

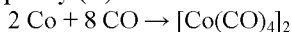
8. Гідроформілювання олефінів на основі оксиду вуглецю

Ірина Андрощук, Веніамін Фоменко

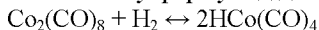
Національний університет харчових технологій

Вступ. Історія оксосинтезу нараховує більше сторіччя і дослідження в цій царині не припиняються. За цей період опубліковані тисячі робіт, отримані сотні патентів, створені сотні різних пристроїв та розроблені десятки технологій, які виробляють десятки мільйонів тонн важливої технологічної продукції. Гідроформілювання – один з найважливіших промислових процесів за участі гомогенних каталітичних систем.

«Класичний» оксосинтез відбувається в рідкій фазі під час обробки олефіна синтез-газом (суміш CO_2 та H_2). В якості каталізаторів з самого початку використовується карбоніл кобальту, який отримують з металічного кобальту та його солей при обробці їх оксидом карбону (II):



Далі цей карбоніл переводять в активну форму під дією водню:



Крім кобальта також активність проявляють досить дорогі карбоніли Rh і Ru і менш активні Fe, Cr, Mo, Ni.

Легкість гідроформілювання залежить не тільки від природи каталізатора, але й від структури олефіна. Найвність замісників біля подвійного зв'язку олефіна, які еcranують цей зв'язок, призводять до суттєвого зменшення швидкості реакції.

Важливе значення має і проблема селективності: тобто приєднання CO згідно або всупереч правилу Марковнікова, що призводить до утворення або лінійного альдегіда, або розгалуженої структури. Не менш важливо для розробки схеми синтезу знання механізму реакції гідроформілювання. Нажаль цей механізм встановлений тільки в загальних рисах.

Реакція гідроформілювання використовується для отримання найрізноманітніших продуктів. Наприклад в синтезі ултропеллана – природнього ненасиченого альдегіду (2,5-диметилдеканаль-10), який надає аромат багатьом ефірним оліям (зокрема евкаліптовій) і використовується в парфумерії. Також гідроформілювання є ключовою стадією в синтезі вітаміну А.

Також дуже великий мономер синтезу каучука – бутадієн продукується під час дегідратації бутандіола, отриманого гідроформілюванням алілового спирту. В сучасній технології оксосинтезу є єдиним способом отримання вищих спиртів C_6 - C_{18} , які є основою виробництва пластифікаторів, засобів захисту рослин та присадок.

До появи способу гідроформілювання названі спирти (особливо C_{10} - C_{18}) отримували з рослинної або тваринної сировини. Зараз оксосинтез практично витіснив синтез цих спиртів із природної сировини.

Нажалі недоліком цього синтезу є невелика селективність, що ставить на порядок денний створення селективних і економічно вигідних каталізаторів.

Висновки. Процес гідрокислювання олефінів, який є дуже важливим процесом сучасної хімічної промисловості, незважаючи на його високу розвиненість та вивченість, потребує для свого вдосконалення розширене вивчення механізмів реакції з метою підбору ефективних каталізаторів, підвищення виходу продукції та її селективності.

Література:

1. Эйдус Я.Т. Синтез органических соединений на основе окиси углерода. – М.: Наука, 2004.
2. Ганкин В.Ю., Гуревич Г.С. Технология оксосинтеза. – Л.: Химия, 1981.