

УДК 544.18:547.793:547.314

ПРЕВРАЩЕНИЯ CO_2 В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ $\text{C}_8\text{F}_{18}-\text{H}_2\text{O}$ И $\text{C}_6\text{F}_6-\text{H}_2\text{O}$

М.В. Вишнецкая^{1*}, М.С. Иванова¹, М.Я. Мельников²

(¹ Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина; ² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики; *e-mail: mvvishnetskaya@mail.ru)

Превращение диоксида углерода в водных эмульсиях перфторанов в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию смеси щавелевой кислоты и минорного набора органических веществ C_4-C_8 . Максимальное поглощение CO_2 происходит в эмульсии с объемным соотношением $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O} = 1:0,42$ при pH 2,4; выход $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ составляет 11 мол.%.

Ключевые слова: молекулярный кислород, активация, CO_2 , щавелевая кислота, перфтороктан, перфторбензол, эмульсия, кислотность.

Каталитическое окисление органических веществ лежит в основе многих процессов основного и тонкого органического синтеза. Актуальная задача, стоящая перед химиками, заключается в создании новых каталитических систем, способных, с одной стороны, обеспечить экологическую безопасность получения кислородсодержащих продуктов, а с другой, соответствовать современным критериям энерго- и ресурсосбережения.

Молекулярный кислород (дикислород, O_2) представляет собой оптимальный естественно возобновляемый и доступный окислительный агент. Часто каталитические реакции окисления с использованием молекулярного кислорода осуществляются на гетерогенных контактах при достаточно высокой температуре. В этом случае либо имеет место диссоциативная адсорбция триплетных молекул дикислорода с образованием монокислородных радикалов, либо достаточно подвижный структурный кислород катализатора участвует в окислении субстрата по циклическому окислительно-восстановительному механизму.

В живой природе можно найти примеры принципиально иного пути активации молекулярного кислорода, лежащие в основе биологических окислительных циклов – процессов дыхания, клеточного метаболизма и других процессов. Этот путь обеспечивают биокатализаторы, принадлежащие к классу оксигеназ, в частности метанмонооксигеназа (ММО), которая активирует молекулы дикислорода, переводя их в активную синглетную форму [1]. Очевидное достоинство таких биокаталитических циклов (помимо использования молекулярного

кислорода как окислительного агента) заключается в том, что они протекают при температуре, близкой к комнатной, и атмосферном давлении. Поэтому понятны многочисленные попытки [2] создания функциональных аналогов биокатализаторов, которые, обладая высокой активностью и селективностью при обычных условиях, были бы лишены некоторых недостатков ферментов.

Как показали исследования последних двух десятилетий, к таким биомиметикам можно отнести фторсодержащие органические соединения, в частности трифторуксусную кислоту, которая широко используется в препаративной органической химии в качестве мягкого окислителя [3].

Хорошо известна способность перфторуглеродов и фторуглеродов растворять значительное количество молекулярного кислорода [4], а также образовывать молекулярные комплексы с дикислородом в случае соединений, содержащих связь фтор–углерод, [5]. Это позволяет предположить, что фторсодержащие соединения могут активировать молекулярный кислород в отношении соединений-восстановителей. Продукты окисления, как правило, имеют более высокую полярность, чем исходные вещества, что обеспечивает их несмешиваемость с перфторуглеродным растворителем, а следовательно, и легкое разделение.

В [6] представлен способ парциального окисления ароматических углеводородов в присутствии фторированных/перфторированных углеводородов, повышающий эффективность и селективность процесса (образование адипиновой кислоты) и облегчающий выделение целевого продукта. В работе [7] была найдена

зависимость выхода SO_3 при окислении SO_2 молекулярным кислородом в перфторуглеродах от строения последних. Показано, что активность в реакции окисления растет при переходе перфторалкана от C_6 к C_{12} и зависит от его строения (в перфтор-2-метилпентане она выше, чем в перфторгексане). Ранее нами было показано [8, 9], что в безводной трифторуксусной кислоте (TFA) и ее растворах при комнатной температуре и атмосферном давлении протекают превращения диоксида углерода с образованием щавелевой кислоты и набора органических веществ C_2 – C_{14} , выход которых составляет ~70 мас.% на поглощенный CO_2 . Теоретическое исследование [10] показало, что в качестве активных интермедиатов реакции окисления различных субстратов молекулярным кислородом в безводной TFA могут выступать гидропероксидные радикалы HO_2^\bullet .

