

Г. Н. Кошель, М. Е. Соловьев, Е. А. Курганова,
Ю. Б. Румянцева, А. А. Фролов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

Ключевые слова: этилбензол, изопропилбензол, циклогексилбензол, жидкофазное окисление, N-гидроксифталимид.

*С целью обоснования роли N-гидроксифталимида в процессе окисления этилбензола и изопропилбензола до гидропероксидов квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31** с использованием программного комплекса Firefly были рассчитаны энтальпии реакции иницирования, реакции отрыва атома водорода от углеводородов N-оксифталимидным радикалом и реакции взаимодействия N-гидроксифталимида с пероксидными радикалами исследуемых углеводородов.*

Keywords: ethylbenzene, isopropylbenzene, cyclohexylbenzene, liquid-phase oxidation, N-hydroxyphthalimide.

*In order to study the role of N-hydroxyphthalimide the oxidation of ethylbenzene and cumene to hydroperoxide to the quantum-chemical density functional theory DFT B3LYP/6-31** using Firefly software system was designed to initiate the reaction enthalpy, the reaction of hydrogen atom abstraction from the hydrocarbon radical of N-oxiphthalimide and the reaction of N-hydroxyphthalimide with peroxide radicals studied hydrocarbons.*

Введение

Окислительные превращения алкилароматических углеводородов (ААУ) до гидропероксидов лежат в основе перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений – алкилфенолов и алифатических кетонов, которые находят широкое применение в синтезе полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств [1].

Одним из способов повышения эффективности процесса жидкофазного окисления ААУ является использование в качестве гомогенного катализатора N-гидроксифталимида (N-ГФИ, ХО-Н) и его производных, что позволяет повысить конверсию углеводородов в 2-3 раза при селективности образования гидропероксидов более 90 % [2,3]. Вместе с тем, не все детали этих процессов в настоящее время являются достаточно ясными. Это, прежде всего, относится к механизму образования N-оксифталимидного радикала (X-O[•]) и его дальнейших превращений. Для обоснования роли N-ГФИ. был проведен термодинамический анализ возможных вариантов реакций образования N-оксифталимидного радикала и его взаимодействия с углеводородами на стадии зарождения и развития кинетических цепей окисления, а также представлены результаты квантово-химических расчетов энтальпии основных стадий процесса окисления ААУ с использованием N-ГФИ.

Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты

Вычисление термодинамических функций реакций и исследование электронной структуры соединений осуществлялось квантово-химическим методом функционала плотности DFT B3LYP/6-31** [4] с использованием программного комплекса Firefly [5]. Данный метод в настоящее время относится к числу лучших по соотношению

точность/скорость вычислений для энергий атомизации углеводородов, а также азот- и кислородсодержащих соединений, близких к рассматриваемым в настоящей работе [6]. В процессе вычислений для индивидуальных соединений и радикалов выполнялась оптимизация геометрии, и вычислялись термодинамические функции в состоянии идеального газа в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор», при этом достижение экстремумов на поверхностях потенциальной энергии контролировали по условию положительной определенности матрицы Гессе (вторых производных потенциальной энергии). Энтальпию реакций вычисляли как разности соответствующих величин для продуктов реакций и реагентов при стандартных условиях.

Жидкофазное окисление этилбензола (ЭБ) и изопропилбензола (ИПБ) проводили на установке проточно-замкнутого типа. В ходе реакции следили за скоростью поглощения кислорода, оксидат анализировали на содержание гидропероксида йодометрическим методом.

Обсуждение результатов

Известно, что жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов протекает по радикально-цепному механизму через элементарные стадии зарождения, роста и обрыва цепи [7-9]. Реакция зарождения цепей связанная с появлением в реакционной среде пероксидных радикалов, как правило, протекает с индукционным периодом, для сокращения которого вводят различного рода инициаторы. При жидкофазном окислении ИПБ, ЭБ. Было установлено, что при температуре 100-120°C в отсутствие инициатора данные углеводороды практически не окисляются. В тоже время, при введении в исходный углеводород N-ГФИ в количестве 2-3 % мас. реакция окисления с образованием гидропероксидов начинается

практически без индукционного периода и затем протекают с достаточно высокой скоростью (рис. 1).

