований зернистых слоев, сформированных различными способами. Показаны причины возникновения неоднородностей структуры при традиционных методах загрузки катализатора и предложена методика их недопущения. Приведено описание разработанного в ГосНИПИ “Химтехнология” (г. Северодонецк) загрузочного устройства, предложенного для формирования плотного однородного слоя катализатора в реакционных трубах печи риформинга природного газа. Представлены результаты стендовых, опытно-промышленных и промышленных испытаний загрузочных устройств, проведенных в ОАО “ДнепрАзоте” (г. Днепродзержинск).

Работы по формированию катализаторных слоев с прогнозируемыми структурными характеристиками ведутся в ГосНИПИ “Химтехнология” на протяжении ряда лет. Это – попытка радикально решить проблемы, обусловленные наличием неоднородностей в структуре катализаторных слоев промышленных реакторов. Они проявляются в виде “транспортных каналов”, “температурных пятен”, неоднородности “температурного поля”, невоспроизводимости параметров загрузки и т. д. Все это ведет к снижению производительности реакторов и надежности их работы.

Основное направление исследований – формирование регулярных систем из сферического монодисперсного катализатора. Полученные результаты, разработанные методики и устройства представлены в статьях [1–3], авторских свидетельствах и патентах. Успешно проведены опытно-промышленные испытания на Новочеркасском заводе синтетических продуктов [4].

Разработанные подходы можно применять для формирования плотных нерегулярных слоев из гранул несферической формы. В их основе лежит стремление формировать требуемую структуру сразу, а не путем “улучшения” или “исправления” случайно полученной, как это делается при традиционных загрузках, например, трубчатых реакторов и печей. Однородность загрузки катализатором трубчатых реакторов имеет особое значение, так как она обуславливает распределение газового потока по отдельным трубам. Практика требует обеспечения разброса сопротивления по трубам с катализатором в пределах 5 %.

К традиционным методам загрузки реакционных труб следует отнести загрузку порций катализатора со среза трубы (например, реактор гидрирования бензола)

и загрузку “из чулка” (например, печь риформинга природного газа).

Согласно выполненным нами исследованиям, слой, формируемый порционной загрузкой катализатора со среза трубы, не обеспечивает создания достаточно плотной и однородной структуры слоя в трубном объеме. Уплотнение порций катализатора с помощью укрепленного на штанге поршня также неэффективно. Ударное воздействие на поверхность заполненной катализатором трубы уплотняет слой, одновременно повышая его неоднородность, о чем свидетельствуют измерения гидравлического сопротивления по участкам.

Метод загрузки “из чулка” выполняется следующим образом. Порция катализатора засыпается в чулок, после чего его край подворачивается и он на веревке опускается в трубу до ее дна или до поверхности слоя. Далее, подергивая за веревку, загружающий добивается распрямления подвернутого края чулка, и катализатор высыпается в трубный объем. После загрузки определенного количества чулков катализатора слой уплотняется определенным количеством ударов по фланцу трубы, и операция повторяется снова. В процессе загрузки проводятся контрольные замеры сопротивления слоя и его высоты, после чего возможны дополнительные удары по фланцу. И так до заполнения трубы и реактора в целом.

Очевидно, что ударное воздействие на поверхность трубы вызывает уплотнение не только вновь формируемого слоя, но и нижерасположенного, уже уплотненного участка с соответствующей его усадкой. При этом достичь “предельной” плотности нельзя, так как возможно разрушение гранул. В условиях малого со-

отношения диаметра трубы и характерного размера гранулы катализатора, наличия шероховатости внутренней поверхности трубы и сварных швов высока вероятность образования сводов и полостей в структуре слоя. Разрушение сводов, как правило, достигается только частичным или полным разрушением образующих их гранул. При замерах контролируемых параметров загрузки – высоты слоя и его сопротивления – картина может быть вполне благополучной.

Предлагается послойное наращивание высоты формируемого слоя выполнять в соответствии с разработанной ГосНИПИ "Химтехнология" методикой загрузки. Это обеспечивают оптимальные скорость загрузки и высота падения гранул как гарантия необходимого ожигения поверхности слоя и достаточности времени для занятия частицей наиболее устойчивого положения.

Для выполнения послойного наращивания слоя разработаны и изготовлены загрузочные устройства (ЗУ), конструктивно выполненные следующим образом. Закрепляемая на фланце трубы рама изготовлена как одно целое с приемным бункером. На раме расположены дозирующая система с блоком управления, электроприводы дозатора и подъемника тормозов. Сами тормоза перед загрузкой устанавливаются в трубе и извлекаются по мере роста слоя, что ограничивает высоту падения гранул катализатора до значений, экспериментально определяемых для каждого вида катализатора.

Эффективность предлагаемых методик и устройств проверялась на стенде в трубе диаметром 26 мм с таблетированным катализатором размером 5 x 5 мм (применительно к реактору гидрирования бензола) и в трубе диаметром 72 мм с кольцевым носителем размером 16 x 16 мм.

