

7. Кучук А.В., Грушова Е.И. Физико-химическое исследование бинарных жидких систем гликоль – этанол // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 1999. №3. С.42-45.
8. Corradini F., Franchini G.C., Marchetti A., Tagliazucchi M., Tassi L. // Bull. Chem. Soc. Ipn. 1995. V. 68. P. 1867.

УДК 66.081:546.881

Н. А. Коваленко, ст. преп.,
канд. хим. наук;
Е. В. Радион, канд. хим. наук;
А. А. Шункевич, вед. науч.
сотр. ИФОХ НАН РБ;
Ю. Г. Егiazаров, зав. лабора-
торией ИФОХ НАН РБ

СОРБЦИЯ ВАНАДИЛ-ИОНОВ ВОЛОКНИСТЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ФИБАН К-1

V-containing resins have been prepared by ion exchange introducing of VO^{2+} -ions into fibrous sulfocationic exchange resins. It has been established that the metal content in polymeric matrix is the function of concentration and pH value of $VOSO_4$ solution, as well as exchange resin functional groups concentration. The supported V proved to be catalytically active for cyclohexene epoxidation by tert-butylhydroperoxide.

Известно [1], что комплексные соединения ванадия(IV) являются активными катализаторами гидропероксидного эпоксирирования различных органических соединений – алкенов, сульфидов, сульфоксидов, аллиловых спиртов, аминов. Особое внимание в качестве катализаторов эпоксирирования привлекают комплексы ванадия, закрепленные на ионитах [2]. Основное преимущество ионитных катализаторов заключается в их способности катализировать реакции по гомогенному механизму при сохранении технологических преимуществ традиционных гетерогенных катализаторов.

Изучению условий синтеза и каталитических свойств комплексов ванадия, закрепленных на ионитах гранульного типа, посвящены работы [2-5].

Высокую активность в эпоксирировании аллиловых спиртов проявили ванадиевые комплексы, связанные с полимерной матрицей через иминдиуксусные и диэтилентриаминовые группы [3]. Синтези-

рованные катализаторы проявили не только более высокую активность (конверсия 90-100%), но и селективность (90-98%) по сравнению с их гомогенными аналогами.

Авторы [4,5] исследовали каталитическую активность ванадия, закрепленного на гранульном сульфокатионите, в эпоксицировании циклических и ациклических олефинов трет-бутилгидропероксидом. Установлено, что полученные катализаторы заметно превосходят по активности и селективности известный гомогенный комплекс $\text{VO}(\text{acac})_2$.

Важным преимуществом металл-ионитных катализаторов является возможность их многократного использования. В [3-5] показано, что комплексы ванадия, закрепленные на ионитных матрицах, сохраняют эпоксицирующую активность в течение 3-5 циклов.

Имеющиеся в литературе работы касаются ванадиевых комплексов, закрепленных на ионитных носителях гранульного типа. Применение же ионитов в форме волокон позволяет практически снять диффузионные затруднения и улучшить кинетические параметры процессов.

Цель настоящей работы - изучение особенностей сорбции VO^{2+} -ионов волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 и получение ванадий-ионитных катализаторов для эпоксицирования циклогексена трет-бутилгидропероксидом.

В данной работе объектами исследования служили образцы волокнистых сульфокатионитов ФИБАН К-1, полученные путем радиационной прививки к полипропиленовому штапельному волокну сополимера стирола (98%) и дивинилбензола (2%) с последующим сульфированием концентрированной серной кислотой [6]. Были приготовлены образцы с различной статической обменной емкостью (СОЕ) - 0,57; 1,3; 2,57 и 3,7 ммоль экв/г. Перед использованием образцы кондиционировали последовательной обработкой 0,5 М раствором NaOH, дистиллированной водой, 0,5 М раствором HCl и снова дистиллированной водой. Окончательную отмывку водой вели до отсутствия в промывной жидкости анионов Cl^- , после чего волокно сушили на воздухе в течение 6-8 ч при комнатной температуре.

