

УДК 541.12.03:542.957.1

Применение механохимии в реакциях гидрометаллирования

А. И. ЛУКАШЕВИЧ, В. В. МОЛЧАНОВ, В. В. ГОЙДИН, Р. А. БУЯНОВ, Г. А. ТОЛСТИКОВ

*Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: toshik@yandex.ru*

Аннотация

Разработаны механохимический метод получения активного алюминия и методика получения алюминийорганических производных ненасыщенных углеводородов. Впервые показана возможность проведения гидроалюминирования в условиях механохимической активации. Синтезирован бутиллитий по реакции смеси бутенов с гидридом лития в условиях механохимической активации.

ВВЕДЕНИЕ

Различные алкилметаллы находят применение в качестве компонентов катализаторов полимеризации и реагентов для тонкого органического синтеза. Одним из наиболее приемлемых методов получения таких соединений является взаимодействие металлов с непредельными углеводородами в атмосфере водорода либо гидридов с теми же углеводородами [1, 2]. Такие реакции относятся к гетерофазным и осложнены процессами массопереноса, наличием на металлах ингибирующей оксидной пленки и низкой реакционной способностью металлов [3]. Все эти осложнения легко снимаются применением механохимической активации (МХА) [4].

Задача работы – применение механохимии для получения металлоорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МХА проводили в центробежной планетарной мельнице типа АГО-2 стальными шарами диаметром 5 мм при частоте вращения барабанов 17 с^{-1} . Масса шаров в барабане 0.2 кг.

Твердые продукты анализировали с помощью дифракции рентгеновских лучей. Диф-

рактограммы снимали на дифрактометре типа ДРОН с использованием CuK_α -излучения с графитовым монохроматором на отраженном пучке. Растворы анализировали методом ЯМР на ядрах ^{13}C на спектрометре Bruker СХР-300 и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GC/MS. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности в изотермическом режиме и в режиме программирования температуры с линейным программированием $12 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту. Колонка $1000 \times 2 \text{ мм}$ с фазой ПЭГ20М (0.4 %) на ГТС. Температура колонки $35\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$, температура детектора $240 \text{ }^\circ\text{C}$, расход водорода 50 мл/мин .

Стадия 1. Активация алюминия



В барабан загружались смесь алюминия с никелем или титаном (5–10 и 1 % соответственно) и хлорид натрия. Масса мелющих тел составляла 200 г. Активация, длительность которой варьировалась от 10 до 60 мин, проводилась в центробежной планетарной мельнице. После этого продукт выгружался.

Степень извлечения активированного алюминия из барабана при различных методах экстракции показана в табл. 1.

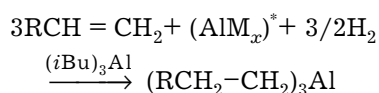
ТАБЛИЦА 1

Степень извлечения активированного алюминия (масса Al – 1 г)

Масса NaCl, г	$t_{\text{акт}}$, мин	Способ извлечения	Извлеченная масса, г	Выход, %
4	15	В мельнице, 0,5 мин в EtOH после активации	0.380	7.6
9	10	В мельнице, 18 мин с NaCl после активации	3.920	39.2
14	10	Активация с NaCl	14.730	98.2

Примечание. $t_{\text{акт}}$ – время активации.

Стадия 2. Гидроалюминирование алкенов



Вариант 1. Проведение реакции в автоклаве. Гидроалюминирование алкенов в реакторе проводилось при давлении 40 атм и температуре 100–110 °С с контролем по давлению в автоклаве. В результате гидроалюминирования гептена-1, стирола и дигидромирцена после окисления и последующего гидролиза алюминийорганических производных были получены гептанол-1 с выходом 30 %, 2-циклогексилэтанол с выходом 21 % и цитронеллол (схема 1) с выходом 65 % соответственно.

Вариант 2. Проведение реакции в условиях МХА. С целью нагревания реакционной смеси в процессе реакции холодная вода, служащая для охлаждения и смазки барабанов планетарной мельницы, была заменена на горячее силиконовое масло, для чего к системе циркуляции воды был присоединен термостат. В модифицированную таким образом планетарную мельницу (рис. 1), содержащую активированный алюминий, приготовленный по описанной выше методике, загружали алкены в растворителе. Реакция проводилась с контролем по давлению после проведения активации.

Начальное давление водорода составляло 100 атм. Механохимическая реакция про-

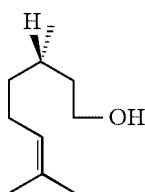
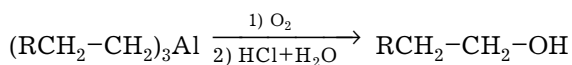


Схема 1.

дилась при температуре 80–94 °С в течение 3 ч. При этом давление упало до 53 атм.

Выход цитронеллола и гептанола-1 после окисления и последующего гидролиза алюминийорганических производных составил 65 и 60 % соответственно. Следует отметить, что механохимические реакции в подобных условиях, по-видимому, проводятся впервые.

