

UOT:547.313

3d- KEÇİD METALLARIN OKSİGENLİ KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ BUTEN-1-İN OKSİDLƏŞMƏ REAKSİYASINDA KATALİTİK XASSƏLƏRİ**M.M. Ağahüseynova, Z.E. Bayramova, G.İ. Əmənullayeva***Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
AZ 1010, Azadlıq pr., 20; e-mail: emenullayevag@gmail.com*

Tədqiqat işi keçid metalların oksigenli komplekslərinin köməyiylə buten-1-in oksidləşməsi reaksiyası ilə metiletilketonun (MEK) alınması prosesinə həsr edilmişdir. Molekulyar oksigen və butenin keçid metallar ilə koordinasiyası nəticəsində əhəmiyyətli dərəcədə aktivləşdirilməsi faktı müəyyən edilmişdir. Buten-1-in metiletilketona oksidləşmə reaksiyasını mülayim şəraitdə (aşağı temperatur və atmosfer təzyiqi) yüksək çıxım və selektivliklə aparmağı təmin edən katalizator işlənilib hazırlanmışdır. Təklif olunmuş binar sistem buten-1 və molekulyar oksigeni koordinasiya edir və bununla oksidləşmə reaksiyası buten-1 və oksigen arasında birbaşa deyil, spesifik mürəkkəb katalizatorun iştirakı ilə onların koordinasiya olunmuş aktivləşmiş vəziyyətləri arasında baş verir.

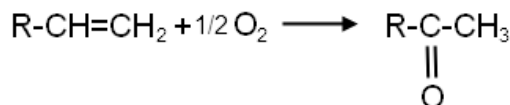
Açar sözlər: metiletilketon, buten-1, oksidləşmə, keçid metalları

GİRİŞ

Müasir dövrdə bir çox ölkələrdə ketonları d-elementlərin xloridlərinin suda məhlulunun iştirakı ilə “Vaker-Shmidt” metodu ilə alkenlərin oksidləşməsi yolu ilə alırlar [1]. Reaksiyanın gedişatında reaksiya məhsulundan

ketonun ayrılması texnologiyasını çətinləşdirən əlavə məhsul kimi xlorüzvi birləşmələr alınır.

Alkenlərin uyğun ketonlara birbaşa maye fazalı oksidləşməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Bu yüksək selektiv, bir mərhələli və mülayim şəraitdə gedən perspektivli metod hesab olunur. Propilenin oksidləşməsi prosesinin effektiv katalizatoru asetonun çıxımını 90%-ə çatdıran fosfor turşusu və fosformolibden-vanadiumlu heteropoliturşunun suda məhlullarıdır [2-3].

Təssüf ki, buten-1 və yüksək alkenlərin bu katalitik sistemlərdə oksidləşməsi alkenlərin

suda aşağı səviyyəli adsorbsiyası ilə əlaqədar olaraq qənaətbəxş olmayan məhsulun çıxımı ilə müşayiət olunur. Bununla əlaqədar tərəfimizdən aparılmış tədqiqatlar məhsulların yüksək çıxımı ilə yuxarı alkenlərin oksidləşməsini selektiv aparmağa imkan verən, makrotsiklik liqandlı metalkomplekslərin xassələrinə oxşayan sadə katalitik sistemləri tapmaq istiqamətində qoyulmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Butenlərin oksidləşməsi prosesində homogen katalizator kimi ədəbiyyatda çox vaxt fosfor turşusu və ya tərkibində fosfor olan heteropoliturşuların sulu məhlullarına rast gəlinir [4]. Ona görə də katalizator kimi keçid

metalların Cu (I) və Pd (II) fosforüzvi birləşmələri – trisdimetilaminofosfin oksidan ilə kompleksi seçilmişdir ki, belə ki, hmfa – heksametilfosfoamid kimi işarə olunur və fosfor turşusunun törəməsi hesab edilir [5-7].

