doi: https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.08.080
УДК 542.9:544.4

Й.О. Опейда [1], Р.Є. Гладишевський [2], Ю.М. Гринда [1], В.Л. Старчевський [3], О.В Кущ [1], М.О Компанець [4], Ю.М. Гринчук [3]

[1] Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів
[2] Львівський національний університет ім. Івана Франка
[3] Національний університет "Львівська політехніка"
[4] Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ
E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

Сумісна дія металевих мікрочастинок Co, Mn та *N*-гідроксифталіміду в рідкофазовому окисненні кумолу

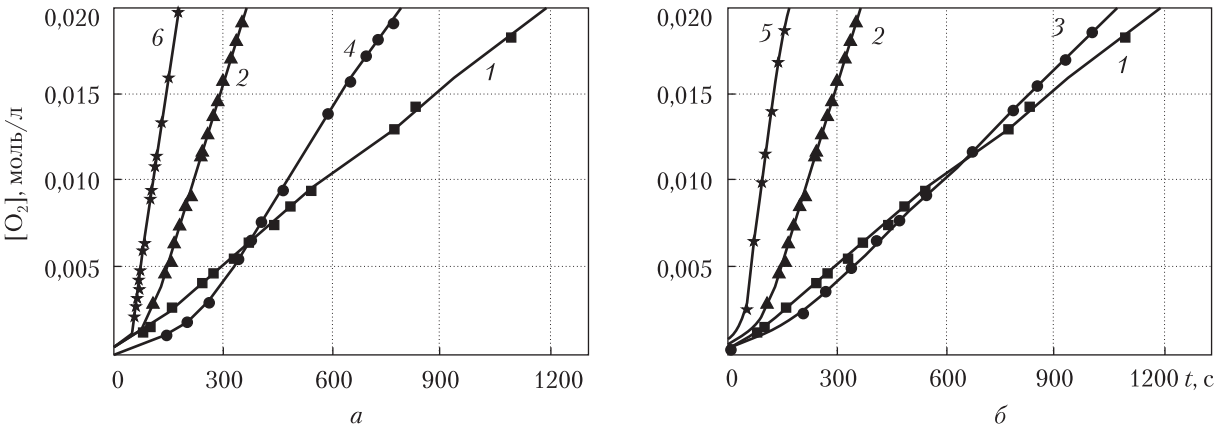
Представлено членом-кореспондентом НАН України Р.Є. Гладишевським

Досліджено дію металевих мікрочастинок Co і Mn (CoMP та MnMP) у процесі ініційованого азодіізобутиронітрилом радикально-ланцюгового окиснення кумолу молекулярним киснем у розчині ацетонітрилу. Виявлено збільшення швидкості реакції у разі використання суміші каталізаторів N-гідроксифталіміду та MeMP. Каталітична дія CoMP і MnMP пояснюється їх участю у стадії ініціювання процесу окиснення.

Ключові слова: *радикально-ланцюгове окиснення, каталіз, мікрочастинки Co і Mn, N-гідроксифталімід, молекулярний кисень.*

Окиснення кумолу до гідропероксиду є важливим промисловим процесом [1]. У його основі лежить рідкофазове окиснення молекулярним киснем. Для каталізу таких процесів широко використовують солі перехідних металів [2]. Після виявлення ефективної каталітичної дії гідроксиімідів [3], зокрема *N*-гідроксифталіміду (NHPI), у процесах окиснення дослідження в цьому напрямку стали особливо інтенсивними [4–6]. Аеробне окиснення алкіларенів з використанням гідроксиімідів дає можливість провести процес за м'яких умов з вищими, ніж у традиційних технологіях, конверсією та селективністю, що вирішує цілий комплекс проблем у створенні ресурсо-, природо- та енергозберігаючих технологій. Особливо ефективними в каталізі аеробного окиснення виявилися бінарні системи NHPI – сіль перехідного металу [7]. Водночас можливість використання металів (Me^0) у каталізі реакцій рідкофазового окиснення вивчено недостатньо [8, 9], хоч каталітична дія їх підтверджена.