В настоящей работе мы попытались проверить возможность перфторуглеродов активировать молекулярный кислород в реакции превращения CO_2 .

Экспериментальная часть

Реакции превращения CO_2 в перфторанах и двухфазной системе перфторан–вода проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Содержание основного вещества в перфтороктане и перфторбензоле (НПО «ПиМ-Инвест») составляло 99 мас.%. Диоксид углерода получали в аппарате Киппа при взаимодействии разбавленной соляной кислоты с мраморной крошкой. Скорость пропускания CO_2 регулировали с помощью крана тонкой регулировки и измеряли реометром. Выделившийся CO_2 пропускали со скоростью 7 мл/мин через барботёр, содержащий перфтороктан/перфторбензол или их смесь с водой (объемные соотношения $\text{C}_8\text{F}_{18}/\text{C}_6\text{F}_6:\text{H}_2\text{O}$ составляли 1:0; 1:0,42; 1:2,32 и 0:1). Непрореагировавший CO_2 на выходе из системы улавливали с интервалом в 5 мин, используя съёмные ловушки, снабженные раствором NaOH (0,4 М), за pH которого непрерывно следили с помощью стеклянного электрода. По окончании реакции жидкую смесь тщательно взбалтывали, а после разделения отделенные фазы анализировали.

Количество образующихся при взаимодействии CO_2 с раствором NaOH гидрокарбоната и карбоната натрия определяли путем потенциометрического титрования 1 М раствором HCl на приборе «Эксперт-001-3» с помощью pH-электрода («ЭСК-10601/7») и стеклянного

электрода сравнения («ЭВЛ-1М3.1»). Для калибровки pH-электрода использовали стандартные растворы калия тетраоксалата ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$), приготовленные из 0,05 М фиксанала (ГОСТ 8.135-74).

Продукты превращения CO_2 были идентифицированы как щавелевая кислота и смесь минорных кислородсодержащих углеводородов C_4 – C_8 . Количество образовавшейся кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в эмульсии определяли потенциометрическим титрованием водной фазы 1 М раствором NaOH на автоматическом потенциометрическом титраторе «АТП-02» с электродом «ЭСЛ-43-07СР» и стеклянным электродом сравнения «ЭВЛ-1М3.1».

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сухих остатков регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-600» при температуре 300 К; химические сдвиги δ измеряли в м.д. относительно сигналов растворителя (ДМСO- d_6 : δ_{H} 2,50, δ_{C} 39,5 м.д). Спектры MALDI-TOF регистрировали на спектрометре «Bruker Ultraflex»; в качестве матрицы использовали дитранол (1,8-дигидроксидигидроантрацен-9-он).

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости абсорбции диоксида углерода от времени пропускания его потока через 50 мл двухфазной жидкости при объемных соотношениях $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O}$, равных 1:0; 0,7:0,3; 0,3:0,7 и 0:1.

Общее количество абсорбированного диоксида углерода (N_{CO_2}) при разных объемных соотношениях $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O}$, оцененное по полной площади под экспериментальными кривыми (рис. 1), приведено на рис. 2, где показано, что максимальное поглощение CO_2 имеет место при соотношении $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O} = 0,7:0,3$. Все дальнейшие исследования проводили именно при этом соотношении компонентов.

На рис. 3 приведены зависимости количества абсорбированного диоксида углерода эмульсией с объемным соотношением $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O} = 0,7:0,3$ при разных значениях pH. Величину pH варьировали добавлением в систему HCl (0,01 М).

