

УДК 542.943.7;547.21;546.712

P. Z. САФАРОВ, Б. С. СЕЛЕНОВА, А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА

## ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ РЯДА C<sub>6</sub>–C<sub>11</sub> ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn

Синтезированы ферроцианидные комплексы марганца (II), закрепленные на поверхности алюмосиликата марки Siral-40, модифицированной полимерами. Полученные комплексы проявляют катализическую активность при окислении циклогексана и линейных алканов ряда C<sub>6</sub>–C<sub>11</sub> пероксидом водорода в мягких условиях. Показано влияние природы полимерного лиганда и субстрата (длины цепи неразветвленных алканов) на выход продуктов реакции.

Углеводороды нефти и природных газов являются доступным сырьем для химической промышленности. Процессы селективного превращения предельных углеводородов, особенно окислительные, занимают важное место в нефтехимическом синтезе, поскольку получаемые в результате спирты, кетоны, альдегиды и кислоты – не только ценные продукты химической индустрии, но и важные интермедиаты для производства широкого спектра органических веществ [1].

Оксигенирование алканов молекулярным кислородом и различными донорами атома кислорода (пероксид водорода, алкил гидропероксиды, пероксикислоты) является также основной составной частью сложных ферментативных превращений в живой природе. Этот процесс позволяет в одну стадию вводить кислород практически в любое соединение и целенаправленно получать вещества однородного функционального состава, предотвращать их дальнейшее деструктивное разложение [2]. Так как в этих процессах используются недорогие неядовитые окислители, а во многих случаях также экологически безвредные растворители (например, вода), они безопасны для окружающей среды [3].

Значительный интерес представляет разработка новых высокоэффективных и селективных катализаторов для окисления в мягких условиях таких относительно стабильных субстратов, как *n*-алканы.

Нами синтезированы полимерсодержащие ферроцианидные гетерогенизированные катализаторы, закрепленные на алюмосиликате, которые проявляют активность в процессах окисления углеводородов в мягких условиях. Исследовано влияние природы полимерного лиганда и окисляемого субстрата на катализические свойства образуемой системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. *Приготовление катализаторов.* Катализаторы готовили соответственно разработанной ранее методике [4,5]. В качестве исходных компонентов использовали соли Mn(II) и Fe(II) ( $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) и водорастворимые полимеры с азотсодержащими (полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)) и кислородсодержащими функциональными группами (полиэтиленгликоль (ПЭГ1000), поливинилпирролидон (ПВПД)).

Полученные полимер-металлические комплексы закрепляли на алюмосиликате марки Siral-40 (Germany) с содержанием 40%  $SiO_2$ . Для проведения реакций окисления в качестве субстратов использовали циклогексан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан, ундекан марки «ч.д.а.» и «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра.

2. *Методика эксперимента.* Реакцию окисления проводили в стеклянном термостатированном реакторе при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, в атмосфере воздуха при  $T=40$  °C. Растворитель – ацетонитрил ( $CH_3CN$ ), окислитель – пероксид водорода ( $H_2O_2$ ). В сосуд помещали 1,2 мл ацетонитрила, 0,3 мл субстрата. Навеска катализатора 0,03 г. Пероксид водорода вводили в реакционную смесь единовременно в виде 30%-ного водного раствора (0,9 мл). Время реакции 4 ч, в случае линейных алканов реакцию проводили в течение 6 ч.

Продукты реакции окисления анализировали методом ГЖХ на стальной хроматографической колонке, заполненной 15% Карбовакс-20M на Хроматон N-AW-DMCS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что нанесенный на алюмосиликат железо-марганцевый катализатор  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot PDMDAAX/Siral-40$  [4] проявляет катализическую активность в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Для выяснения природы полимерного лиганда на свойства катализической системы были приготовлены аналогичные катализаторы, модифицированные другими водорастворимыми полимерами: ПГМГ, ПЭГ1000, ПВПД. В результате экспериментов была выявлена их значительная активность в реакции оксигенирования циклогексана (рис. 1). Во

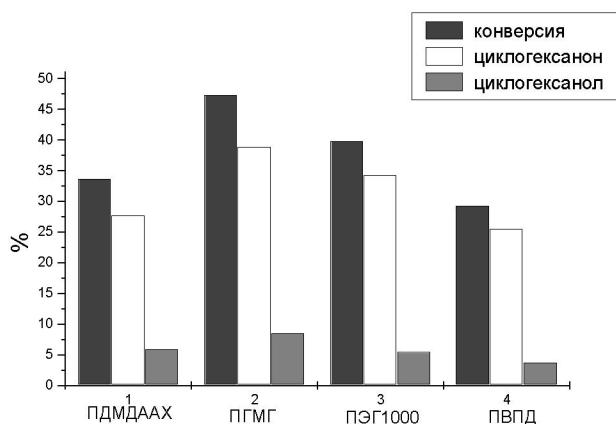


Рис. 1. Окисление циклогексана на катализаторах с различными полимерными лигандами ( $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%),  $m_{\text{кат}} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN = 1,2$  мл,  $T=40$  °C,  $P = 1$  атм)

всех случаях процесс протекает с образованием преимущественно циклогексанона. Максимальная конверсия субстрата (33,6%) достигается на катализаторе, модифицированном ПГМГ.