Cu(I)Cl·hmfa (330 ml) kompleks məhlulunu hazırlamaq məqsədilə 500 ml həcmli cilalanmış başlıqlı kolbaya 5 q, 50 mmol birvalentli misin susuz xloridi – Cu(I)Cl (QOST 4164-79) və 340 q həlledici-heksametilfosforamid (hmfa) (Aldrich H11602) daxil edilmişdir. Pd(II)Cl₂·C₆H₅CN (170 ml) kompleks məhlulu hazırlamaq məqsədilə digər 500 ml həcmli cilalanmış başlıqlı kolbaya 1,3 q, 7 mmol Pd(II)Cl₂ (NS 2625-048-00205067-03) və 170 q benzonitril (C₆H₅CN) (ACROS 10554) daxil edilmişdir. Sonra 0,1 mol/l Cu(I)Cl və 0,015 mol/l Pd(II)Cl₂ saxlayan 500 ml katalizator məhlulu hazırlamaq üçün 1 l həcmli reaktora hər iki məhlul keçirilmişdir. Bu məhluldan 25⁰C temperaturda və 1 atmosfer təzyiqində 1000 ml molekulyar oksigen keçirilmiş və bu zaman 430 ml, 19 mmol oksigen udulmuş və 0,038 mol/l qatılıqlı oksigenli kompleks saxlayan məhlul alınmışdır. Daha sonra məhluldan azot buraxılmışdır, nəticədə reaktorun qaz fazasında qalan sərbəst oksigen kənarlaşdırılmışdır. Bu zaman məhlulda oksigenli kompleksdən rabitələnmiş oksigenin kənarlaşması müşahidə olunmamışdır. Bundan

sonra 25⁰C temperaturda və 1 atmosfer təzyiqində 1000 ml həcmli buten-1 (NS 2411-177-05766801-2015) keçirilmişdir. Bu zaman 550 ml 25 mol həcmli buten-1 udulmuş və 0,045 mol/l qatılıqlı buten-1 məhlulu əmələ gəlmişdir. Sonra məhlul 80⁰C-yə qədər qızdırılmış, reaksiya 1 və 2 saat davam etdirilmiş, daha sonra isə məhlul soyudulmuş və əmələ gəlmiş məhsul maye-qaz xromatoqrafiyası metodu ilə analiz edilmişdir. Xromatoqraf LXM-8MD, inert daşıyıcı üzərinə çəkilmiş maye faza qismində PEQ-1000, PEQ-2000 istifadə olunub, borunun uzunluğu 3m, diametr -2.5 mm, qazdaşıyıcı hidrogenin sürəti 800 ml/saat, temperatur -130⁰C-dir.

Analoji qayda üzrə 3d-keçid metallarının oksigenli kompleks birləşmələri sintez olunmuş və reaksiyada yoxlanılmışdır, lakin mis kompleksinin yüksək göstəricilərinə əsasən bu kompleks üzərində dayanmışıq (cədvəl 1).

Təcrübələrdən məlum olmuşdur ki, 1 saatdan sonra 2.5 q 31 mmol və 2 saatdan sonra isə 2.2 q 35 mmol miqdarında MEK əmələ gəlmişdir, yəni çıxım 80 və 82% təşkil etmişdir.

Cədvəl 1. Müxtəlif katalizatorların iştirakında metiletiketonnun alınması.

Nüm. №	Katalizator	T ⁰ C	Çıxım ,MEK(q, %)	
			1 saat	2 saat
1.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+PhCN	60	0.6 q, 20%	0.8 q, 30%
2.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+PhCN	80	2.2 q, 80%	2.5 q, 82%
3.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.58 q, 21%	0.82 q, 30%
4.	FeCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.77 q, 28%	0.88 q, 32%
5.	CoCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.66 q, 24 %	0.82 q, 30%
6.	NiCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.58 q, 21%	0.71 q, 26 %
7.	ZnCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.5 q, 18%	0.66 q, 24%
8.	MnCl ₂ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.6 q, 22%	0.74 q, 27%
9.	CrCl ₃ +PdCl ₂ /hmfa+CH ₃ CN	80	0.82 q, 30%	0.99 q, 36%
10.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+C ₃ H ₇ CN	80	0.58 q, 21%	0.69 q, 25%
11.	CuCl+PdCl ₂ /hmfa+PhF ₃	80	2.53 q, 92%	2.6 q, 94%

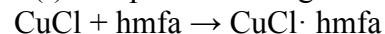
TƏDQIQATIN NƏTİCƏLƏRİ

Buten-1-in oksidləşməsi prosesində tərəfimizdən istifadə olunan kombinə edilmiş katalitik sistem oksigen molekulunun 3d-keçid metalları ilə koordinasiyası və aktivləşdirilməsi ilə oksigen kompleksi əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik mis (I) kompleksi və katalitik sistemin digər komponenti kimi isə buten-1-in keçid metalları – Pd (II) ilə koordinasiyası və aktivləşdirilməsi ilə əmələ gələn buten-1 komplekslərindən ibarətdir. Sonuncu kompleksin əmələ gəlməsi zamanı aktivləşdirilmiş buten-1 susuz həlledici mühitində yumşaq şəraitdə birinci kompleksin aktivləşdirilmiş oksigeni ilə oksidləşərək MEK əmələ gətirir. Proses metal-kompleks katalizatorunun iştirakı ilə buten-1-in oksigen ilə oksidləşməsi nəticəsində metiletiketoneun alınmasına əsaslanır.