© Й.О. Опейда, Р.Є. Гладишевський, Ю.М. Гринда, В.Л. Старчевський, О.В Кущ, М.О Компанець, Ю.М. Гринчук, 2017



Кінетичні криві окиснення кумолу для систем, що містять CoMP (*а*) і MnMP (*б*) (склад реакційної суміші відповідає номеру досліду в таблиці)

Метою досліджень було вивчення каталітичної дії металевих мікрочастинок Co і Mn у реакції окиснення кумолу молекулярним киснем.

Для досліджень використовували кумол, х.ч.а. (“Sigma-Aldrich”); ацетонітрил (ACN), х.ч.а. (“Lab-Scan”); NHPI, х.ч. (“Sigma-Aldrich”); азодіізобутиронітрил (AIBN), х.ч.а. (“Sigma-Aldrich”); мікрочастинки Co і Mn (“Merck ”), середній розмір 1—10 мкм, вміст основного компонента 99,99 % (мас.).

Кінетику процесу окиснення досліджували за поглинанням кисню газоволюмометрично [10]. Кількість поглинутого кисню вимірювали при постійній температурі — 70 °С і постійному парціальному тиску кисню — 760 мм рт. ст. За кінетичними кривими графічно визначали максимальну швидкість процесу окиснення (рисунок). Вимірювання здійснювали так: у реактор об’ємом 5 мл поміщали 2 мл розчину та 0,01 г мікрочастинок, після чого заповнювали його киснем. Частоту струшування реактора вибирали в тій області, де швидкість реакції перестає залежати від частоти. Реактор термостатували протягом 4 хв, після чого реєстрували об’єм поглинутого кисню.

Швидкість процесу ініційованого окиснення кумолу у разі додавання NHPI збільшується в 3—4 рази (рисунок, таблиця) порівняно з системою без NHPI, що пов’язується з

Швидкість окиснення кумолу в розчині ацетонітрилу з їх об’ємним співвідношенням 1:1, температура 70 °С, тиск кисню 760 мм рт. ст.

Номер досліду	[AIBN], моль/л$^{-1}$	[NHPI], моль/л	[CoMP], г/г	[MnMP], г/г	$W \cdot 10^5$, моль/(л · с)	$W_{calc} \cdot 10^5$, моль/(л · с)
1	0,02	—	—	—	1,9	
2	0,02	0,02	—	—	7,6	
3	0,02	—	0,005	—	2,2	
4	0,02	—	—	0,005	3,0	
5	0,02	0,02	0,005	—	8,8	8,8
6	0,02	0,02	—	0,005	10	12

його каталітичною роллю в продовженні ланцюга [11, 12]. Додавання 0,5 % (мас.) мікрочастинок Co і Mn до систем, які містять AIBN або AIBN + NHPI, спричинює збільшення швидкості окиснення в 1,2—1,6 раза.

Продукт реакції — гідропероксид кумолу, визначали йодометричним титруванням оксидатів. Зіставлення кількості відтитрованого гідропероксиду і кількості поглинутого кисню показало, що він є основним продуктом.

У цьому випадку за основу механізму перебігу реакції можна взяти схему радикально-ланцюгового окиснення алкіларенів (RH). За наявності в системі лише ініціатора AIBN (позначимо його rN = Nr, де r — $(CH_3)_2(CN)C$) вона матиме такий вигляд:

r-N=N-r $\rightarrow$ 2 r$^\bullet$ + N_2, W_i

r$^\bullet$ + O_2 $\rightarrow$ rOO$^\bullet$,

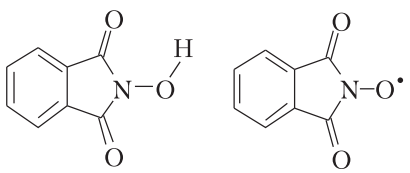
rOO$^\bullet$ + RH $\rightarrow$ rOOH + R$^\bullet$,