В первом случае значения коэффициента сопротивления $f_3 = \frac{\Delta Pgd}{2h\gamma U^2}$ [5] свидетельствуют о превосходстве предложенного метода загрузки над другими, пригодными к применению в условиях реактора гидрирования бензола (табл. 1). Результаты исследований были подтверждены при выполнении промышленной загрузки в 1992 г.

Результаты, полученные при проведении эксперимента в трубе диаметром 72 мм, показали, что значения основных характеристик структуры слоя – порозности и перепада давлений – для традиционного метода загрузки и предлагаемого близки. Однако слой, сформированный из чулка, имеет значительные отклонения параметров от средней величины, в то время как предлагаемый метод практически полностью воспроизводит полученный результат. Отсюда следует, что в реальной печи ее трубы будут работать в одинаковых условиях.

Таблица 1. Влияние способа формирования слоя таблеток размером 5 x 5 мм на величину коэффициента гидравлического сопротивления f_3

Скорость воздуха в трубе, м/с	Диапазон значений коэффициента гидравлического сопротивления при способах загрузки			
	порционно со среза трубы	уплотнением поршнем	ударным воздействием	с помощью ЗУ
0,2	11,5–11,9	15,1–16,0	14,7–21,7	20–21
1,0	6,3–6,9	12,1–12,3	7,8–10,4	10,4
3,2	2,7–3,1	3,4–3,7	3,2–4,1	4,0–4,2

Дополнительный эксперимент в реальных трубах на ОАО "ДнепрАзот" подтвердил полученные ранее результаты. Из табл. 2 видно, что при заданной высоте слоя порядка 10 м порозность формируемой с помощью ЗУ системы ниже, чем при традиционной загрузке чулком; при этом масса загружаемого ЗУ катализатора отклонялась от средней величины всего на 0,1 % при практически постоянной величине перепада давлений на слоях, измеряемого с помощью манометра.

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний способов загрузки катализатора К-905Д-1 на ОАО "ДнепрАзот"

Способ загрузки	Масса загрузки, кг	Порозность расчетная, м ³ /м ³	Перепад давлений, Н/м ²
"Чулком"	41,700	0,433	1,45·10 ⁵
ЗУ	42,000	0,429	1,60·10 ⁵
	42,050	0,428	1,60·10 ⁵
	41,950	0,429	1,60·10 ⁵

Примечание. Высота слоя составляет 9,880 м, давление воздуха – 4,5·10⁵ Н/м².

Промышленная загрузка катализатора К-905Д-1 в печь риформинга на ОАО "ДнепрАзот" выполнялась сотрудниками института ГосНИПИ "Химтехнология" с помощью пяти ЗУ. "Чистое" время загрузки 504 реакционных труб составило около 40 ч. Отклонение перепадов сопротивления по печи не превысило 5 %. Загрузка всех труб выполнена с первого раза без перегрузки и какой-либо корректировки структуры сформированных слоев. Подготовка катализатора свелась к навеске порций по 20 кг.

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что использование загрузочных устройств позволяет упростить процедуру загрузки катализатора и снизить ее трудоемкость; избежать промежуточных замеров характеристик слоя в процессе загрузки; достигнуть однородности слоя по высоте каждой трубы и печи в целом при увеличении его плотности; обеспечить устойчивую работу печи и увеличить срок службы труб за счет устранения локальных перегревов их поверхности.

Литература

1. Адинберг Р.З., Иванов В.М., Дильман В.В., Докл. АН СССР, 1986, **288** (2), 425–428.
2. Дильман В.В., Адинберг Р.З., Иванов В.М. и др., Хим. пром-сть, 1988, (11), 617–621.
3. Дильман В.В., Адинберг Р.З., Иванов В.М., ТОХТ, 1987, **21** (6), 783–787.
4. Адинберг Р.З., Дильман В.В., Иванов В.М. и др., Хим. пром-сть, 1990, (8), 23–26.
5. Аэров М.Э., Годес О.М., Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Ленинград, Химия, 1968.

Поступила в редакцию 27 марта 2001 г.

Формування каталізаторних шарів з прогнозованими структурними характеристиками

В.М. Іванов^а, В.В. Владимиров^а, Ф.В. Калінченко^а, О.Г. Дерябко^б, В.М. Труханов^б, Ю.Ю. Тур^б

^аДержавний науково-дослідний і проектний інститут
хімічних технологій "Хімітехнологія",

Україна, 93400 Луганська обл., Северодонецьк, вул. Вілесова, 1; факс: (06452) 2-53-67;
^бВАТ "ДніпроАзот",

Україна, Дніпропетровська обл., Дніпродзержинськ, вул. Горобця, 1; факс: (05692) 7-87-48

Розглянуто і порівняно способи формування зернистих каталізаторних шарів у вузьких реакційних об'ємах трубчастих печей і реакторів, а також випадки, коли відношення діаметра реакційної труби до характерного розміру каталізаторної гранули близько п'яти. Наведено результати виконаних авторами порівняльних досліджень зернистих шарів, сформованих різними способами. Показано причини виникнення неоднорідностей структури при традиційних методах завантаження каталізатора і запропоновано методику їх недопущення. Наведено опис розробленого в ДержНДПІ "Хімітехнологія" (м. Северодонецьк) завантажувального пристрою, запропонованого для формування щільного однорідного шару каталізатора в реакційних трубах печі риформінгу природного газу. Подано результати стендових, дослідно-промислових випробувань завантажувальних пристроїв, проведених у ВАТ "ДніпроАзот" (м. Дніпродзержинськ).