Müəyyən edilmişdir ki, birvalentli mis duzu CuCl heksametilfosfoamidə həll olaraq (CuCl·hmfa), bu kompleksdə öz növbəsində oksigeni koordinasiya etməklə stabil oksigen kompleksi (CuCl·hmfa)₂·O₂ əmələ gətirir ki, bu da yumşaq şəraitdə (atmosfer təzyiqində və aşağı temperaturda) yüksək çıxım ilə aktivləşdirilmiş buten-1-i MEK-ə oksidləşdirir. Məlumdur ki, birvalentli mis duzlarında su mühitində oksigenin absorpsiyası zamanı mis (I) asanlıqla ikivalentli vəziyyətə Cu (II) qədər oksidləşir. Biz də təcrübələrimizdə ehtiyat edirdik ki, CuCl-da birvalentli mis oksigen ilə birləşərək Cu(II)-yə qədər oksidləşər, xüsusən də kompleks (CuCl·hmfa) rəngsizdir və bu kompleksin məhlulundan oksigen buraxdıqda rəng tünd-yaşıla qədər dəyişir. Lakin aparılmış

tədqiqatlar göstərir ki, CuCl₂ və heksametilfosforamid məhlulları qırmızı-qəhvəyi rəngə malikdir.

CuCl-un hmfa -da həll olması nəticəsində davamlı Cu(I) kompleksi əmələ gəlir:



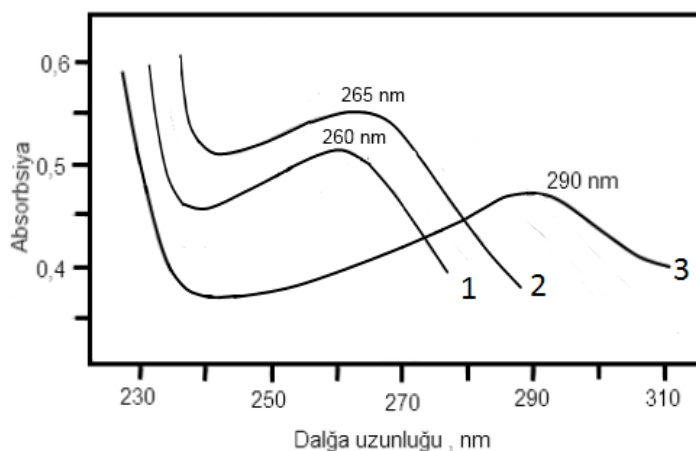
Oksigenin udulmasından sonra oksigen molekulu ilə koordinasiya olmuş Cu(I)-in oksigen kompleksi (yaşıl rəngdə) əmələ gəlir.

$2\text{CuCl} \cdot \text{hmfa} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CuCl} \cdot \text{hmfa})_2 \cdot \text{O}_2$ (1)
Bu kompleksdə oksigen molekulu o qədər möhkəm birləşmişdir ki, onun qopması hətta qaynama zamanı baş vermir, daha doğrusu, oksigen dönməz absorpsiya etmişdir.

Oksigen kompleksinin davamlılığı reaksiya mühitindən oksigen artığını asanlıqla çıxarmağa imkan verir ki, onun buten-1 ilə kontaktı arzuolunmaz effektlərə və məhz partlayışa gətirib çıxara bilər.

Oksigen molekulunun metal kompleksi ilə dönməz absorpsiyası və koordinasiyası zamanı substratın aktivləşməsi baş verir. Komplekslərin UB-udulma spektrləri çəkilmişdir. Nəticələr şəkil 1-də göstərilmişdir.