R$^\bullet$ + O_2 $\rightarrow$ ROO$^\bullet$, k_o

ROO$^\bullet$ + HR $\rightarrow$ ROOH + R$^\bullet$, k_p

ROO$^\bullet$ + ROO$^\bullet$ $\rightarrow$ нерадикальні продукти. k_t

У випадку додавання в систему з ініціатором NHPI діє як каталізатор, що прискорює стадію росту ланцюга [5, 6, 9], оскільки окиснення відбувається по C—H зв'язках алкіларенів. Його висока ефективність в радикально-ланцюгових процесах обумовлена легкістю утворення фталімід-*N*-оксильного радикала (PINO), який є активною формою каталізатора в процесах за участі NHPI.



NHPI PINO

Реакційна здатність радикала визначає швидкість радикально-ланцюгових перетворень, впливає на селективність процесів. Тоді до вищенаведеної схеми додаються такі дві реакції:

NHPI + ROO$^\bullet$ $\rightarrow$ PINO$^\bullet$ + ROOH, k_f

PINO$^\bullet$ + RH $\rightarrow$ NHPI + R$^\bullet$. k_H

Рівняння для загальної швидкості поглинання кисню за наявності лише ініціатора AIBN (W_{AIBN}) матиме вигляд [13]:

$$W_{AIBN} = k_p(2k_t)^{-1/2}[RH]\ W_{i\,AIBN}{}^{1/2},$$

де $W_{i\,AIBN}$ – швидкість ініціювання за наявності добавки AIBN.

Швидкість реакції за наявності MeMP та AIBN ($W_{MeMP,\,AIBN}$) описується рівнянням

$$W_{MeMP,\,AIBN} = W_{i\,MeMP,\,AIBN}{}^{1/2}\ W_{AIBN} / W_{i\,AIBN}{}^{1/2},$$

де $W_{i\,MeMP,\,AIBN}$ — швидкість ініціювання в системі з AIBN та MeMP.

Для системи, що містить NHPI, AIBN та MeMP, матимемо рівняння

$$W_{\text{MeMP, AIBN, NHPI}} = \{ k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{RH}] + k_f(2k_t)^{-1/2}[\text{NHPI}] \}\, W_{i,\,\text{MeMP, AIBN, NHPI}}{}^{1/2}.$$

Якщо мікрочастинки MeMP беруть участь лише в ініціюванні, то для швидкості окиснення ($W_{\text{MeMP, AIBN, NHPI}}$) отримаємо

$$W_{\text{MeMP, AIBN, NHPI}} = W_{\text{NHPI, AIBN}}\, W_{\text{MeMP, AIBN}} / W_{\text{AIBN}}.$$

Обчислена за цим рівнянням швидкість окиснення за наявності в системі всіх трьох добавок наведено в таблиці як W_{calc}. Як бачимо, значення обчисленої і експериментально виміряної швидкості окиснення для Co збігаються, для Mn обчислена швидкість є дещо більшою. Тобто зростання швидкості пояснюється участю мікрочастинок у реакції ініціювання.

Аналізуючи механізм каталізу, можна розглядати можливість адсорбції гідропероксиду на поверхні, наприклад, CoMP і подальшого розщеплення за реакцією Фентона, що приводить до появи радикалів $\text{RO}^\bullet$ і $\text{HO}^\bullet$:

$$\text{CoMP} + \text{ROOH} \rightarrow \text{CoMP} + \text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet.$$

У нашому випадку, тобто за умов процесу окиснення на самому початку, при низьких ступенях перетворення, можна очікувати, що внесок цієї реакції за наявності ефективного ініціатора AIBN буде невеликим через низьку концентрацію ROOH.