Formation of catalyst layers with predicted structural characteristics

V.M. Ivanov^a, V.V. Vladimirov^a, F.V. Kalinchenko^a, A.G. Deryabko^b, V.N. Truhanov^b, Y.Y. Tur^b

^a 1, Vilesov Str., Severodonetsk, 93400, Lugansk obl., Ukraine, Fax: (06452) 2-53-67;
State Scientific Research & Planning Institute of chemical technologies "Khimtekhнологія";

^b 1, Gorobets Str., Dniprodzerzhinsk, Dnipropetrovsk obl., Ukraine, Fax: (05692) 7-87-48
Publicly held corporation "DniproAzot"

Methods of granulated catalytic layers formation in reaction volume of tube furnaces and reactors as well as cases when the ratio of reaction tube diameter to catalytic granula characteristic size is about five have been examined and compared. The results of granulated layers (formed in different ways) comparative investigations carried out by the authors have been presented. The reasons for structure heterogeneity in case of traditional methods of catalyst charging have been revealed, procedure, of avoiding such negative aspects has been proposed. The description of charging device developed in "Khimtekhнологія" and suggested for the purpose of dense homogenous catalyst layer formation in reaction tubes of natural gas reforming furnace has been presented. The results of stand, experimental and industrial tests of charging devices, carried out in "DniproAzot" have been illustrated.

Влияние ионов щелочных металлов на восстановление и реокисление железо-теллур-молибден-оксидного катализатора

Е.В. Федевич

Львовский государственный аграрный университет,
Украина, 29040 Дубляны Львовской обл.; факс: (0322) 79-32-31

Установлено, что промотирование Fe-Te-Mo-O-катализатора ионами щелочных металлов влияет на протекание стадий топочимического восстановления поверхности изобутиленом и реокисления молекулярным кислородом. Увеличение активности катализатора в реакции окисления $i-C_4H_8$ связано с ускорением лимитирующей стадии – реокисления катализатора ионами щелочного промотора, а повышение избирательности образования метакролеина определяется блокировкой ионами промотора сильных кислотных центров, на которых адсорбированный изобутилен подвергается деструктивному окислению.

Железо-теллур-молибден-оксидные катализаторы относятся к наиболее эффективным контактам окисления изобутилена в метакролеин [1, 2]. Известно, что в реакциях гетерогенно-каталитического окисления углеводородов молекулярным кислородом определяющую роль играют стадии восстановления активных центров катализатора окисляющимся субстратом и их последующего реокисления [3]. Эти стадии существенно влияют также на формирование каталитических свойств исследованных нами Fe-Te-Mo-O-катализаторов в реакциях окисления низших олефинов [2]. Позже было установлено, что активность и избирательность таких катализаторов можно повысить промотированием ионами щелочных и щелочноземельных элементов [4–7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавок ионов щелочных металлов на протекание стадий восстановления и реокисления поверхности исследуемых катализаторов и получению данных, позволяющих объяснить сущность их промотирующего действия.

Влияние промоторов (ионов щелочных металлов) на протекание стадий восстановления и реокисление каталитической поверхности изучали импульсным методом в микрореакторе с виброоживленным слоем катализатора [8], включенном в аналитическую систему хроматографа "Вырухром". Наличие в системе двух шестиходовых и одного четырехходового кранов обеспечивало возможность включения реактора либо в поток газа-носителя (He), поступающего со скоростью 2 л/ч на хроматограф, либо в поток газовой смеси желаемого состава. Специальными опытами установлено, что форма импульса реакционной смеси на выходе из реактора близка к прямоугольной. Реакционная смесь на выходе из реактора разделялась на два равных потока, один из которых поступал на хроматографическую колонку ($l = 2$ м), заполненную хроматоном N-AW-DMCS с нанесенной жидкой фазой (15 % Apieson L

и 5 % ПЭГ-6000) и работающую при 333 К. На этой колонке определяли изобутилен, метакролеин и другие карбонильные соединения. Другой газовый поток поступал на колонку ($l = 1$ м), заполненную полисорбом-1, на которой CO_2 отделялся от CO и воздуха, а дальше на колонку ($l = 2$ м), заполненную молекулярными ситами NaX, на которой определяли O_2 , N_2 и CO. Анализ газов проводили при комнатной температуре с применением катарометра в качестве детектора.