Ванадий вводили в катионит ионным обменом в статических условиях при периодическом перемешивании, используя раствор сульфата ванадила с $[\text{V}] = 0,1-3,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Отношение объема пропитывающего раствора к массе волокна составляло 100 мл/г. Содержание ванадия в растворе до и после сорбции, а также в фазе катионита определяли перманганатометрически. Изучение влияния pH пропиты-

вающего раствора на величину сорбции катионитом проводили в интервале pH 1,0-4,0. Кислотность растворов поддерживали с помощью концентрированных растворов H_2SO_4 и KOH . Ионная сила поддерживалась постоянной и составляла 0,5 моль/л (K_2SO_4).

Изучение скорости ионного обмена ионов VO^{2+} из раствора сульфата ванадила показало, что равновесие в распределении металла между волокном и раствором наступает достаточно быстро – через 20-30 мин. Дальнейшее выдерживание волокнистого ионита в растворе $VOSO_4$ (до 24 ч.) не приводит к повышению степени ионного обмена.

Анализ зависимости сорбции от концентрации пропитывающего раствора (рис. 1) показывает, что с повышением концентрации ванадия от 0,1 до $2,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл содержание металла в катионите растет. Дальнейшее повышение концентрации раствора не сопровождается увеличением степени извлечения ванадия.

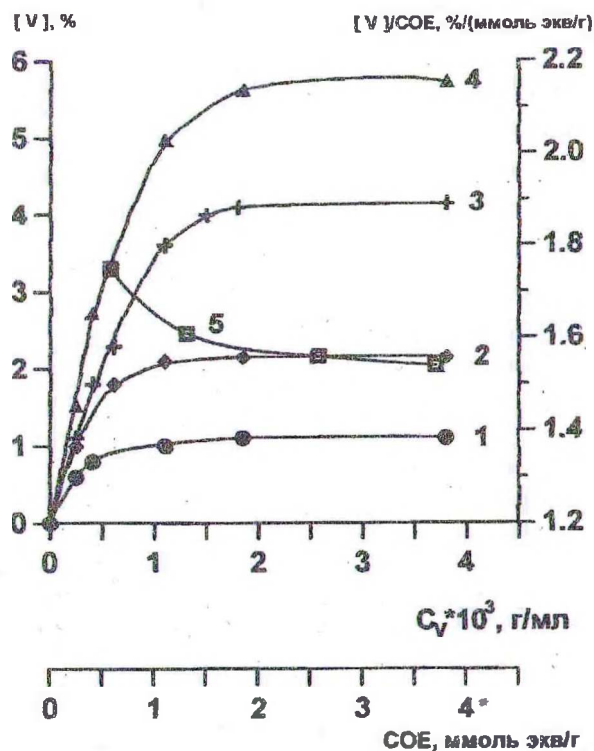


Рис. 1. Зависимость содержания V в катионите от концентрации раствора $VOSO_4$

Сорбционные свойства К-1 зависят от СОЕ волокна. С повышением количества ионогенных групп в катионите содержание ванадия в фазе ионита увеличивается (кр.1-4). Однако содержание металла, отнесенное к 1 ммоль экв ионита, падает с ростом СОЕ (кр.5), что свидетельствует о снижении диффузии VO^{2+} -ионов к функциональным группам носителя при повышении концентрации последних.

Содержание ванадия в катионите зависит также от pH раствора $VOSO_4$. Поскольку при pH 4,0-4,1 начинает осаждаться гидроксид ванадила, все исследования проводили в кислой среде (при pH 1,0-4,0). Данные, представленные на рис.2, свидетельствуют о некотором повышении содержания ванадия в матрице ионита с ростом pH исходного раствора до 2,0. В интервале pH 2,0-2,5 наблюдается заметное снижение количества сорбированного ванадия. При дальнейшем уменьшении кислотности раствора до pH 3,0 содержание ванадия в фазе катионита растет, а затем остается практически постоянным в интервале значений pH 3,0-4,0.