Таким чином, виявлено каталітичну дію металевих мікрочастинок Co та Mn, де основу складають атоми металу (Me^0), в процесі ініційованого рідкофазового окиснення кумолу. Значну каталітичну активність виявляє система з комбінацією каталізаторів мікрочастинки металів — NHPI. Важливо зазначити, що в цій ефективній каталітичній системі окремі каталізатори діють у різних стадіях радикально-ланцюгового процесу: NHPI — у стадії продовження ланцюга, а металеві мікрочастинки — у стадії ініціювання. Це дає нові можливості для регулювання швидкості та селективності процесу окиснення органічних субстратів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. **39**, № 11. P. 3958—3997. doi: https://doi.org/10.1021/ie0002733
2. Bregeault J.-M. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. *Dalton Trans.* 2003. **17**. P. 3289—3302. doi: https://doi.org/10.1039/B303073N
3. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y. Novel catalysis by *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen. *J. Org. Chem.* 1995. **60**, № 13. P. 3934—3935. doi: https://doi.org/10.1021/jo00118a002
4. Melone L., Punta C. Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review. *Beilstein J. Org. Chem.* 2013. **9**, № 1. P. 1296—1310. doi: https://doi.org/10.3762/bjoc.9.146
5. Опейда Й.О. Інноваційний органокаталіз – перспективний напрямок у реакціях рідиннофазного окиснення молекулярним киснем. *Наука та інновації*. 2015. **11**, № 6. С. 68—74. doi: https://doi.org/10.15407/scin11.06.068
6. Kasperczyk K., Orlinska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide. *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. **12**, № 11. P. 1176—1182. doi: https://doi.org/10.2478/s11532-014-0565-8
7. Опейда И.А., Плехов А.Л., Кущ О.В., Матвиенко А.Г. Комплексы N-гидроксифталимида и ацетата кобальта(II) в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом. *Журн. физ. хим.* 2011. **85**, № 7. С. 1223—1228. https://doi.org/10.1134/S0036024411070247

8. Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2009. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313.pub2
9. Ma Z., Zaera F. Heterogeneous catalysis by metals. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2014. doi: https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0079.pub2
10. Цепалов В.Ф. Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа. *Заводская лаборатория*. 1964. № 1. С. 111—112.
11. Opeida I.A., Kompanets M.A., Kushch O.V., Yastrebova E.G. The role of *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation reactions of alkylarenes with molecular oxygen. *Petroleum Chemistry*. 2009. **49**, № 5. P. 389. doi: https://doi.org/10.1134/S0965544109050090
12. Opeida I.O., Litvinov Y.E., Kushch O.V., Kompanets M.O., Shendrik O.M. Kinetic studies of acenaphthene oxidation catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide. *Int. J. Chem. Kinet*. 2013. **45**, № 8. P. 515—524. doi: https://doi.org/10.1002/kin.20790
13. Кучер Р.В., Опейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. Киев: Наук. думка, 1989. 208 с.