Использовали Fe-Te-Mo-O-катализаторы, содержащие активные компоненты в атомном соотношении Fe:Te:Mo = 1:0,85:1. Для приготовления образцов в 100 мл воды, нагретой до 353 К, растворяли 12,36 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и при перемешивании добавляли 13,55 г $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$. Потом добавляли 28,18 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, растворенного в 50 cm^3 воды. Необходимое количество промоторов – ионов щелочных металлов – вносили в виде 5%-х водных растворов их нитратов. После смешивания компонентов полученный раствор упаривали при перемешивании на водяной бане, сушили при 423 К на протяжении 4 ч и прокаливали 5 ч при 723 К. Полученную массу тщательно растирали, увлажняли до пастообразного состояния и формировали в "червяки", которые сушили при комнатной температуре 24 ч на воздухе, затем при 423 К 4 и 5 ч прокаливали при 723 К. Массу измельчали, отбирали фракцию 1–3 мм и проводили необходимые испытания.

Удельную поверхность катализаторов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [9], а общую кислотность каталитической поверхности – по хемосорбции аммиака.

Анализ имеющихся сведений о влиянии промотирующих добавок ионов щелочных и щелочноземельных элементов на каталитические свойства исследуемого катализатора как при окислении изобутилена [4], так и при окислительной дегидратации *трет.* бутанола [5–7] показывает, что активность катализаторов

повышается одновременно с ростом электроотрицательности промотирующей добавки, а увеличение основности и ионного радиуса промотора способствует росту избирательности образования метакролеина.

Поскольку, как уже отмечалось, гетерогенно-каталитическое окисление протекает преимущественно по окислительно-восстановительному механизму, можно предположить, что ионы щелочных промоторов влияют на протекание стадий окисления и восстановления поверхности катализаторов. С целью изучения этого влияния для исследования избрали Fe-Te-Mo-O-катализатор указанного выше состава и катализаторы такого же состава, содержащие в качестве промоторов ионы щелочных металлов в количестве, соответствующем атомному соотношению $Me^{1+}/Mo = 0,1$.

Каталитические свойства теллур-молибденсодержащих катализаторов существенно зависят от степени восстановленности их поверхности [10,11], поэтому было проведено две серии опытов по восстановлению и реокислению каталитической поверхности, которые проводили при 653 К: 1) в диапазоне удаления с поверхности примерно одного монослоя кислорода; 2) при снятии с поверхности контактов до десяти монослоев O_2 .

В первой серии опытов на катализатор подавали импульсы восстановительной (ВС) либо окислительной смеси (ОС) объемом $12,5 \text{ см}^3$, содержащие изобутилена или O_2 (по 1 % (об.) каждого в гелии). В реактор загружали свежеприготовленный неактивированный катализатор, общая поверхность которого составляла 10 м^2 . При подаче последовательно 20 имп. ВС с поверхности катализатора снималось количество кислорода, эквивалентное примерно одному монослою.

Во второй серии опытов в реактор загружали катализатор в количестве, соответствующем общей поверхности 5 м^2 . В реактор подавали импульсы чистого изобутилена либо O_2 объемом $0,71 \text{ см}^3$. В результате последовательной подачи 20 имп. таких ВС с катализатора снимали до 10 монослоев кислорода. Скорость образования продуктов в каждом импульсе определяли на основе хроматографического анализа. Количество поглощенного поверхностью катализатора изобутилена рассчитывали по разности между количеством пропущенного, прореагировавшего и непрореагировавшего изобутилена, а количество удаленного с поверхности кислорода – по продуктам окисления. Скорость реокисления поверхности катализатора окислительной смесью определяли по разности между поданным, вышедшим кислородом и кислородом, израсходованным на образование продуктов окисления.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлено изменение скорости образования метакролеина при последовательной подаче 20 имп. ВС объемом $12,5 \text{ см}^3$ с содержанием 1 % (об.) $i\text{-C}_4\text{H}_8$ в гелии. Аналогичная зависимость для скорости образования CO_2 представлена на рис. 2. Результаты

экспериментов показывают, что поверхностный кислород катализатора взаимодействует с изобутиленом с образованием таких же продуктов, как и при каталитическом окислении. Если на исходном Fe-Te-Mo-O-катализаторе скорость образования метакролеина и CO_2 в последовательных 20 имп. ВС остается практически неизменной, то на катализаторах, промотированных ионами щелочных металлов, с восстановлением их каталитической поверхности скорость образования метакролеина существенно увеличивается, а CO_2 – уменьшается.