Стадия 3. Окисление и гидролиз



Для установления структуры получаемых алюминийорганических соединений их подвергали окислению и гидролизу. Окисление проводилось в колбе с термометром, барботером и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Воздух пропускали с такой скоростью, чтобы температура не превышала 60 °С. Гидролиз был проведен разбавленной соляной кислотой.

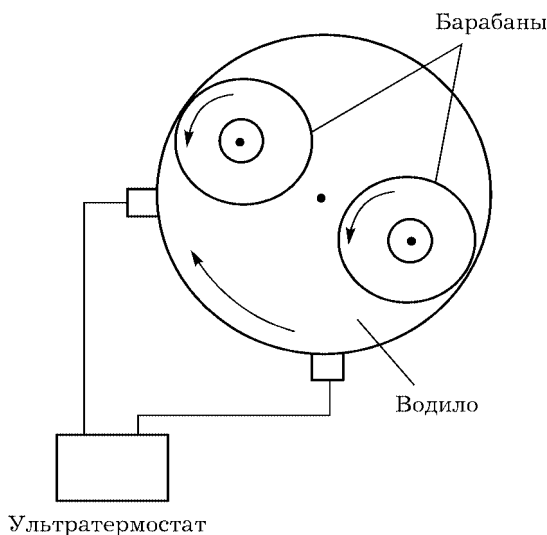


Рис. 1. Схема устройства для гидроалюминирования на основе планетарной мельницы АГО-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработан метод получения активного алюминия путем его механического сплавления с другими металлами, являющийся альтернативой существующим методам, при использовании которых получают пирофорные материалы. Для извлечения продукта к активному порошку добавлялись инертные вещества, в качестве которых использовались спирт и хлорид натрия.

Предложенный метод отделения путем повторной обработки образца в мельнице в присутствии этилового спирта, как оказалось, неэффективен ввиду чрезвычайно малого количества продукта, отделяемого с помощью такой процедуры. Несколько лучшие результаты получены при использовании в качестве отделяющего агента хлорида натрия, выбор которого был обусловлен его химической инертностью.

В третьем варианте хлорид натрия был добавлен к смеси металлов до проведения МХА, и последующий рентгеноструктурный анализ показал, что это не повлияло на образование твердых растворов алюминия с другими металлами. Как следует из табл. 1, после МХА, проведенной таким способом, удалось извлечь практически весь продукт, поэтому в дальнейшем при наработке активированного алюминия применялся именно этот метод.

Отработана лабораторная методика проведения реакции гидроалюминирования гептена-1 и дигидромирцена, показана возможность эффективного применения механических сплавов алюминия в этой реакции.

При активации алюминия для повышения его реакционной способности использовалось допирование никелем и титаном – катализаторами реакции алюминия с водородом. Можно предположить, что в атмосфере водорода протекают процессы образования фазы гидрида алюминия на поверхности металла, происходящие при участии никеля и титана. Эти металлы способны диссоциативно адсорбировать атомарный водород, что приводит к понижению энергетического барьера реакции образования связи Al–H, необходимой для гидроалюминирования.

Впервые показана возможность проведения реакции гидроалюминирования непредельных углеводородов с концевой двойной

ТАБЛИЦА 2

Структура исходных и конечных продуктов взаимодействия смесей бутенов с гидридом лития

Время МХА, мин	C ₄ H ₁₀ , %	C ₄ H ₈ -1, %	цис- и транс- C ₄ H ₈ -2, %
0	11.7	19.6	68.7
15	47.0	32.0	20.9
30	52.6	29.1	18.3

связью в условиях МХА, т. е. непосредственно в барабанах планетарных мельниц.

Отработана методика окисления и последующего гидролиза алюмопроизводного дигидромирцена до цитронеллола и алюмопроизводного гептена-1 до гептанола-1.

Результаты работы могут быть положены в основу промышленной технологии получения цитронеллола из компонентов скипидаров.

Синтезирован бутиллитий при взаимодействии смеси бутенов с гидридом лития в условиях МХА. Структура исходных и конечных продуктов этой реакции показана в табл. 2.

Полученные данные говорят о том, что в условиях МХА произошло гидроалюминирование, производные бутиллития гидролизировались из-за следов воды в реагентах, так как специальные меры по очистке не проводились. В настоящее время мы изучаем эту реакцию, чтобы получить более строгие доказательства образования бутиллития и проверить возможность использования гидрида лития для получения литийорганических соединений с использованием МХА.

Эти методы могут использоваться для получения металлоорганических соединений и найти промышленное применение.

Работа поддержана РФФИ (грант № 00–15–97440) в рамках интеграционного проекта СО РАН № 14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. А. Толстикова, В. П. Юрьев, Алюминийорганический синтез, Наука, Москва, 1979, с. 5.
- 2 А. В. Кучин, Г. А. Толстикова, Препаративный алюминийорганический синтез, Сыктывкар, 1997, с. 41–45.
- 3 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986, с. 55–56, 190–191.
- 4 А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик, Методы элементорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, Наука, Москва, 1964, с. 318–319.