Из полученных данных видно, что зависимость количества абсорбированного CO_2 от величины pH носит экстремальный характер и несмотря на рост pH поглощение CO_2 уменьшается. Так, в слабощелочной среде (pH 6,6) поглощение CO_2 в 4 раз меньше, чем в кислой (pH 2,4). Аналогичный эффект описан [11] при окислении SO_2 растворами трифторуксусной кислоты (TFA).

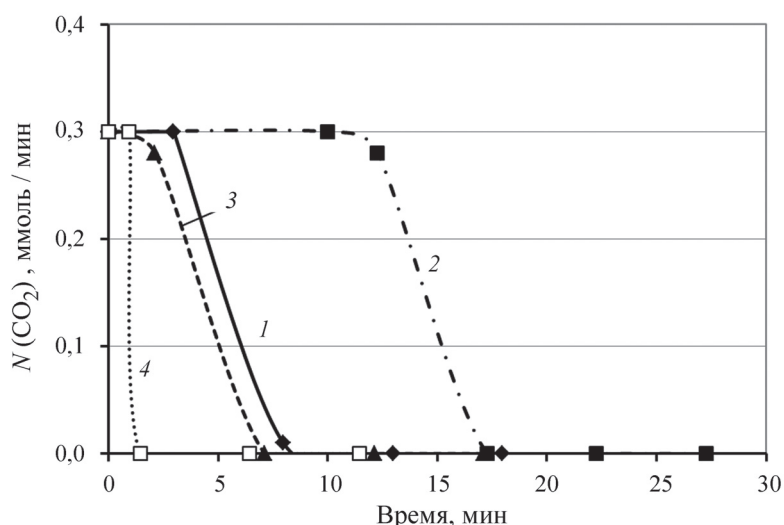


Рис. 1. Зависимость скорости абсорбции CO_2 (скорость потока 7 мл/мин) от времени при объемных соотношениях $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O}$, равных 1:0 (1); 0,7:0,3 (2); 0,3:0,7 (3) и 0:1 (4)

Результаты квантово-химических расчетов [12] молекулярной системы ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+ \dots \text{CO}_2 \dots \text{CF}_3\text{CO}_2^-$), стабилизированной четырьмя молекулами TFA, указывают на возможность безактивационного переноса протона с катиона на молекулу CO_2 , который сопровождается переносом электрона с аниона CF_3COO^- , что приводит в конечном итоге к образованию радикалов CNO_2^\bullet , а затем молекул щавелевой кислоты. Если при значениях pH < 4 преобладает второй фактор, то при значениях pH < 2, скорее всего, начинает сказываться уменьшение растворимости CO_2 в кислых средах.

Отмечено, что при поглощении CO_2 значение pH меняется. Так, если до начала абсорбции величина pH водной части эмульсии равнялась 6,5, то по окончании абсорбции величина pH составила 5,0–4,8 (pH насыщенного раствора диоксида углерода в воде равен 3,9).

В результате реакции с CO_2 растворенный O_2 расходуется, в результате чего система теряет свою активность, но после насыщения реакционной среды кислородом воздуха активность восстанавливается. На рис. 4 приведена зависимость выхода $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от содержания C_8F_{18} в эмульсии при pH 2,4.