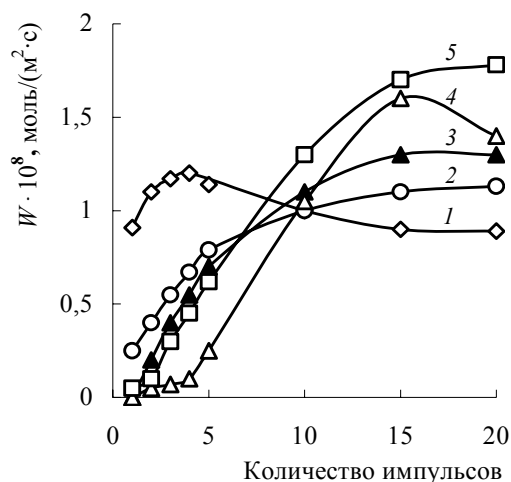


Рис. 1. Зависимость скорости образования метакролеина ($W \cdot 10^8$, моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)) от количества последовательных импульсов ВС на исходном (1) и промотированных (2–5) катализаторах. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – без промотора; 2 – Li/Mo=0,1; 3 – Na/Mo=0,1; 4 – K/Mo=0,1; 5 – Cs/Mo=0,1 ($T_p = 653 \text{ К}$; $V_{\text{пот}} = 2 \text{ л/ч}$; $V_{\text{имп}} = 12,5 \text{ см}^3$; $S_{\text{кат}} = 10 \text{ м}^2$; состав ВС (% (об.)): $i\text{-C}_4\text{H}_8 - 1$; He = 99)

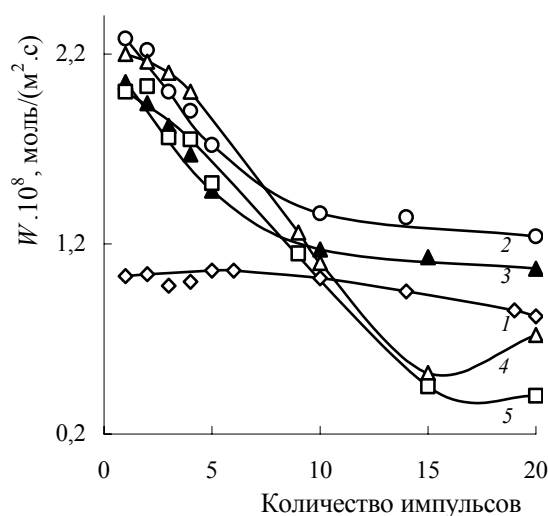
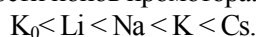


Рис. 2. Зависимость скорости образования CO_2 от количества последовательных импульсов ВС на исходном (1) и промотированных (2–5) катализаторах

Расчеты показали, что количество кислорода, снятого подачей последовательных 20 имп. ВС на всех исследуемых катализаторах, примерно одинаковое и составляет 100–140 % монослоя. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностный кислород непрототированного катализатора энергетически однороден и поэтому избирательность образования продуктов окисления по мере его использования существенно не изменяется. Можно также предположить, что подвижность кислорода в приповерхностных слоях настолько высока, что успевает компенсировать расходование поверхностного кислорода на реакцию топохимического восстановления поверхности изобутиленом последовательно подаваемых импульсов ВС и при этом поверхностная концентрация кислорода остается практически постоянной.

Совершенно иная картина наблюдается на промотированных катализаторах: с увеличением количества поданных импульсов ВС скорость образования метакролеина увеличивается, а углекислого газа – уменьшается. Этот эффект усиливается с ростом ионного радиуса и основности ионов промотора:



Наблюдаемую картину можно объяснить, предположив, что щелочные промоторы обеспечивают наличие на поверхности достаточного количества слабо связанного кислорода, который, взаимодействуя с изобутиленом первых импульсов ВС, в основном окисляет его полностью. По мере расходования этого поверхностного кислорода его место занимает кислород, диффундирующий из приповерхностных слоев кристаллической решетки катализатора, который обладает более высокой энергией связи. Поэтому с увеличением концентрации этого кислорода на поверхности скорость образования метакролеина увеличивается, а CO_2 – уменьшается. Увеличение скорости образования метакролеина в импульсах ВС на промотированных катализаторах, по-видимому, связано с тем, что ионы щелочных металлов способствуют повышению подвижности кислорода кристаллической решетки, наличие которого на поверхности необходимо для неполного окисления $i-C_4H_8$ в метакролеин. Это действие усиливается уменьшением электроотрицательности ионов щелочных металлов, наиболее высокая скорость образования метакролеина в импульсах ВС наблюдается на катализаторе, промотированном ионами цезия.

После 20 имп. ВС катализаторы подвергали реокислению, вводя последовательно 20 имп. ВС объемом $12,5 \text{ см}^3$ и содержащих 1 % (об.) O_2 в гелии. На рис. 3 представлена зависимость скорости реокисления поверхности катализатора от количества поданных импульсов. Следует отметить, что скорость реокисления катализатора в несколько раз ниже таковой восстановления. Поэтому если полагать, что окисление изобутилена на исследуемых катализаторах протекает по стадийному механизму, то лимитирующей должна быть

более медленная стадия реокисления. Как видно из рис. 3, по эффективности ускорения этой стадии ионы промоторы располагаются в последовательности $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Co$, совпадающей с рядом активности исследуемых катализаторов в реакции окисления изобутилена и окислительного дегидрирования *трет.*-бутилового спирта [4–7].