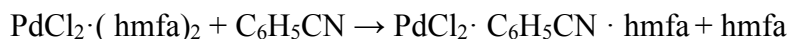
Cu(I) kompleksi məhlulunun (əyri 1) və O₂ udmuş kompleks məhlulunun (əyri 2) spektrləri Cu(II) kompleksi məhlulunun (əyri 3) spektrlərindən xeyli fərqlənir. Cu(I)Cl·hmfa kompleksi məhlulu ilə absorpsiya olunmuş oksigenin miqdarının ölçülməsi aşkar etməyə imkan verir ki, absorpsiya olunmuş oksigenin Cu(I)-ə mol nisbəti 1:2 təşkil edir, 265 nm-də maksimum udulmaya və yaşıl rəngə malik birləşmə isə oksigen kompleksi (1) hesab edilir.



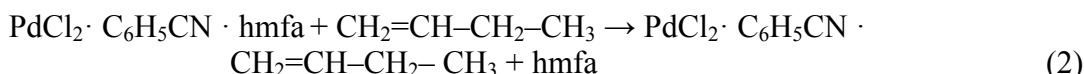
Şəkil 1. Mis komplekslərinin UB udulma spektrləri:
1- CuCl·hmfa; 2-(CuCl·hmfa)₂·O₂; 3- CuCl₂·hmfa

Buten-1-in həmçinin aktivləşdiyi komplekslərin aşkar edilməsi məqsədilə bir sıra tədqiqatlar aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, PdCl₂ duzu PdCl₂(hmfa)₂ kompleksinin əmələ gəlməsi ilə heksametilfosforamidə yaxşı həll olur, buten-1-in bu kompleksdən buraxılması zamanı atmosfer təzyiqində və otaq temperaturunda buten kompleksi əmələ gəlir. Müxtəlif həlledicilərdə PdCl₂(hmfa)₂-nin kompleksəmələgətirici xassələri tədqiq

edilmişdir, bəzi əlavə kompleks-əmələgətirici agentlərdən istifadə edilmişdir. Belə ki, modifikasiyaedici liqandlar kimi müxtəlif nitrillərdən – asetonitril, benzonitril, propionitrildən istifadə edilmişdir. Modifikasiyaedici liqand kimi benzonitrilin istifadəsi zamanı daha yaxşı nəticələr alınmışdır. Benzonitrilin istifadəsi zamanı aşağıdakı kompleks əmələ gəlir:



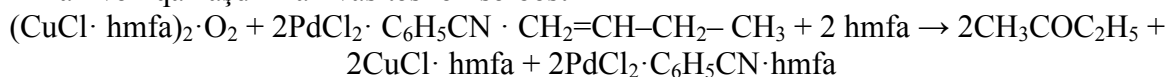
Modifikasiya olmuş bu kompleksdən buten-1 buraxıldıqda stabil buten kompleksi əmələ gəlir:



Bu kompleksdə buten-1 xeyli aktivləşir.

Ümumiyyətlə, buten-1-in oksidləşməsi prosesinin aparılması zamanı oksigen ilə aktivləşdirilmiş binar kompleks sistemi Cu(I)Cl·hmfa və Pd(II)Cl₂·C₆H₅CN·hmfa kompleksləri heksametilfosforamidə həll olur, oksigen kompleksinin alınması üçün məhluldan lazımi miqdarda hava və ya oksigen buraxılır, qızdırılma və qazlaşdırma vasitəsilə sərbəst

oksigen artığı kənarlaşdırılır, bundan sonra məhlula buten-1-in verilməsinə başlanılır. Buten-1-in aktivləşmiş kompleksinin əmələ gəlməsi ilə 80°C-dən aşağı temperaturda və atmosfer təzyiqində metiletiketona ayrılması ilə o, korrdinasiya olunmuş oksigen ilə oksidləşir. Bu reaksiya aşağıdakı tənliklə ifadə edilə bilər:



Beləliklə, Pd(II) ilə koordinasiya olunmuş buten-1 Cu(I) ilə koordinasiya olunmuş oksigen molekulu ilə oksidləşir. Bu zaman keçid

metalların valentliyi dəyişmir və MEK-in əmələ gəlməsində su iştirak etmir.

