

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А.С. АУЕЗХАНОВА,  
С.Г. МУХАМЕДЖАНОВА, К.А. АЛТЫНБЕКОВА

## ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ОКТАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Си, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД КРЕМНИЯ

Синтезированы полимермедьные комплексы, закрепленные на поверхности оксида кремния. Исследована катализическая активность разработанных систем в реакции оксигенирования циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях.

Показано влияние содержания активной фазы и природы полимерного лиганда на выход продуктов реакции. Установлено, что на 10%Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализаторе при 40°C селективность по циклогексанону составляет 83,3%.

Современное развитие катализа рассматривает полимерметаллические комплексы, как катализаторы реакции окисления, где в качестве окислителей используют кислород, перекись водорода, алкилгидропероксиды и др. [1] В присутствии таких комплексов протекают реакции окисления насыщенных и ненасыщенных углеводородов, спиртов и алкилбензолов с образованием соответствующих спиртов, кетонов и гидропероксидов [2]. Использование полимерметаллических комплексов является перспективным для получения кислородсодержащих соединений. Однако в таких катализаторах наночастицы металла располагаются в объеме макромолекулярных клубков, что затрудняет перенос реагентов к активным центрам, которые расположены внутри полимерной матрицы [3]. Поэтому нанесение полимерметаллических комплексов на поверхность неорганических носителей способствует созданию по сути гетерогенных катализаторов, в которых значительно снижаются диффузионные затруднения [4].

В настоящей работе исследованы полимерметаллические комплексы на основе хлорида меди (II), закрепленные на поверхности оксида кремния для селективного окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Было изучено влияние природы полимерного лиганда и содержания активной фазы на катализические свойства разработанных систем.

### Экспериментальная часть

#### 1. Приготовление катализаторов.

Метод приготовления основан на модификации оксидного неорганического носителя

(SiO)<sub>2</sub> водорастворимыми полимерами с азотсодержащим (полигексаметиленгуанидин - ПГМГ) и кислородсодержащими (полиэтиленгликоль-ПЭГ6000, поливинилпирролидон - ПВПД и полиакриловая кислота - ПАК) функциональными группами с последующим закреплением активной фазы. В качестве активной фазы использовали CuCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O так, как из литературных данных известно, что катализаторы на основе меди способны катализировать оксигенирование циклогексана и н-алканов [5].

Катализаторы синтезировали по разработанной методике путем перемешивания водного раствора полимера с носителем, с добавлением раствора соли металла. Полученный катализатор сушился при комнатной температуре на воздухе [6].

Были приготовлены однокомпонентные 10%-ные Cu -ПЭГ/SiO<sub>2</sub>, Cu - ПВПД/SiO<sub>2</sub>, Cu - ПАК/SiO<sub>2</sub> катализаторы и Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> с различным содержанием активной фазы (от 1 до 10%).

Для проведения реакции окисления в качестве субстратов использовали циклогексан и н-октан марки «ч.д.а.» и «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.».

### 2. Методика эксперимента

Содержание ионов Cu<sup>2+</sup>, иммобилизованных на полимермодифицированной поверхности носителя, определяли фотоэлектрокалориметрическим (ФЭК) методом. Первоначально определяли оптическую плотность серии исходных стандартных растворов соли меди. По градуировочной кривой, выражающей зависимость оптической

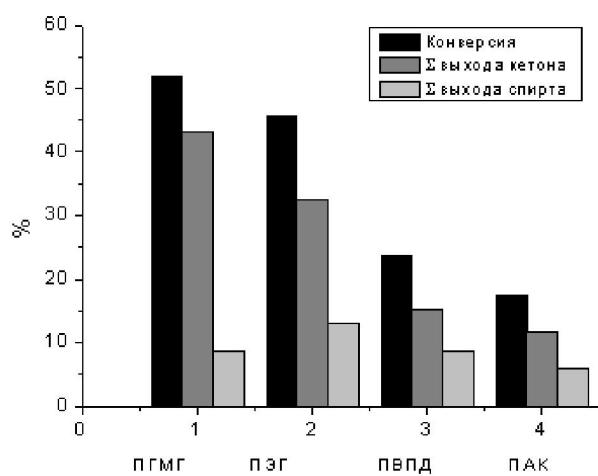


Рис. 1. Окисление циклогексана на катализаторах с различными полимерными лигандами ( $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%),  $m_{кат} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN = 5,0$  мл,  $T=40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм)