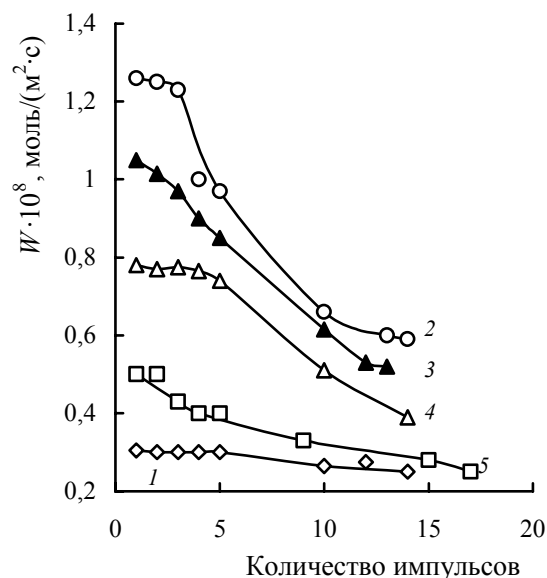
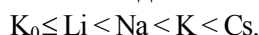


Рис. 3. Зависимость скорости реокисления исходного (1) и промотированных (2–5) катализаторов от количества последовательных импульсов ВС (1 % (об.) O_2 в гелии)

Для того чтобы определить количество изобутилена, адсорбированного в условиях каталитической реакции при 653 К, через слой катализатора пропустили 20 имп. ВС (чистый изобутилен, $V_{им} = 0,71 \text{ см}^3$). С поверхности катализатора первым импульсом было удалено больше одного монослоя кислорода. В дальнейшем темпы удаления кислорода уменьшались и 20 имп. было снято примерно пять его монослоев. После этого проводили реокисление поверхности катализаторов при 653 К 20 имп. по $0,71 \text{ см}^3$ чистого кислорода. Все органические продукты были сняты с поверхности лишь последовательными 50 имп. ВС. После пересчета оказалось, что степень покрытия поверхности катализатора изобутиленом составляла 1,1 монослоя и на 1 м^2 поверхности находилось $2,8 \cdot 10^{18}$ центров адсорбции. Общая кислотность поверхности непрототированного катализатора, определенная по адсорбции аммиака, составляла $2,4 \cdot 10^{18}$ центров на 1 м^2 . Таким образом, можно предположить, что на каждом кислотном центре хемосорбирована молекула изобутилена. Направление дальнейших превращений адсорбированного изобутилена определяется силой кислотных центров. Очевидно, ионы щелочных металлов в первую очередь блокируют наиболее сильные кислотные центры адсорбции изобутилена, повышая тем самым избирательность его окисления в метакролеин. Поскольку способность бло-

кировать кислотные центры возрастает с увеличением основности щелочных промоторов, то наряду с этим усиливается и их селективное действие:



Селективность образования метакролеина зависит также от наличия на поверхности катализатора кислорода, имеющего оптимальную энергию связи.

На рис. 4 представлена зависимость скорости топомеханического восстановления поверхности катализаторов при подаче последовательных 20 имп. по $0,71 \text{ см}^3$ изобутилена. При этом с поверхности снимается объем кислорода, соответствующий четырем-пяти монослоям, и скорость восстановления определяется диффузией кислорода приповерхностных слоев к поверхности.

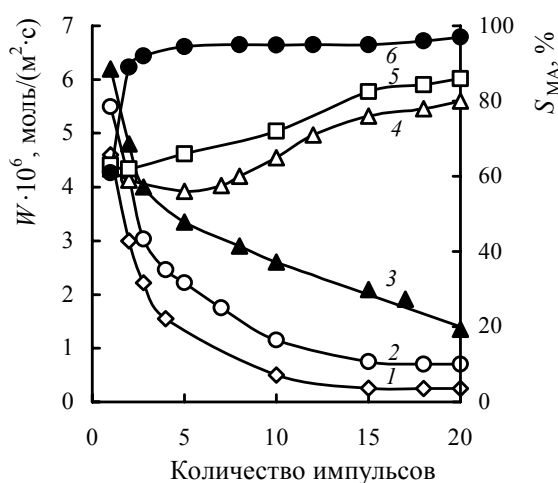


Рис. 4. Влияние количества последовательных импульсов ВС на скорость восстановления (1–3) катализаторов изобутиленом и избирательность (4–6) образования метакролеина: ($T_p = 653 \text{ K}$; $V_{\text{пот}} = 2 \text{ л/ч}$; $V_{\text{имп}} = 0,71 \text{ см}^3$ чистого изобутилена; $S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$): 1, 4 – без промотора; 2, 5 – $Li/Mo = 0,1$; 3, 6 – $Cs/Mo = 0,1$

Как видно из полученных данных, после 20 имп. ВС скорость восстановления на непротитированном катализаторе уменьшилась в 25 раз, на протитированном ионами лития – в 7,5 раза, а на катализаторе, протитированном ионами цезия, – лишь в 4,5 раза. Можно предположить, что ионы щелочных металлов, повышая подвижность кислорода кристаллической решетки, обеспечивают каталитическую поверхность кислородом, необходимым для избирательного окисления изобутилена в метакролеин. Из рис. 4 видно, что наиболее высокая избирательность в этой реакции достигается при введении ионов цезия, обеспечивающих максимальную скорость стадии восстановления поверхности катализатора.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение общей активности исследуемого Fe-Te-Mo-O-катализатора при протитировании ионами щелочных металлов связано с увеличением скорости лимитирующей стадии –

реокисления каталитической поверхности. Повышение селективности образования метакролеина определяется способностью промотора блокировать наиболее сильные кислотные центры, на которых адсорбированный изобутилен подвергается деструктивному окислению.

