УДК 541.398.1:66.061.5

Н.Ю. Хомко
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

МЕХАНІЗМ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЇ ГІДРАТАЦІЇ НІТРИЛІВ

© Хомко Н.Ю., 2008

Досліджено механізм гетерогенно-каталітичної гідратації нітрилів аліфатичних карбонових кислот на мідному порошковому каталізаторі у присутності промоторів.

Explored techanism of heterogeneous-catalytyc hydration of aliphatic carbonic acid nitriles on the copper catalyst in the presence of promoters.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Останнім часом у промисловості застосовується новий гетерогенно-каталітичний метод виробництва акриламіду (АКА), де гідратація нітрилу проходить у присутності металічних каталізаторів. Ацетамід (АЦА) застосовується як пластифікатор і зволожувальний агент у виробництві шкіри, паперу, плівок, лако-фарбових матеріалів, є сировиною для синтезу N-хлор-N-бромацетамідів, тіоацетаміду, лікарських засобів тощо.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Класичні способи гідратації нітрилів до амідів ґрунтуються на взаємодії нітрилів з водою у присутності мінеральних кислот та лугів. Як каталізатори застосовують протонні кислоти – галогеноводні, сірчану, ортофосфорну, апротонні-трифтористий бор, хлорид алюмінію, водні розчини гідроксидів натрію, калію, водний розчин аміаку [1–3]. Ефективність апротонних кислот нижча за ефективність хлористого водню та сірчаної кислоти. Під час взаємодії нітрилів акрилової (НАК) та метакрилової (НМАК) кислот з газоподібним хлористим воднем і водою одночасно з гідратацією проходить гідрохлорування молекули по подвійному зв'язку. Натомість сірчана кислота по подвійному зв'язку не приєднується.

Аміди можна отримати взаємодією нітрилів не тільки з водою, але і сполуками, від яких за умови реакції відщеплюється вода: карбоновими кислотами, третинними, вторинними, первинними спиртами [1].

За механізмом реакція гідратації нітрилів (вода, спирти — слабкі нуклеофіли) під дією кислот та лугів перебігає як нуклеофільне приєднання [2, 3].

На напрямок взаємодії нітрилів з водою впливають будова нітрилу, природа і концентрація каталізатора, час і температура реакції. У середовищі концентрованих кислот утворюються аміди, розбавлених – карбонові кислоти. За зростання температури і часу реакції гідроліз нітрилу іде до кислоти.

Мета роботи – дослідити механізм реакції гідратації нітрилів аліфатичних карбонових кислот до амідів на мідному порошковому каталізаторі.

Експериментальна частина. Дослідження гідратації нітрилів оцтової (НОК) та акрилової кислот здійснювали у скляному термостатованому реакторі закритого типу. Розмір частинок каталізатора 0,05–0,1 мм, питома поверхня каталізатора – 15 $м^2/г$. Каталізатор отримували розкладом основної вуглекислої міді з подальшим відновленням воднем. У реактор вносили мідний порошковий каталізатор та водні розчини нітрилів. Реактор герметично закривали пришліфованим корком або термометром. Реакційну суміш і каталізатор перемішували магнітною мішалкою (25 об/с). У кожух реактора подавали гарячу воду із термостата і після встановлення певної температури починали перемішування. Через певні проміжки часу мішалку зупиняли, у кожух реактора подавали холодну воду і після охолодження реакційної маси відбирали пробу на аналіз.

Аналіз реакційної маси здійснювали на хроматографі “Вирухром-2”. Кожну пробу аналізували не менше трьох разів. Для розшифрування хроматограм використовували метод нормування з поправковими коефіцієнтами. Водневий показник вимірювали pH-метром. Концентрації добавок солей виражали у моль-еквівалентах по відношенню до одного грама каталізатора – моль-екв/г.

На основі досліджень залежності виходу амідів від концентрації солей (таблиця) та кислот, досліджень впливу фосфат-іонів на активність мідного каталізатора можна припустити, що на поверхні каталізатора зосереджується певна кількість іонів міді або іншого елемента (Al, K) з утворенням активного комплексу типу метал-метал (M-M). Такі сполуки найхарактерніші для елементів перехідних металів [4]. Іони міді самі не каталізують гідратацію нітрилів, а тільки з поверхнею металу. Це стосується випадку, коли металева мідь з нерозвиненою питомою поверхнею не каталізує реакцію гідратації. Внаслідок адсорбції іонів міді на поверхні каталізатора утворюються активні центри.