ƏDƏBİYYAT

1. Гущевский А.Б., Колесов М., Петров А.Н., Чернышкова Ф.А. Современное состояние и перспективы производства метилэтилкетона. М., 1986, 45 с.
2. Патент № RU 2208605. Способ окисления углеводородов, спиртов и/или кетонов. / Фаш Эрик, Костантини Мишель, 2003.
3. Blackman A.G., Tolman W.B. Copper-Dioxygen and Copper-Oxo Species Relevant to Copper Oxygenases and Oxidases. Part of the "Structure and Bonding" book series STRUCTURE, volume 97, Springer 2000, pp. 180-208.
4. Патент 1584200 СССР. Катализатор окисления н-бутилена в метилэтилкетон и способ его приготовления. 1994.
5. Джаббарова Н.Э., Агагусейнова М.М. Координационные соединения переходных металлов в катализе (монография). Баку: Елм, 2006, 244 с.
6. Абдуллаева Г.Н. Синтез и изучение оксигенированных комплексов меди / Материалы Международного Совещания по химическим реактивам. Уфа-Москва: Реактив, 2008, с. 62-63.
7. Ağahuseynova M.M., Abdullayeva G.N., Salmanova N.İ. AR patenti № İ 20090089 Metiletilketonun alınması üçün katalizator. 2008, RB № 27.09,s. 9.

REFERENCES

1. Gushhevskij A.B., Kolesov M., Petrov A.N., Chernyshkova F.A. The current state and prospects of methyl ketone production. Moscow, 1986, 45 p.
1. Patent № RU 2208605. Method of hydrocarbon oxidation, alcohols and/or ketones. Fash Jerik, Kostantini Mishel. 2003.
2. Blackman A.G., Tolman W.B. Copper-Dioxygen and Copper-Oxo Species Relevant to Copper Oxygenases and Oxidases. *Part of the "Structure and Bonding" book series STRUCTURE*, volume 97, Springer 2000, pp. 180-208.
3. Patent 1584200 USSR. A catalyst of n-butylene oxidation into methyl ethyl-ketone and methods of its preparation. 1994.
4. Dzhabbarova N.Je., Agagusejnova M.M. Coordination compounds of transition metals in the catalyst (monograph). Baku: Elm Publ., 2006, 244 p. (In Azerbaijan).
2. Abdullaeva G.N. Synthesis and research into oxygenized complexes of copper. *Materials of the International Conference on Chemical Reagents*. Ufa-Moscow: Reagent Publ., 2008, pp. 62-63.
3. Agagusejnova M.M., Abdullayeva G.N., Salmanova N.İ. A catalyst for methyl ethyl-ketone production. Patent № İ 20090089 Azerbaijan Republic. 2008, RB № 27. 09, p. 9.

SYNTHESIS OF OXYGEN COMPLEXES OF 3d- TRANSITION METALS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN BUTENE-1 OXIDATION REACTION

M.M. Agaguseynova, Z.E. Bayramova, G.I. Amanullayeva

Azerbaijan State University of Oil and Industry
Azadlig Ave., 20, AZ 1010 Baku, Azerbaijan; e-mail: emenullayevag@gmail.com

The research deals with the process of methylethylketon production by butene-1 oxidation method with the use of oxygene complex. The fact of significant activation of molecular oxygen and butene has been ascertained due to their coordinating by transition metals. A combined catalyst has been worked up allowing to conduct the oxidation reaction of butane up to methylethylketone under mild conditions (low temperature, atmospheric pressure) with high selectivity and yield of the desired product. The proposed binary system is able to coordinate molecular oxygen and butene-1 and thus it becomes possible to conduct the oxidation reaction not directly between butane-1 and O₂ and but with the use of a specific complex catalyst system enabling them to react with each other in an activated coordinated state.

Keywords: methylethylketon, butene-1, oxidation, transition metals

СИНТЕЗ КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БУТЕНА-1

М.М. Агагусейнова, З.Е. Байрамова, Г.И. Амануллаева

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
AZ 1010, Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: emenullayevag@gmail.com

Исследование посвящено процессу получения метилэтилкетона методом окисления бутена-1 с помощью кислородного комплекса. Установлен факт существенной активации молекулярного кислорода и бутена в результате координирования их переходными металлами. Разработан комбинированный катализатор, позволяющий проводить реакцию окисления бутена до метилэтилкетона в мягких условиях (низкой температуре, атмосферном давлении) с высокой селективностью и выходом целевого продукта. Предложенная бинарная система способна координировать молекулярный кислород и бутен-1 и тем самым появляется возможность вести реакцию окисления не непосредственно между бутен-1 и O₂, а с помощью специфической системы сложного катализатора, позволяющего реагировать их друг с другом в активированном координированном состоянии.

Ключевые слова: метилэтилкетон, бутен-1, окисление, переходные металлы

Redaksiyaya daxil olub 19.11.2017.