Литература

1. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., Испытания железо-теллур-молибденового катализатора окисления изобутилена в метакролеин, *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 335–337.
2. Жизневский В.М., Федевич Е.В., *Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров*, Львов, Світ, 1991.
3. Боресков Г.К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды, *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (1), 5–16.
4. Двонцова Э., Модифицирование катализаторов окисления изобутилена, *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1988.
5. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Грицик Я.С., Влияние промотирующих добавок ионов стронция на каталитические свойства железо-теллур-молибден-оксидного катализатора в реакции окисления трет.-бутанола, *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (6), 969–971.
6. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. Окисления трет.-бутанола в метакролеин на промотованих магнієм залізо-телур-молибден-оксидних катализаторах, *Хім. пром-сть України*, 1999, (3), 17–21.
7. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. Вплив іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молибден-оксидного катализатора окиснення трет.-бутанола в метакролеїн, *Катализ і нафтохімія*, 2000, (4), 46–49.
8. Шукин В.П., Веняминол С.А., Реактор с виброожженным слоем катализатора для импульсного метода, *Кинетика и катализ*, 1971, **12** (2), 533–535.
9. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техніка, 1964.
10. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К. и др., Влияние реакционной среды на каталитические свойства теллура, молибдена смешанных Te-Mo-O-катализаторов, *Кинетика и катализ*, 1974, **15** (2), 381–385.
11. Федевич Е.В., Шипайло В.Я., Сифи А. и др., Свойства Te-Mo-O-катализаторов различной степени восстановленности при окислении бутена-1, *Катализ и катализаторы*, 1971, (12), 41–45.

Вплив іонів лужних металів на відновлення та реокиснення залізо-телур-молібден-оксидного каталізатора

Є.В. Федевич

*Львівський державний аграрний університет,
Україна, 29040 Дубляни Львівської обл.; факс: (0322) 79-32-31*

Встановлено, що промотування Fe-Te-Mo-O-каталізатора іонами лужних металів впливає на перебіг стадій топохімічного відновлення його поверхні ізобутиленом та реокиснення молекулярним киснем. Збільшення активності каталізатора в реакції окиснення $i\text{-C}_4\text{H}_8$ пов'язано з прискоренням лімітуючої стадії – реокиснення каталізатора іонами лужного промотору, а підвищення селективності утворення метакролеїну зумовлено блокуванням іонами промотору сильних кислотних центрів, на яких адсорбований ізобутилен підлягає деструктивному окисненню.

Influence of alkali metals ions on the reduction and reoxidation of Fe-Te-Mo-O-catalyst

E.V. Fedevych

*Lviv State Agricultural University,
Lviv-Dubljany, 29040, Ukraine, Fax: (0322) 79-32-31*

It has been stated that the promotion of Fe-Te-Mo-O catalyst by alkali metals ions influences running of topochemical reduction of surface by izobutylene as well as its reoxidation by molecular oxygen. The increase of catalyst activity in the izobutylene oxydation is caused by acceleration limiting stage – of catalyst reoxidation by promotorious. At the same time the increase of methacroleine formation selectivity is caused by promotor ions blocade of the strong acidic centers of catalyst on which the adsorbed izobutylene undergoes destructive oxydation.

НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ !

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу “ВІЯ”, що розміщені в спеціальних конструкціях – “Вежах”.

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри “Вежа”, де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03

Содержание

<i>Суховеев В.В., Ковтун Г.А.</i> Комплексы на основе производных сульфолена-3: анти-окислительная эффективность	1
<i>Ковтун Г.А.</i> Катализ обрыва цепей окисления органических соединений кластерами металлов	10
<i>Старчевский М.К.</i> Кластеры Pd(0) с N-содержащими лигандами как катализаторы реакций окисления толуола и алифатических спиртов.....	18
<i>Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф.</i> Кластер кобальта $\text{Co}_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ в катализе обрыва цепей окисления циклогексана-1,3	23
<i>Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П.</i> Синтез энергоемких углеводородов.....	26
<i>Жизневский В.М., Федевич Е.В., Караман Г.С.</i> Окислительный аммонолиз <i>трет.</i> бутилового спирта на железо-теллур-молибден-оксидном катализаторе, промотированном ионами кальция.....	36
<i>Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В.</i> Окислительный аммонолиз изобутилена на Sb-Mo-O-катализаторах, промотированных оксидами теллура и ванадия	41
<i>Кожарский В.А., Ивасив В.В., Шибанов С.В.</i> Синтез метилвинилкетона газофазной конденсацией ацетона с формальдегидом на бинарных катализаторах	47
<i>Ковтун Г.А., Каменева Т.М.</i> Катализ обрыва цепей окисления спиртов 4- <i>трет.</i> -бутилкаликсаренами	50
<i>Иванов В.М., Владимиров В.В., Калинин Ф.В., Дерябко А.Г., Труханов В.Н., Тур Ю.Ю.</i> Формирование катализаторных слоев с прогнозируемыми структурными характеристиками.....	53
<i>Федевич Е.В.</i> Влияние ионов щелочных металлов на восстановление и реокисление железо-теллур-молибден-оксидного катализатора	56
<i>Шкаранута Л.Н.</i> К 60-летию со дня рождения	61
Правила для авторов.....	63