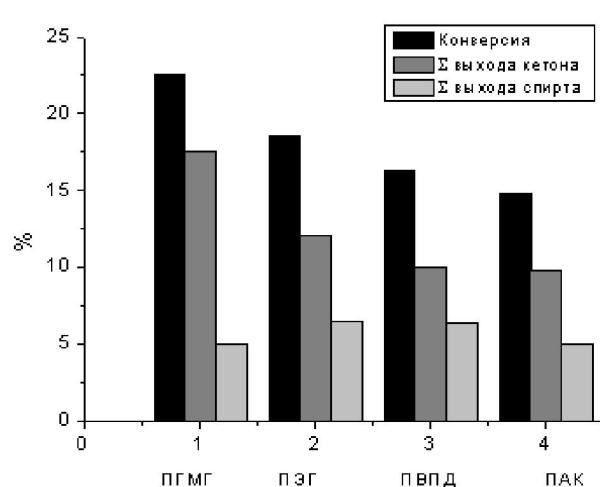


Рис. 2. Окисление н-октана на катализаторах с различными полимерными лигандами ( $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%),  $m_{кат} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN = 5,0$  мл,  $T=40^\circ C$ ,  $P = 1$  атм)

плотности от концентрации раствора соли меди, определяли оптическую плотность растворов, остающихся после нанесения меди на полимер-модифицированный носитель. По разности значений плотности исходного раствора и проб растворов, отобранных в ходе осаждения солей, определяли содержание металла в полимерметаллическом комплексе.

Реакцию окисления циклогексана (ЦГ) проводили в стеклянном термостатированном реакторе при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки в атмосфере воздуха при  $T=40^\circ C$ . Растворитель – ацетонитрил ( $CH_3CN$ ), окислитель – пероксид водорода ( $H_2O_2$ ). Масса навески катализатора 0,03 г. Пероксид водорода вводили в реакционную смесь единовременно в виде 30%-ного водного раствора (0,9 мл). Про-

должительность процесса окисления ЦГ 4 часа, в случае октана - 6 часов.

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

### Результаты и обсуждение

Разработанный катализатор Cu-ПГМГ/ $SiO_2$  проявил катализическую активность в реакции окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Конверсия субстратов при этом составила 51,8% и 22,5%, соответственно.

Для выяснения влияния природы полимерного лиганда на свойства каталитической системы были приготовлены катализаторы, модифициро-

Таблица 1. Влияние содержания Cu в Cu-ПГМГ/ $SiO_2$  катализаторе на выход продуктов реакции окисления циклогексана

( $m_{кат} = 0,03$  г; субстрат 0,3 мл;  $[H_2O_2] = 0,9$  мл (30%);  $CH_3CN = 5,0$  мл;  $T = 40^\circ C$ ;  $P = 1$  атм, время реакции =4ч)

Содержание Cu в катализаторе, %	Конверсия циклогексана, %	Продукты реакции, %		Селективность по кетону, %
		Циклогексанон	Циклогесанол	
1	9,5	6,0	3,5	63,1
3	14,0	10,2	3,8	72,8
5	19,6	13,8	5,8	70,4
7	23,2	19,1	4,1	82,3
10	51,8	43,1	8,7	83,3

Таблица 2. Влияние содержания Cu в Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализаторе на выход продуктов реакции окисления н-октана

(m<sub>кат</sub> = 0,03г; субстрат 0,3мл; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,9 мл (30%); CH<sub>3</sub>CN 5,0мл; T= 40 °C; P = 1 атм, время реакции =6ч)

Содержание Cu в катализаторе, %	Продукты реакции	Конверсия, %	Селективность, %...
1	Укетоны (из них: октанон-2) спирты: (из них: октанол-2)	2,0	S <sub>Укетон</sub> – 64,1 S <sub>Успирт</sub> – 24,1 S <sub>С8-ол-2</sub> – 11,8 ....
3	Укетоны (из них: октанон-2) спирты: (из них: октанол-2)	4,6	S <sub>Укетон</sub> – 65,8 S <sub>Успирт</sub> – 23 S <sub>С8-ол-2</sub> – 11,2 ....
5	Укетоны (из них: октанон-2) спирты: (из них: октанол-2)	8,6	S <sub>Укетон</sub> – 71,8 S <sub>Успирт</sub> – 19,3 S <sub>С8-ол-2</sub> – 8,9 ....
7	Укетоны (из них: октанон-2) спирты: (из них: октанол-2)	15,8	S <sub>Укетон</sub> – 67 S <sub>Успирт</sub> – 22,8 S <sub>С8-ол-2</sub> – 10,2 ....
10	Укетоны (из них: октанон-2) спирты: (из них: октанол-2)	22,5	S <sub>Укетон</sub> – 68,9 S <sub>Успирт</sub> – 22,8 S <sub>С8-ол-2</sub> – 8,3 ....