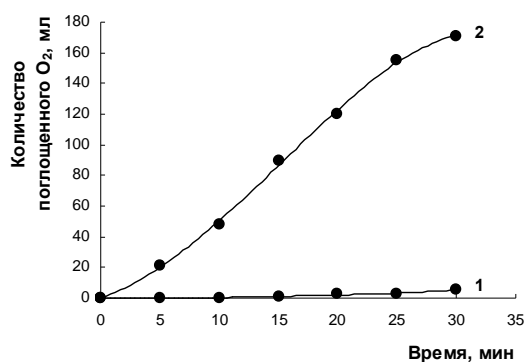
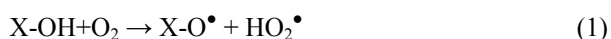


Рис. 1 – Окисление изопропилбензола кислородом воздуха, $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание *N*-ГФИ – 2,7 % мас.: 1 – без введения *N*-ГФИ; 2 – в присутствии *N*-ГФИ

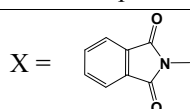
Это явление, по-видимому, можно объяснить взаимодействием *N*-ГФИ с кислородом по реакции (1):



Таким образом, можно полагать, что *N*-ГФИ проявляет свойствами инициатора. С помощью квантово-химических расчетов были определены характеристики параметров электронной структуры *N*-ГФИ (таблица 1), которые косвенно подтверждают его иницирующую способность в реакциях жидкофазного окисления углеводородов до гидропероксидов.

Таблица 1 – Характеристика электронной структуры *N*-гидроксифталимида

Основные параметры	
Энтальпия реакции $\text{XO-H} \rightarrow \text{X-O}^{\bullet} + \text{H}$, кДж/моль	311
Длина связи XO-H , нм	0,0982
Заряд по Малликену на атоме O группы -OH, а.е.	-0,945
Заряд по Малликену на атоме H группы -OH, а.е.	0,382
Заряд по Малликену на атоме O в радикале X-O^{\bullet} , а.е.	-0,881
Спиновая плотность на атоме O в радикале X-O^{\bullet} , а.е.	0,072



Особый интерес представляет сравнение возможных вариантов иницирования реакции окисления ААУ в присутствии *N*-ГФИ. В таблице 2 приведены результаты расчета энтальпий трех

вариантов возможных реакций иницирования окисления углеводородов с использованием *N*-ГФИ. Реакция (2) соответствует бимолекулярному радикальному распаду *N*-ГФИ без участия кислорода, а реакции (1) и (3) представляют собой, соответственно, би- и тримолекулярную реакции иницирования с участием кислорода.

Таблица 2 – Энтальпии реакций иницирования окисления углеводородов с использованием *N*-ГФИ

Реакция иницирования	Энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{X-OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{X-O}^{\bullet} + \text{HO}_2^{\bullet}$ (1)	125
$2 \text{X-OH} \rightarrow \text{X-O}^{\bullet} + \text{H}_2$ (2)	186
$2\text{X-OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{X-O}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}_2$ (3)	112

Как видно, тримолекулярная реакция (3) с участием кислорода является наиболее энергетически выгодной. Однако на практике наиболее вероятным вариантом иницирования является реакция (1), поскольку концентрация *N*-ГФИ в реакционной смеси достаточно мала. Само значение энтальпии реакции (1) соответствует типичным значениям энтальпий реакций мономолекулярного распада обычно применяющихся инициаторов окисления, что подтверждает возможность применения *N*-ГФИ в качестве инициатора. Образующиеся в результате реакции (1) *N*-оксифталиимидный радикал (X-O^{\bullet}) и гидропероксидный радикал (HO_2^{\bullet}) отрывают атом водорода от углеводорода и таким образом, участвуют в стадии роста цепи по реакциям (4) и (5):

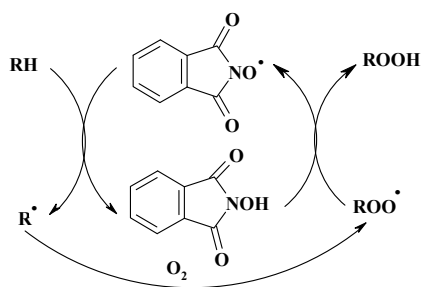


Энергия связи O-H в пероксиде водорода приблизительно на 10 кДж/моль выше, чем энергия данной связи в *N*-ГФИ, поэтому гидропероксидный радикал, образующийся в реакции (1) окисления *N*-ГФИ также будет принимать участие в реакции отрыва атома водорода от молекулы углеводорода.