Зміст

Суховєєв В.В., Ковтун Г.О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність	1
Ковтун Г.О. Катализ обриву ланцюгів окиснення органічних сполук кластерами металів	10
Старчевський М.К. Кластери Pd(0) з N-вмісними лігандами як катализатори реакцій окиснення толуолу та аліфатичних спиртів	18
Ковтун Г.О., Пустарнакова Г.Ф. Кластер кобальту $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ у катализі обриву ланцюгів окиснення циклогексادیєну-1,3	23
Григор'єв А.О., ФлідВ.Р., Белов А.П. Синтез енергоємних вуглеводнів	26
Жизневський В.М., Федевич Є.В., Караман Г.С. Окиснювальний амонізіт трет.бутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному катализаторі, промотованому іонами кальцію	36
Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В. Окислювальний амонізіт ізобутилену на Sb-Mo-O-катализаторах, промотованих оксидами телуру і ванадію	41
Кожарський В.А., Івасів В.В., Шибанов С.В. Синтез метилвінілкетону газозфазною конденсацією ацетону з формальдегідом на бінарних катализаторах	47
Ковтун Г.О., Каменєва Т.М. Катализ обриву ланцюгів окиснення спиртів 4-трет-бутилкаліксаренами	50
Іванов В.М., Владимиров В.В., Калінченко Ф.В., Дерябко О.Г., Труханов В.М., Тур Ю.Ю. Формування катализаторних шарів з прогнозованими структурними характеристиками	53
Федевич Є.В. Вплив іонів лужних металів на відновлення та реокиснення залізо-телур-молібден-оксидного катализатора	56
Шкаранута Л.М. До 60-річчя від дня народження	61
Правила для авторів	63

Contents

<i>Sukhoveev V.V., Kovtun G.O.</i> Metalcomplexes on the basis of sulfolene-3 derivatives: antioxidative ability	1
<i>Kovtun G.O.</i> Catalysis of oxidation chains breaking of organic compounds by clusters of metals	10
<i>Starchevskii M.K.</i> Pd(0) clusters with N-ligands as catalysts in reactions of oxidation of toluene and aliphatic alcohols.....	18
<i>Kovtun G.O., Pustarnakova G.F.</i> Cluster of cobaltous $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{CO})_9$ in catalysis of oxidation chain breaking of cyclohexadiene-1,3.....	23
<i>Grigorjev A.A., Flid V.L., Belov A.P.</i> The synthesis of energycaptions hydrocarbons	26
<i>Zhiznevskii V.M., Fedevych E.V., Karaman G.S.</i> Oxidative ammonolysis of tertiary butyl alcohol on Fe-Te-Mo-O-catalyst promoted by Ca^{2+} ions.....	36
<i>Zhiznevskii V.M., Gumenetckii V.V., Bazhan L.V., Maikova S.V.</i> Oxidizing ammonolysis of iso-butylene on Sb-Mo-O-catalysts, promoted by oxides tellurium and vanadium.....	41
<i>Kozharskii V.A., Ivasyv V.V., Shybanov S.V.</i> Synthesis of methylvinylketone by gas phase condensation of acetone with formaldehyde on binary catalysts	47
<i>Kovtun G.O., Kameneva T.M.</i> Catalysis of oxidation chains breaking of alcohols by 4- <i>tert</i> -butylcalixarens.....	50
<i>Ivanov V.M., Vladimirov V.V., Kalinchenko F.V., Deryabko A.G., Truhanov V.N., Tur Y.Y.</i> Formation of catalyst layers with predicted structural characteristics	53
<i>Fedevych E.V.</i> Influence of alkali metals ions on the reduction and reoxidation of Fe-Te-Mo-O-catalyst.....	56
<i>Shkaraputa L.M. (For 60 years old)</i>	61
Regulations for authors.....	63

Научный редактор выпуска профессор П.Н. Галич

Редактор Н.А. Савельева

Компьютерная верстка

Т.И. Черноморченко, Л.А. Шевченко

Формат 60×84/8, бумага офс.

Оригинал-макет подготовлен в Институте
биоорганической химии и нефтехимии

НАН Украины

Напечатано в ИПРИ НАН Украины