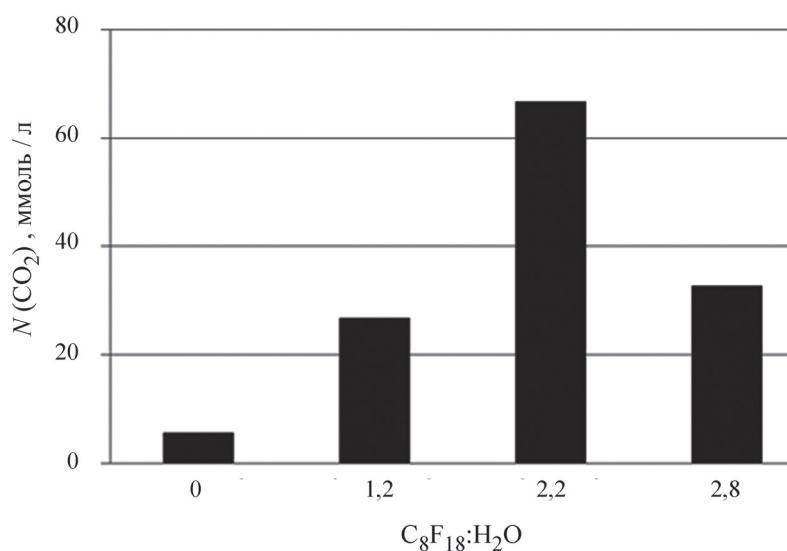


Рис. 2. Зависимость количества абсорбированного CO_2 от объемного соотношения $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O}$

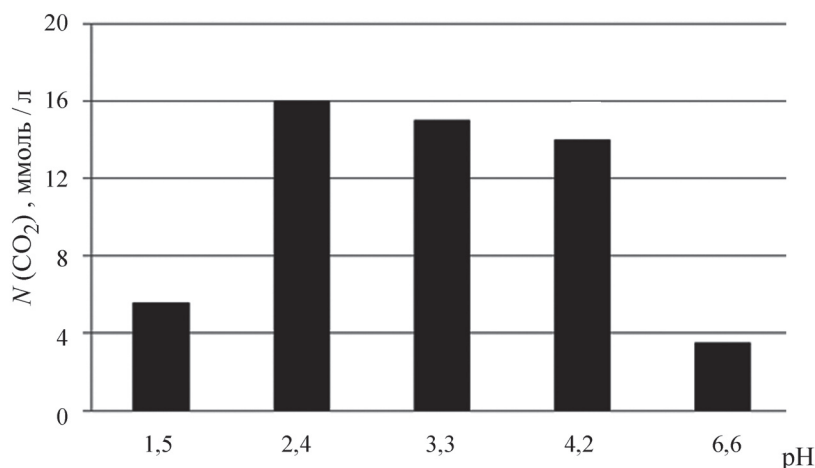


Рис. 3. Зависимость количества абсорбированного CO_2 при разных значениях pH для $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O} = 0,7:0,3$

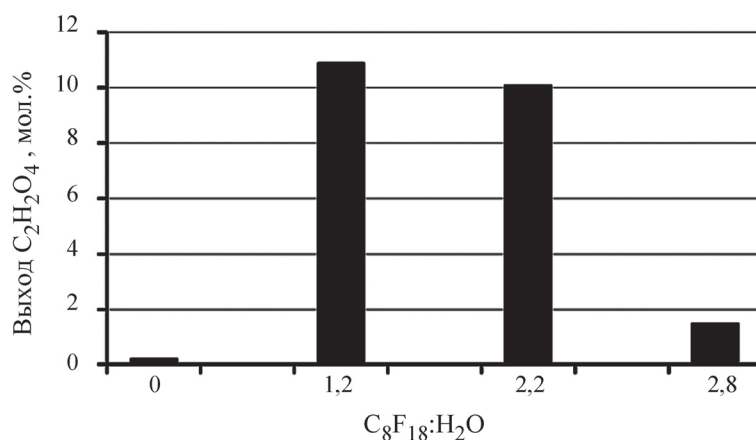


Рис. 4. Зависимость выхода $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от объемного соотношения $\text{C}_8\text{F}_{18}:\text{H}_2\text{O}$ при pH 2,4

В спектре MALDI-TOF для веществ, полученных в растворах TFA после реакции с CO_2 [13], наблюдали сигналы с массой молекулярного катиона 227, 305 и 343, которым могут соответствовать соединения с брутто-формулой $\text{C}_4\text{O}_{11}\text{H}_3$, $\text{C}_8\text{O}_{13}\text{H}$, $\text{C}_8\text{O}_{15}\text{H}_7$ соответственно. Селективность по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ составляла 23%. В эмульсиях после высушивания водной части при 30°C было получено немного твердого вещества белого цвета (~ 1 мас.% от поглощенного CO_2). Таким образом, в эмульсиях селективность по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ близка к 100%. В спектре MALDI-TOF сухого вещества получен сигнал с массой молекулярного катиона 227, которому могут соответствовать соединения с брутто-формулой $\text{C}_4\text{O}_{11}\text{H}_3$.