Наряду с иницирующими свойствами, *N*-ГФИ обладает и свойствами катализатора процесса жидкофазного окисления ААУ до гидропероксидов. Это подтверждается тем, что *N*-ГФИ можно многократно использовать для окисления углеводородов, а скорость окисления ААУ линейно зависит от его концентрации. При этом X-OH участвует в стадии продолжения цепи с образованием радикала пероксида (ROOH) и регенерацией радикала X-O^{\bullet} по реакции (6):



Движущей силой каталитической активности *N*-ГФИ является совокупность реакции (4) и (6), которые приводят к необрываемому продолжению цепи по цикловой схеме:



В таблице 3 приведены значения энтальпии реакции (4) и (5).

Таблица 3 – Величины энтальпии реакции:
 $X-O^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + X-OH$ (4) и $ROO^{\bullet} + X-OH \rightarrow X-O^{\bullet} + ROOH$ (6)

Углеводород	Энтальпия реакции, кДж/моль	
	Реакция (4),	Реакция (6),
этилбензол	37	-10
изопропилбензол	32	-15

Результаты в таблице 3 показывают, что наибольшей склонностью к окислению должны будут обладать ААУ с третичной С-Н связь по сравнению с ароматическими углеводородами, имеющими в своей структуре вторичную С-Н связь, что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными по окислению ЭБ и ИПБ.

Проведенный квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления углеводородов в присутствии N-ГФИ позволил доказать иницирующие и каталитические свойства N-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ААУ до гидропероксидов.

Литература

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н.Лебедев. – М.: Химия, 1975. – 592с.
2. Кошель, Г.Н. Интенсификация процесса окисления этилбензола / Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, В.В. Плахтинский, А.А. Шетнев, С.Г. Кошель, О.А. Данилова // «Химическая технология». – 2009. – Т. 10. – № 12. – С. 719 – 722.
3. Кошель, Г.Н. Интенсификация процесса окисления изопропилбензола / Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, И.Д. Екимова, Н.В. Лебедева, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский // «Катализ в промышленности». – 2010. – № 3. – С. 26 – 29.
4. Levine, I.A. Quantum Chemistry. 5-th ed / I.A. Levine. - New Jersey, Upper Sadle River: Prentice-Hall, 2000. - 740p.
5. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
6. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://cccbdb.nist.gov/>
7. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Е.Т. Денисов, З.К. Майзуе. – М.: Наука, 1965. – 375с.
8. Папулов, Ю.Г. Термохимическая кинетика радикальных реакций: математическое моделирование / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова, М.Г. Виноградова, А.И. Павлова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №1. – С. 124-127.
9. Мануйко, Г.В. Моделирование периодического процесса полимеризации бутадиена на модифицированном литиевом катализаторе с учетом изменения его активности / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов, В.В. Бронская, А.И. Исмагилова, Э.И. Салахова, И.О. Антонова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №1. – С. 76-81.

© Г. Н. Кошель – д.х.н., профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВПО «ЯГТУ» (г. Ярославль), koshelgn@ystu.ru; М. Е. Соловьев – д.ф.м.н., профессор кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» ФГБОУ ВПО «ЯГТУ» (г. Ярославль), soloviev56@gmail.com; Е. А. Курганова – к.х.н., науч. сотр. кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВПО «ЯГТУ» (г. Ярославль), kurganovaea@ystu.ru; Ю. Б. Румянцева – асп. той же кафедры, rummyantsevayub@ystu.ru; А. С. Фролов – магистрант ФГБОУ ВПО «ЯГТУ» (г. Ярославль).

Все статьи номера поступили в редакцию журнала в период с 15.12.12. по 31.01.13.