ванные различными полимерами (ПЭГ, ПВПД, ПАК, ПГМГ). Исследование катализитической активности систем в реакции оксигенирования циклогексана показало, что процесс протекает с образованием преимущественно циклогексанона. Максимальная конверсия субстрата (51,8%) достигается на катализаторе, модифицированном ПГМГ (рисунок 1).

При оксигенировании н-октана наибольшая конверсия наблюдается также на Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub>.

Ранее было показано, что катализаторы, в которых связь Ме-полимер осуществляется через азотные группы, проявляют большую активность и стабильность [3]. Связывание меди с полимером в комплексах, модифицированных ПГМГ реализуется через азот- содержащие функциональные группы в отличие от других исследованных полимеров с кислородсодержащими группами.

В таблицах 1,2 представлены данные по влиянию процентного содержания меди в полимер-модифицированных образцах на процесс окисления циклогексана и н-октана. Согласно данным таблицы 1, с увеличением активной фазы от 1 до 10% наблюдается рост конверсии циклогексана.

Оптимальным оказался 10%Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализатор, селективность по кетону на котором достигает 83,3%.

При окислении н-октана (табл.2) наблюдается аналогичная закономерность по влиянию концентрации меди на конверсию - наибольшая степень превращения наблюдается на 10% Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> и составляет 22,5%. Однако, на 5% Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> селективность по кетону на 3% выше, чем на 10%-ном образце.

Таким образом, синтезированные полимер-медные катализаторы проявляют активность в реакции оксигенирования циклогексана и относительно инертного н-октана пероксидом водорода в мягких условиях (40°C, атмосферное давление). Наилучшие результаты были получены на медьсодержащем катализаторе, закрепленном на поверхности оксида кремния, модифицированного полигексаметиленгуанидином, при содержании активной фазы 10%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts / Pure&Appl. Chem. -1988. -Vol. 60. -P. 401-414.

2. Баландина Т.А., Ларина Т.Ю., Кузнецова Н.И., Бальжинимаев Б.С. Медные катализаторы на основе стекловолокнистых носителей для реакций окисления углеводородов с участием пероксида водорода //Кинетика и катализ.-2008. № 4. С. 522-528.

3. Zharmagambetova A. and etc. Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine)s // React. Polym. 1994. №24. P.21-24.

4. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., и др. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана //Известия НАН РК. Сер. хим. -2003. №3. С.72-78.

5. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R., R. S. da Cruz, Guerreiro M.C., Mandelli D., Spinace E.V., Pires E.L. Cyclohexane oxidation continues to be a challenge //Applied Catalysis A: General.- 2001. -Vol.211. -P.1-17.

6. Заявка №2004/1816.1 от 27 декабря 2004 года. Катализатор для получения циклогексанона.

### Резюме

Кремний тотығының бетінде бекітілген мысполимерлі комплекстері синтезделген. Жұмсақ жағдайларда

сүтектің асқын тотығымен циклогексан және октанның оксигендеу реакциясында жасалған жүйелердің катализатылар белсенділігі зерттелген. Реакция өнімдерінің шығымына белсенді фаза мөлшерінің және полимер лиганды табигатының өсері көрсетілген. 10%Cu-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализатор қатысында 40°C температурада циклогексанон бойынша селективтілік 83,3% құрайды.

### Summary

Copper-polimer complexes fixed on the surface of silica have been synthesized. the Catalytic activity of the developed catalysts in the oxygenation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions has been studied.

The effect of the active phase content and the nature of the polymer ligand on the yield of the reaction products has been shown. The selectivity to cyclohexanone was 83.3% at 40°C on 10% Cu-PGMG/SiO<sub>2</sub> catalyst (PGMG – polyhexamethylene guanidine).

АО «Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского»,  
г. Алматы

Поступила 2010г