Для выявления возможности использования разработанных катализаторов для оксифункционализации значительно менее реакционноспособных *n*-алканов [6] проводили окисление *n*-октана в тех же условиях (рис. 2). Катализаторы, модифицированные азотсодержащими полимерами, оказались активными в данной реакции. Продуктами реакции являются преимущественно спирты и незначительное количество кетонов. Образование карбоновых кислот и других побочных соединений не наблюдалось. Как показали результаты исследования, *n*-октан обладает значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. Следует отметить, что в ходе данной реакции селективно образуются вторичные спирты, что согласуется с данными литературы [1]. Известно [6–8], что

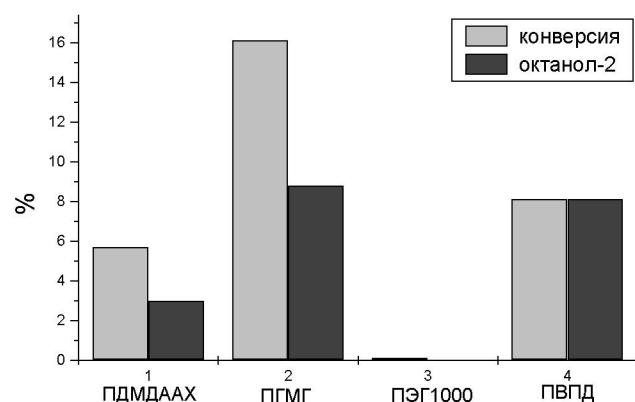


Рис. 2. Окисление *n*-октана на катализаторах с различными полимерными лигандами ( $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%),  $m_{\text{кат}} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN = 1,2$  мл,  $T=40$  °C,  $P = 1$  атм)

образование оксигенированных продуктов легче осуществляется на вторичных атомах углерода в сравнении с третичными (терминальными). Максимальная активность в этом процессе, как и при окислении циклогексана, достигалась на катализаторе  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot PGMG/Siral-40$ , конверсия *n*-октана составляет 16%, а селективность по октанолу-2 – 54,6%. Однако наиболее селективным является марганец-железный катализатор, модифицированный поливинилпирролидоном, на котором селективность по октанолу-2 составляет почти 100% при конверсии субстрата 8,1%.

В целях изучения влияния природы субстрата (в частности, длины углеводородной цепи) на активность исследуемых катализаторов было проведено окисление  $C_6 - C_{11}$  *n*-алканов. Для данного процесса использовались катализаторы, модифицированные ПГМГ и ПВПД, в которых связь  $Me \cdot P$  ( $P$  – полимер) реализуется соответственно через азотную и кислородную функции. ПГМГ-модифицированный катализатор, как видно из рис. 3, характеризуется более высокими конверсиями субстратов в отличие от ПВПД-содержащей системы. Ранее было показано, что катализаторы, в которых связь  $Me \cdot P$  осуществляется через азотные группы, проявляют большую активность и стабильность [5].

Выявлено, что с ростом длины цепи углеводорода от гексана до nonана конверсия возрастает, а затем несколько снижается при окислении *n*-декана и резко падает (почти до нуля) в случае ундекана. Данний эффект может объясняться тем, что при увеличении длины цепи связь  $C-H$  в концевых положениях *n*-алканов несколько ослабевает [1], что приводит к снижению значения энергии отрыва протона водорода от алкана и соответственно к возра-

**Окисление алканов на  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot \text{ПГМГ/Siral-40}$  ( $m_{\text{кат}} = 0,03$  г; субстрат 0,3 мл;  $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%);  $CH_3CN = 1,2$  мл;  $T = 40^\circ C$ ;  $P = 1$  атм, время реакции для циклогексана 4 ч, для *n*-алканов 6 ч)**

Субстрат	Продукты реакции	Выход, %	Конверсия, %	Селективность, %
Циклогексан	Циклогексанон Циклогексанол	38,8 8,5	47,3 2,1	$S_{\text{ЦГ-он}} = 82,0$ $S_{\text{Ц6-ол-1}} = 99,9$
<i>n</i> -Гексан	Гексанол-1	2,1	2,1	
<i>n</i> -Гептан	Кетон	1,2		
<i>n</i> -Октан	$\Sigma$ спирты $\Sigma$ кетоны (из них октанон-2) Спирты (из них октанол-2)	8,9 6,6 4,0 9,5 8,8	10,1 16,1	$S_{\Sigma\text{спирт}} = 88,1$ $S_{\Sigma\text{кетон}} = 59,0$ $S_{\text{C8-ол-2}} = 54,6$
<i>n</i> -Нонан	$\Sigma$ кетоны	25,8	31,5	$S_{\Sigma\text{кетон}} = 82,0$
<i>n</i> -Декан	$\Sigma$ спирты	5,7	28,0	$S_{\Sigma\text{кетон}} = 99,9$
Ундекан	$\Sigma$ кетоны	28,0	-	$S_{\Sigma\text{кетон}} = 99,9$
	Сл.	Сл.	-	

станию выхода кислородсодержащих соединений в гомологическом ряду  $C_6 - C_9$  – *n*-алканов. При окислении декана и ундекана, вероятно, начинает оказывать влияние стерический фактор.