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости скорости поглощения диоксида углерода от времени его пропускания через

111 мл двухфазной жидкости $\text{C}_6\text{F}_6:\text{H}_2\text{O}$ при pH 1,5 и 2,4 (pH варьировали добавлением 0,01 М HCl) при объемном соотношении $\text{C}_6\text{F}_6:\text{H}_2\text{O} = 0,55:0,45$ (при этом соотношении выход $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в системе с C_8F_{18} максимален).

В таблице приведены сводные данные о взаимодействии CO_2 в двухфазных системах $\text{C}_8\text{F}_{18}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{F}_6-\text{H}_2\text{O}$ при объемном соотношении $\text{C}_x\text{F}_y:\text{H}_2\text{O} = 0,55:0,45$. Из таблицы видно, что с уменьшением величины pH снижается поглощение CO_2 , одновременно с этим увеличивается выход щавелевой кислоты и минорных продуктов превращения. Этот эффект можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, с понижением pH уменьшается растворимость, снижаются концентрации CO_2 и O_2 в системе. Во-вторых, в сильно кислой среде может увеличиваться концентрация пероксидных радика-

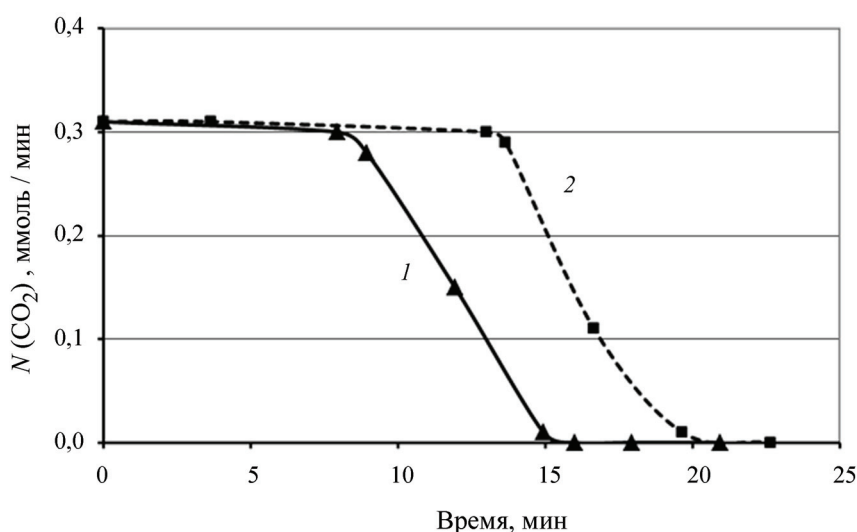


Рис. 5. Зависимость скорости абсорбции CO₂ от времени при объемном соотношении C₆F₆:H₂O = 0,55:0,45 при pH 1,5 (1) и pH 2,4 (2)

Выход продуктов превращения CO₂ в двухфазных системах C₈F₁₈-H₂O и C₆F₆-H₂O (C_xF_y:H₂O = 0,55:0,45)

Среда	pH	Поглощено CO ₂ , ммоль/л	Превращено CO ₂ , ммоль/л	Выход, %*
<i>n</i> -C ₈ F ₁₈	2,4	199	13	7
<i>n</i> -C ₈ F ₁₈	1,5	70	9	13
C ₆ F ₆	2,4	77	8	10
C ₆ F ₆	1,5	61	15	25

*Основной продукт превращения щавелевая кислота (на долю минорных продуктов приходится не более 1%).

лов. Однако почему эти два фактора оказывают разнонаправленное влияние на перфторалкан и перфторбензол, пока неясно.

