

15-дәріс. Тақырыбы: Металл кешенді катализаторлардың қатысуымен олефиндердің тотығуы.

Жоспар:

1. Қанықпаған қосылыстарды эпоксидтеу.
2. Металл кешендерімен катализде олефиндердің тотығуы және тотығу комбинациясы.

Металл кешенді катализаторлардың қатысуымен олефиндердің тотығуы - органикалық химияда маңызды процесс болып табылады. Бұл реакцияларда олефиндер (қос байланысқа ие көмірсутектер) металл кешенді катализаторлардың қатысуымен тотығады. Металл кешендері катализаторлар ретінде көмірсутектердің функционализациясы, яғни жаңа химиялық топтардың қосылуы үшін кеңінен пайдаланылады.

Металл кешендері – бұл металл атомы немесе ионы және оған координацияланған лигандтардан тұратын құрылымдар. Бұл катализаторлар химиялық реакцияларды тездетуге және таңдаулы түрде өткізуге қабілетті. Металл кешендерінде металл орталық атомы реакцияға белсенді түрде қатысады, ал лигандтар оның реакция қабілетін реттейді.

Олефиндердің тотығу реакцияларында жиі қолданылатын металдар: палладий (Pd), платина (Pt), родий (Rh), кобальт (Co), мыс (Cu), темір (Fe).

Бұл металдар молекулалық оттегін немесе басқа тотығушы агенттерді белсенді түрде қосып, олефиндермен реакцияға түседі.

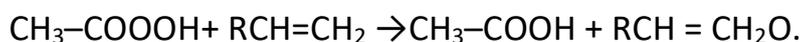
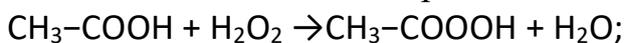
Металл кешенді катализаторлардың қатысуымен олефиндердің тотығуы процестері екі топқа бөлінеді:

1) қанықпаған заттардың α -оксидтерін немесе олардың әрі қарай түрлену өнімдерін алу үшін эпоксидтенуі;

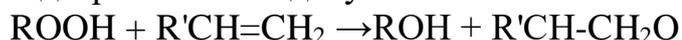
2) карбонилді қосылыстарды, күрделі эфирлерді немесе басқа заттарды алу үшін олефиндердің тотығуы және тотығу байланысы.

Пероксид қышқылдарымен және сутегі асқын тотығымен эпоксидану. Олефиндерді эпоксидациялаудың бірінші жеткілікті таңдамалы және жалпы әдісі олефиндердің пероксид қышқылдарымен, ең алдымен олардың ішіндегі ең қолжетімдісі персірке қышқылымен әрекеттесуіне негізделген әдіс болды. Реакция еріткіште 30...50 °C температурада жүргізіледі.

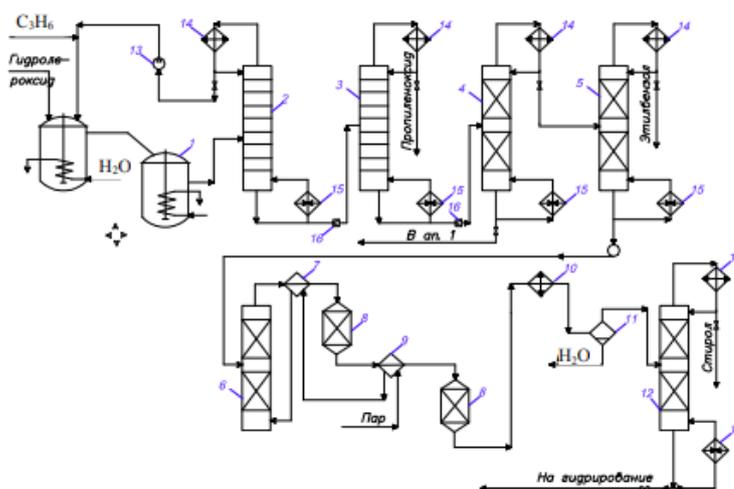
Қос байланыстағы эпоксидтенудің модификацияланған әдісі қышқыл катализінде сірке қышқылы мен сутегі асқын тотығынан реакциялық қоспада тікелей синтезделген персірке қышқылын қолданудан тұрады. α -оксидтер қышқылдардың әсеріне сезімтал болғандықтан, бұл әдіс сулы фазада түзілген пероксид қышқылы органикалық фазаға өтіп, суда ерімейтін қанықпаған органикалық затты эпоксидтенген кезде екі фазалы жүйеде (сулы және органикалық) жүргізгенде ғана жақсы нәтиже береді:



Гидропероксидтермен эпоксидтеу.

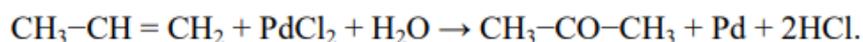
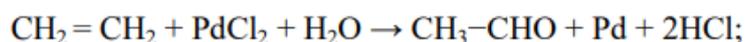


Реакция катализаторлары – молибден, вольфрам, ванадий, титан, ниобий және реакциялық массада еритін басқа өтпелі металдардың тұздары мен әртүрлі кешендері. Реакция жылдамдығы мен селективтілігі металдың табиғатына және оны қолдану формасына өте тәуелді.

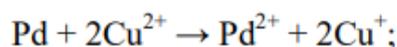


Халькон әдісімен пропилен оксиді мен стиролды алудың технологиялық схемасы: 1 – эпоксидті реактор; 2 – 5, 12 – дистилляциялық колонналар; 6 – буландырғыш; 7, 9 – жылу алмастырғыштар; 8 – сусыздандыру реакторы; 10 – тоңазытқыш; 11 – бөлгіш; 13 – сорғы; 14 – дефлегматор; 15 – қазандық; 16 – дрессель клапаны

Металл кешендері катализдегенде олефиндердің тотығуы және тотығуы. Карбонил қосылыстарының синтезі. Олефиндерден карбонилді қосылыстар алу палладий хлоридінің олефиндермен стехиометриялық реакциясына негізделген, онда PdCl₂ металға дейін тотықсызданады:



Реакциялық массаға олефиндермен бірге оттегі енгізіледі, палладий тотығады, бірақ реакция тым баяу жүреді; егер еритіндіге екі валентті мыс тұзы қосылса, ол палладийді тотықтырады, оны оттегімен оңай тотығатын бір валентті мысқа айналдырады. Басқаша айтқанда, мыс тұздары оттегі тасымалдаушыларға қызмет етеді:



Бұл реакциялардың екеуі де палладий хлориді H₂PdCl₄ түрінде болатын қышқыл ортада тиімді жүреді. Этиленнің сірке альдегидіне дейін тотығу схемасы:

Сонымен, Металл кешенді катализаторлардың қатысуымен олефиндердің тотығуы — органикалық химиядағы маңызды және тиімді процесс. Бұл тотығу реакциялары олефиндер мен қос байланыстарды функционалдаудың түрлі тәсілдерін ұсынады. Тотығу өнімдері, мысалы, эпоксидтер, альдегидтер, кетондар, карбон қышқылдары және гидропероксидтер, көптеген химиялық өндірістерде, соның ішінде полимерлер мен фармацевтикада маңызды роль атқарады. Қорытындылай келе, металл кешенді катализаторлардың қатысуымен олефиндердің тотығуы органикалық синтездің маңызды бөлігі болып табылады, ол жоғары таңдамалылық, тиімділік және экономикалық артықшылықтар ұсынады.