Надійшло до редакції 03.05.2017

REFERENCES

1. Suresh, A. K., Sharma, M. M. & Sridhar, T. (2000). Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. Res., 39, No. 11, pp. 3958-3997. doi: https://doi.org/10.1021/ie0002733
2. Bregeault, J.-M. (2003). Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. Dalton Trans., 17, pp. 3289-3302. doi: https://doi.org/10.1039/B303073N
3. Ishii, Y., Nakayama, K., Takeno, M., Sakaguchi, S., Iwahama, T. & Nishiyama, Y. (1995). Novel catalysis by *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen. J. Org. Chem., 60, No. 13, pp. 3934-3935. doi: https://doi.org/10.1021/jo00118a002
4. Melone, L. & Punta, C. Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. (2013). A concise review. Beilstein J. Org. Chem., 9, No. 1, pp. 1296-1310. doi: https://doi.org/10.3762/bjoc.9.146
5. Opeida, I. O. (2015). Innovative organocatalysis — perspective trend in reactions of liquid phase oxidation reactions with molecular oxygen. Nauka innov., 11, No 6, pp. 68-74 (in Ukrainian). https://doi.org/10.15407/scin11.06.068
6. Kasperczyk, K., Orlinska, B. & Zawadiak, J. (2014). Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide. Cent. Eur. J. Chem., 2014, 12, No. 11, pp. 1176-1182. doi: https://doi.org/10.2478/s11532-014-0565-8
7. Opeida, I. A., Plekhov, A. L., Kushch, O. V. & Matvienko, A. G. (2011). Complexes of *N*-hydroxyphthalimide and cobalt(II) acetate in reactions of alkylarene oxidation by molecular oxygen. Russ. J. Phys. Chem., 85, No. 7, pp. 1119-123. doi: https://doi.org/10.1134/S0036024411070247
8. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. & Turek, T. (2009). Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313.pub2
9. Ma, Z. & Zaera, F. (2014). Heterogeneous catalysis by metals. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. doi: https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0079.pub2
10. Tsepalov, V. F. (1964). Automatic installation for measuring the absorption of small quantities of gas. Zavodskaya laboratoriya, No. 1, pp. 111-112 (in Russian).
11. Opeida, I. A., Kompanets, M. A., Kushch, O. V. & Yastrebova, E. G. (2009). The role of *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation reactions of alkylarenes with molecular oxygen. Petroleum Chemistry, 49, No 5, pp. 389. doi: https://doi.org/10.1134/S0965544109050090
12. Opeida, I. O., Litvinov, Y. E., Kushch, O. V., Kompanets, M. O. & Shendrik, O. M. (2013). Kinetic studies of acenaphthene oxidation catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide. Int. J. Chem. Kinet., 45, No. 8, pp. 515—524. doi: https://doi.org/10.1002/kin.20790
13. Kucher, R. V. & Opeida, I. A. (1989). Cooxidation of organic substances in liquid phase, Kiev: Naukova Dumka (in Russian).

Received 03.05.2017

И.А. Опейда[1], *Р.Е. Гладышевский*[2], *Ю.М. Гринда*[1],
В.Л. Старчевский[3], *О.В Кущ*[1], *М.А Компанец*[4], *Ю.М. Гринчук*[3]

[1] Отделение физико-химии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Львов
[2] Львовский национальный университет им. Ивана Франко
[3] Национальный университет "Львовская политехника"
[4] Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Киев
E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
МИКРОЧАСТИЦ Co, Mn И *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА
В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ КУМОЛА

Исследовано действие металлических микрочастиц Co и Mn (CoMP и MnMP) в процессе инициированного азодиизобутиронитрилом радикально-цепного окисления кумола молекулярным кислородом в растворе ацетонитрила. Выявлено увеличение скорости реакции в случае добавления смеси катализаторов *N*-гидроксифталимида и MeMP. Каталитическое действие CoMP и MnMP объясняется их участием в стадии инициирования процесса окисления.

Ключевые слова: *радикально-цепное окисление, катализ, микрочастицы Co и Mn, N-гидроксифталимид, молекулярный кислород.*

I.A. Opeida[1], *R.E. Gladyshevskii*[2], *Yu.M. Grynda*[1],
V.L. Starchevskyy[3], *O.V. Kusch*[1], *M.O. Kompanets*[4], *Yu.M. Hrynchuk*[3]

[1] Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Lviv
[2] Ivan Franko National University of Lviv
[3] Lviv National Polytechnic University
[4] L.M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

THE COACTION OF METALLIC
Co AND Mn MICROPARTICLES AND *N*-HYDROXYPHTHALIMIDE
IN THE LIQUID-PHASE OXIDATION OF CUMENE

The action of metallic microparticles Co and Mn (CoMP and MnMP) in the process of radical-chain oxidation of cumene initiated with azobisisobutyronitrile by molecular oxygen in a solution of acetonitrile is investigated. A growth of the reaction rate in the case of adding the catalyst mixture of *N*-hydroxyphthalimide and MeMP is found. It is shown that the catalytic effect of CoMP and MnMP may be explained by their participation in the initiation stage of oxidation.

Keywords: *radical chain oxidation catalysis, Co and Mn microparticles, N-hydroxyphthalimide, molecular oxygen.*