Мольная доля растворенного O₂ в перфторалканах всего лишь в 2–3 раза выше, чем в углеводородах (0,0034 для *n*-перфторгептана и 0,00194 для *n*-гептана) [4]. С учетом этого можно предположить, что при активации растворенного кислорода в перфторалканах в качестве действу-

ющего начала выступают именно фторсодержащие компоненты.

Таким образом, впервые показано, что превращение диоксида углерода в водных эмульсиях перфторанов приводит к образованию смеси щавелевой кислоты и других кислородсодержащих продуктов более сложного состава, однако механизм этих превращений остается дискуссионным и требует дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальченко В.Ф. // Метанотрофные бактерии. М., 2001.
2. Разумовский С.Д., Ефременко Е.Н., Сенько О.В., Махлис Т.А., Быховский М.Я., Подмастерьев В.В., Варфоломеев С.Д. // Изв. Акад. наук. 2008. Сер. хим. № 8. С. 1603. [Russian Chemical Bulletin. 2008. Vol. 57. N 8. P. 1603].
3. Barthel-Rosa L.P, Gladysz J.A. // Coordination Chemistry Reviews. 1999. Vol. 190–192. P. 587; Wolf E., Koten G., Deelmande B.-J. // Chem. Soc. Rev. 1999. Vol. 28. P. 37.
4. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. // Ионные жидкости в ряду растворителей. М., 2005.
5. Бучаченко А.Л. // Усп. хим. 1985. Т. 54. Вып. 2. С. 195. [Usp. khim. 1985. Vol. 54. N 2. P. 195].
6. Бонне Д., Фаи Э., Симонато Ж.-П. Пат. Способ окисления углеводородов в кислоты / RU № 2274633. 2006.
7. Якимова И.Ю. Низкотемпературная активация молекулярного кислорода в экологически безопасных процессах окисления: дис. ... канд. хим. наук. Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. М., 2007.
8. Вишневецкая М.В., Иванова М.С., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2287 [Russian Journal of Physical Chemistry A. 2011. Vol. 85. N 12. P. 2287].

9. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 990 [Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. Vol. 86. N 5. P. 889].
10. Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14 [Russian Journal of Chem. Phys. B. 2010. Vol. 4. N 5. P. 705].
11. Вишнецкая М.В., Васин А.В., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 2089 [Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. Vol. 84. N 11. P. 1905].
12. Solkan V. // Conf. on Current Trends in Computational Chemistry 2012. p 108. November 9–10. 2012. Jackson. Miss. USA. Book of Abstracts.
13. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарёв О.М., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 653 [Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 87. N 5. P. 742].

Поступила в редакцию 10.04.18

TRANSFORMATION OF CO₂ IN TWO-PHASE SYSTEMS

C₈F₁₈-H₂O AND C₆F₆-H₂O

M.V. Vishnetskaya^{1*}, M.S. Ivanova¹, M.Ya. Mel'nikov²

(¹ Gubkin Russian State University of oil and gas; ² Division of Chemical Kinetics Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University; *e-mail: mvvishnetskaya@mail.ru)

The transformation of carbon dioxide in water emulsions perftorana in the presence of oxygen leads to the formation of a mixture of oxalic acid and a minor set of organic matter of C₄-C₈. The maximum CO₂ uptake occurs in the emulsion with a volume ratio of C₈F₁₈:H₂O = 1:0,42 at a pH of 2.4; the output of H₂C₂O₄ is 11% mol.

Key words: molecular oxygen, activation, CO₂, oxalic acid, perfluorooctane, perfluorobenzene, emulsion, acidity.

Сведения об авторах: Вишнецкая Марина Викторовна – профессор кафедры промышленной экологии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, докт. хим. наук (mvvishnetskaya@mail.ru); Мельников Михаил Яковлевич – профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru); Иванова Мария Сергеевна – ассистент кафедры промышленной экологии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, канд. хим. наук (IMS.06@mail.ru).