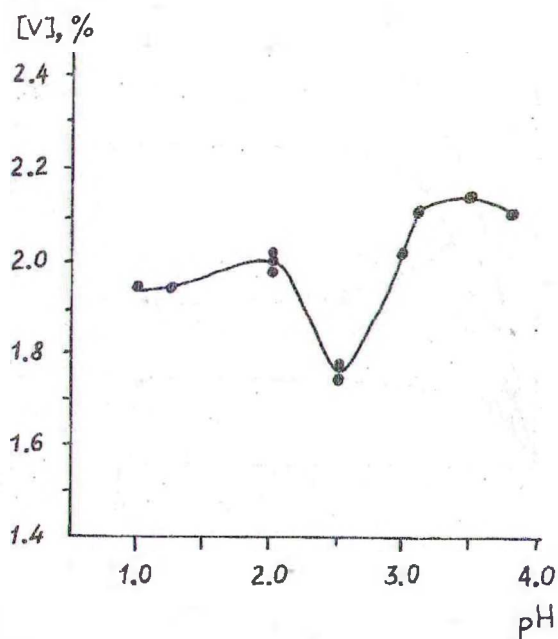


Рис.2. Зависимость содержания V в катионите от pH раствора $VOSO_4$

Рассматривая сорбцию ионов каким-либо сорбентом, следует учитывать действие многих факторов: состояние ионов в растворе до контакта с сорбентом, ионообменные свойства сорбента, сорбционное поведение ионов металлов. Известно, что ванадий(IV) в водных растворах находится в основном в виде ванадил-иона VO^{2+} ,

который в кислых растворах вполне устойчив и количественно сорбируется катионитами как из хлоридных, так и сульфатных растворов [7]. Гидролиз иона ванадила сопровождается образованием гидроксокомплексов $\text{VO}(\text{OH})^+$, $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{VO}(\text{OH})_2$, которые, наряду с ионами ванадила, существуют в водных растворах в широком интервале кислотности [8].

Для получения данных о состоянии ванадия(IV) в растворе при указанных выше условиях проведения эксперимента были получены спектры поглощения сульфатных растворов ванадила (спектрофотометр СФ-46). Полосы поглощения с максимумами при 620 и 750 нм, относящиеся к акваионам $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ [9], проявляются в спектрах растворов с рН 0,85-3,07. С дальнейшим увеличением рН до значений 3,44-3,95 они исчезают, но появляются новые максимумы в более коротковолновой области – 370 и 410 (плечо) нм, что свидетельствует об образовании новых поглощающих частиц. Сильная зависимость спектров от рН (рис.3, 4) указывает на наличие равновесий с участием протонов [9].

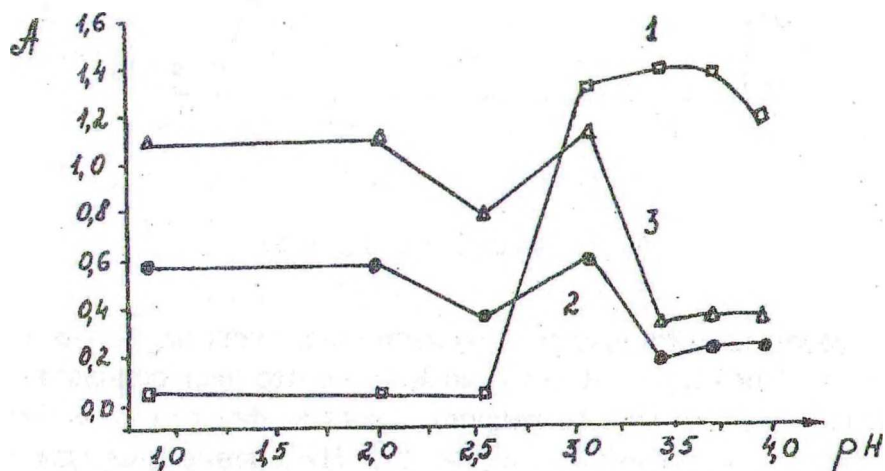


Рис.3. Зависимость поглощения растворов сульфата ванадила от рН при λ_{max} 370 (1), 620 (2) и 750 (3) нм

Следовательно, изменение спектров связано с гидролизом ионов ванадила и образованием гидроксоформ. Зависимость поглощения от рН в области длин волн, соответствующих указанным максимумам (рис.3), и изменение λ_{max} при уменьшении кислотности растворов (рис.4) позволяют установить интервалы рН доминирования различных форм ионов ванадия(IV) и высказать предположения об их приро-