С точки зрения ферментативного катализа полученная зависимость также может быть объяснена возможным наличием некоторых структурных особенностей в катализаторе, например «гидрофобного кармана», роль которого в исследуемых системах, по-видимому, выполняет полимерная цепь. Так, если активность фермента ограничивается не

мер «кармана» (ундекан), будет проникать в активную зону со значительным затруднением, что также снижает эффективность процесса [9]. С данной точки зрения для исследуемых катализаторов, по свойствам отдаленно напоминающих ферменты, оптимальным структурным соответствием характеризуется *n*-нонан.

По полученным данным установлено, что максимальная эффективность достигается на катализаторе  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot \text{ПГМГ/Siral-40}$ . Окисление циклогексана, гексана, гептана и октана протекает с преимущественным образованием спиртов, при увеличении длины цепи *n*-алкана селективность по спирту снижается (см. таблицу).

Таким образом, синтезированные полимерсодержащие катализаторы проявляют активность в реакциях окисления относительно инертных линейных  $C_6 - C_{11}$  углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях, близких к природным ферментным системам ( $40^\circ C$ , атмосферное давление). Оптимальным катализатором является нанесенный на Siral-40 полимер-ферроцианидный комплекс, который включает в свою структуру азотсодержащее полигидроксаметиленгуанидин. На основании опытов по определению влияния длины цепи линейного углеводорода можно заключить, что данный катализатор проявляет некоторую структурную селективность, подобную ферментативным системам.

#### ЛИТЕРАТУРА

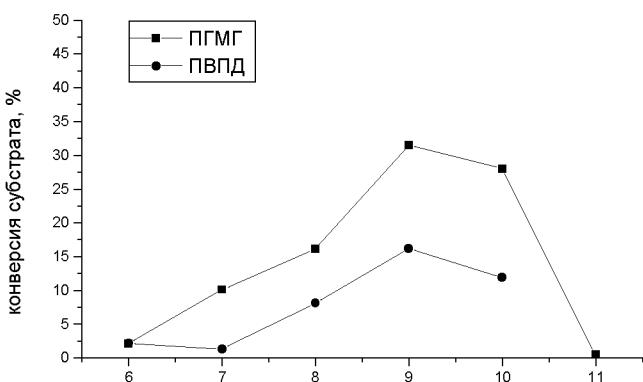


Рис. 3. Зависимость конверсии от длины цепи углеводорода ( $C_6 - C_{11}$ ) ( $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%),  $m_{\text{кат}} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN = 1,2$  мл,  $T = 40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм)

природой его активных участков, а их структурой, то субстрат с меньшими размерами по сравнению с диаметром «кармана» (в нашем случае – гексан, гептан) будет значительно легче выходить из активной зоны в «объем», время контакта в связи с этим снижается, кATALитическая реакция в таком случае протекает с низкой эффективностью. Наоборот, субстрат с размерами молекул, превышающими раз-

1. Веденников А.Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // Соросовский образовательный журнал. 1998. №8. С. 42-49.

2. Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, №1. С. 67-114.

3. Shul'pin G.B. Metal-catalysed Hydrocarbon oxidations // C.R. Chimie. 2003. V. 6. P. 163-178.
4. Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №3. С. 3-10.
5. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.
6. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ерикова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи С–С в алканах, окисление молекулярного азота // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, №1. С. 45-66.
7. Cook B.R., Reinert T.J., Suslick K.S. Shape Selective Alkane Hydroxylation by Metalloporphyrin Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7281-7286.
8. Battioni P., Renaud J.P., Bartoli J.F., Reina-Artiles M., Fort M., Mansuy D. Monooxygenase-like Oxidation of Hydrocarbons by  $H_2O_2$  Catalyzed by Manganese Porphyrins and Imidazole: Selection of the Best Catalytic System and Nature of the Active Oxygen Species // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8462 – 8470.
9. Moro-oka Y., Akita M. Bio-inorganic approach to hydrocarbon oxidation // Catalysis Today. 1998. V. 41. P. 327-338.

### Резюме

Полимерлермен модифицирленген маркасы Siral-40 алюмосиликаттың бетінде бекітілген (II) марганецтің ферроцианидті комплекстері синтезделген. Алынған комплекстер каталиттік белсенділікті жүмсақ жағдайда сутегінің пероксидімен циклогександы және  $C_6-C_{11}$  қатарының сызықты алкандарды тотықтыру барысында көрсетеді. Реакция өнімдерінің шығымына полимерлік лигандпен субстраттың табиғатының (тармақталған алкандардың тізбегінің ұзындығы) есепі көрсетілген.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 12.04.2006 г.