Залежність виходу АЦА та pH середовища від концентрації добавок солей C_0(НОК)=1 моль/дм^3, каталізатор – мідний порошок, $C_{кат}$=16,7 % $_{мас}$, T=353 K, час реакції=3600 с

Добавка	Концентрація добавки, $C\cdot10^4$, моль-екв/г	Вихід АЦА, %	pH середовища	
			до реакції	після реакції
Без добавки	-	27,16	7,23	10,41
$CuSO_4$	0,75	12,55	6,52	9,23
	1,50	18,32	6,23	8,52
	3,00	85,55	5,73	7,28
	4,50	82,37	4,91	6,82
	6,00	67,17	4,55	6,37
$Al_2(SO_4)_3$	0,75	23,46	3,95	8,69
	1,50	37,19	3,75	7,55
	3,00	54,09	3,69	5,55
	4,50	46,37	3,45	5,41
	6,00	32,72	3,23	5,05
$Cr_2(SO_4)_3$	0,75	7,05	6,01	8,91
	1,50	3,07	5,96	7,73
	3,00	-	5,54	5,96
	6,00	-	5,46	5,55
K_2SO_4	0,75	27,14	8,14	10,00
	1,50	22,55	7,96	9,73
	3,00	25,07	7,73	9,69
	6,00	25,37	7,55	9,55
$CuC1_2$	0,75-6,00	-	4,95-4,25	8,91-5,96
$CuBr_2$	1,50-6,00	-	3,50-3,80	6,20-7,10
$Cu(NO_3)_2$	1,50-6,00	-	3,50-3,80	6,20-7,20

Утворений на поверхні каталізатора комплекс може мати різну активність залежно від його структури. У разі зростання концентрації іонів металів до поверхневого комплексу приєднуються нові катіони, які утруднюють взаємозв’язок активного центра з нітрилом і активність каталізатора зменшується, що призводить до мінімального виходу, який спостерігається при додаванні у реакційне середовище $(0,75–1,5)\cdot10^{-4}$ моль-екв/г каталізатора добавки. За неміцних координаційних зв’язків M-M реакція гідратації сповільнюється. У присутності іонів міді, алюмінію, калію спостерігається мінімальний вихід амідів. Міцні зв’язки M-M характерні для перехідних металів VI, VII, VIII груп, зокрема для хрому. Тому під час додавання сульфату хрому ($1,5\cdot10^{-4}$ моль-екв/г)) і вище відбувається припинення реакції гідратації. При додаванні солей металів, катіони яких

утворюють неміцні зв'язки з поверхневою міддю можуть утворювати нові активні центри, що підтверджується експериментальними даними під час додавання у реакційну масу сульфату міді. Аніони впливають на міцність зв'язку М-М і структуру поверхневого комплексу. Перенасиченість іонами міді або іонами іншого металу знижує активність мідного каталізатора. Аніони (сульфат-іони), які сприяють переведенню іонів у розчин підвищують активність мідного каталізатора. Тому під час гідратації НОК при додаванні у реакційну масу сульфату міді, сірчаної кислоти та нітрату міді ($6 \cdot 10^{-4}$ моль-екв/г) концентрація іонів міді після реакції становить 4,5, 4,29 та 1,05 моль-екв/г відповідно. Вихід АЦА при цьому становить у разі додавання сульфату міді 67,17 %. Гідратація НОК у присутності нітрату міді практично не відбувається, що можна пояснити перенасиченістю поверхневого комплексу іонами міді.

Отже, добавки солей, кислот та гідроксидів при гідратації нітрилів утворюють на поверхні металічного каталізатора комплекси з певною міцністю зв'язку М-М та відповідною структурою, від чого залежить активність каталізатора.

У таблиці показано зміну pH реакційної маси під час введення добавок солей за гідратації НОК. Значення pH визначалося до та після реакції. Гідратація НОК проходить при слабкокислому та слабколужному середовищі. Під час додавання сульфатів міді, алюмінію і калію гідратація проходить, тоді як у присутності сульфатів хрому, галогенідів і нітрату міді у цих межах концентрація не проходить.

Висновки. Досліджено вплив солей на активність мідного каталізатора. Встановлено, що найефективнішою добавкою є сульфат міді. Обговорюється механізм реакції гідратації аліфатичних нітрилів у присутності промоторів.

1. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с. 2. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия, 1971. – 280 с. 3. Нейпанд О.Я. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 750 с. 4. Михайлишин И.О., Явна И.М., Мокривский Т.М., Толопко Д.К. Гидратация акрилонитрила на медном катализаторе в присутствии добавок солей и кислот // Журн. прикл. химии. – 1983. – № 10. – С. 2292–2295.