де. В интервалах рН 0,85-2,02 и 3,70-3,95 интенсивность поглощения (рис.3, кр.2, 3) и положение максимума (рис.4) не зависят от рН, что свидетельствует о существовании определенных форм ванадия. Судя по данным [8], этими формами являются VO^{2+} и $\text{VO}(\text{OH})_2$ соответственно. При рН 2,55 поглощение при тех же длинах волн значительно снижается, происходит батохромный сдвиг максимума поглощения, что указывает на уменьшение концентрации VO^{2+} и протекание процесса комплексообразования, вероятнее всего, по реакции [8]

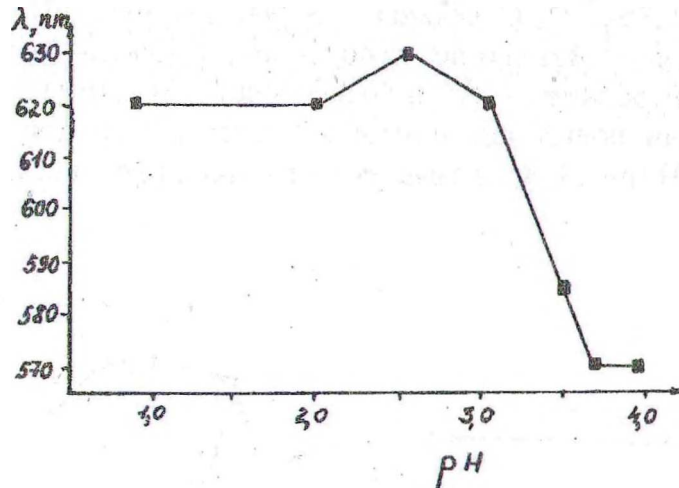
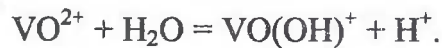


Рис.4. Зависимость λ_{max} от рН

Образование моногидроксикомплексов никак не сказывается на поглощении при $\lambda_{\text{max}} = 370$ нм (рис.3, кр.1), что дает основание отнести этот максимум к другим гидролизованым формам ионов ванадила, которые доминируют при рН $> 3,07$. Изменение природы поглощающих частиц в этом интервале значений рН подтверждается и значительным гипсохромным сдвигом λ_{max} (рис.4).

С учетом полученных данных по состоянию ванадия(IV) в растворе можно объяснить уменьшение сорбции при рН 2,0-2,5 тем, что образуется форма $\text{VO}(\text{OH})^+$, имеющая меньший заряд, чем VO^{2+} и $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$, а следовательно, она меньше сорбируется ионитом.

Активность V-содержащих волокнистых сульфокатионитов была изучена в реакции эпоксициклирования циклогексена трет-бутилгидропероксидом. Синтезированные катализаторы обладают

достаточно высокой активностью и селективностью. Выход оксида циклогексена при температуре 80°C составляет 60-65%. В аналогичных условиях выход оксида циклогексена в присутствии наиболее активного гомогенного катализатора $\text{VO}(\text{асас})_2$ составляет всего 10-12% [3].

Таким образом, на основе волокнистых сульфокатионитов можно синтезировать эффективные ванадиевые катализаторы эпоксиديрования циклогексена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirao T. Vanadium in modern organic synthesis // Chem.Rev. - 1997. V.97. N 8. - P.2707-2724.
2. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. - М.: Химия, 1987.
3. Yokoyama T., Nishizawa M. Catalytic epoxidation of olefins with t-butyl hydroperoxide in the presence of polymer-supported vanadium and molybdenum complexes // Bull.Chem.Soc.Jpn. - 1985. V.58. - P.3271-3276.
4. Linden G.L., Farona M.F. A resin-bound vanadyl catalyst for the epoxidation of olefins // Inorg.Chem. - 1977. V.16. - P.3170-3179.
5. Linden G.L., Farona M.F. Polymer-anchored vanadyl catalysts for the epoxidation of cyclohexene // J.Catal. - 1977. V.48. - P.284-289.
6. Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. Волокнистые сульфокатиониты на основе полипропилена // ЖПХ. - 1984. № 9. - С. 2030-2034.
7. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука, 1981.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская В.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. - М.: Атомиздат, 1979.
9. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч.1. - М.: Мир, 1987.