

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи



Иванова Екатерина Александровна

**Окисление углеводов пероксидом водорода,
катализируемое соединениями Fe(III)**

02.00.13 – нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Караханов Э.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Литвинов В.П.
(ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

кандидат химических наук
Колесниченко Н.В.
(ИНХС им. А.В.Тончиева РАН)

Ведущая организация: Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М.Губкина

Защита диссертации состоится 23 декабря 2005 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу:

119992, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «23» ноября 2005 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Ю.С. Кардашева

2006-4
26797

2247153

Актуальность работы

Процессы каталитического окисления являются одними из важнейших как в нефтехимической индустрии, так и в тонком органическом синтезе. В качестве окислителей традиционно используют соединения хрома, марганца, азотную кислоту, хлорсодержащие реагенты или кислород. Как правило, в этих случаях процессы протекают в жестких условиях с низкой селективностью и часто приводят к образованию большого количества токсичных побочных продуктов. Поэтому в качестве альтернативы использованию стехиометрических окислителей представляется перспективным применение пероксида водорода, эффективного и безопасного с экологической точки зрения реагента.

Несмотря на обширные исследования, которые ведутся в этой области, лишь небольшое число работ посвящено окислению C-H связей в углеводородах. Основные усилия исследователей направлены на моделирование поведения ферментов, способных превращать углеводороды в кислородсодержащие соединения, что предполагает использование сложных по своей структуре, дорогих и часто неустойчивых в условиях реакции лигандов. Поэтому проблема создания доступных каталитических систем для селективного окисления углеводородов и алкилароматических соединений пероксидом водорода сохраняет свое значение. Одним из наиболее привлекательных путей ее решения является разработка каталитических систем на основе солей и комплексов Fe (III) (аналог системы Фентона). Однако, при всей простоте и дешевизне реагентов, используемых в системе Фентона, в подавляющем большинстве случаев эти реакции характеризуются низкой селективностью и требуют использования большого избытка соли железа. Кроме того, существенной проблемой является невысокая скорость процесса, связанная с низкой растворимостью органического субстрата в воде. Поэтому особую актуальность приобретает создание каталитических систем, позволяющих селективно и с высокими скоростями проводить окисление углеводородов в мягких условиях.

Цель работы

Целью данной работы являлась разработка эффективных каталитических систем для окисления ряда алкилароматических углеводородов и циклогексана пероксидом водорода, как в гомогенных, так и в гетерофазных условиях, на основе соединений переходных металлов, прежде всего железа (III).

Научная новизна

В работе впервые подробно изучено катализируемое ионами железа (III) окисление этилбензола пероксидом водорода в гомогенной водно-ацетонитрильной среде и в двухфазных условиях с использованием межфазных переносчиков различной природы.



Впервые показано, что при проведении реакции в водно-ацетонитрильной среде существует оптимальная концентрация соразстворителя – ацетонитрила, при которой скорость окисления и выход единственного продукта – ацетофенона, максимальны. Найдено, что добавление полиэтиленоксида высокой молекулярной массы при проведении реакции в водно-ацетонитрильных смесях позволяет резко повысить конверсию этилбензола. В оптимальных условиях удается достигнуть 72%-ного выхода ацетофенона уже за 30 минут, установлено, что в двухфазных условиях вода-субстрат добавление мицеллообразующих ПАВ позволяет существенно повысить выход ацетофенона.

Показано, что использование в качестве компонентов каталитической системы полиэтиленгликоля или этоксилированного β -циклодекстрина в сочетании с комплексом железа с 2,2'-дипиридилом позволяет окислять этилбензол в ацетофенон с выходом, близким к количественному, при 100%-ной селективности по кетону в двухфазной системе вода-субстрат.

Практическая значимость

Были разработаны каталитические системы на основе солей и комплексов Fe(III), а также поверхностно-активных соединений различной природы, позволяющих селективно окислять алкилароматические соединения по α -углеродному атому боковой цепи в соответствующие кетоны пероксидом водорода в мягких условиях, показано, что использование ацетонитрила в качестве соразстворителя приводит к существенному росту выходов продуктов реакции. Использование каталитической системы, включающей в себя этоксилированный β -циклодекстрин и комплекс железа с 2,2'-дипиридилом дает возможность окислять этилбензол в ацетофенон с количественным выходом при 100%-ной селективности по кетону. Эта каталитическая система также проявила высокую активность и в окислении других алкилароматических соединений, при этом сохранялась 100%-ная селективность по кетону. Она может быть использована повторно, практически без снижения активности.

Установлено, что окисление циклогексана пероксидом водорода протекает с конверсией 70% при комнатной температуре с образованием циклогексанона и циклогексанола при проведении реакции в водно-ацетонитрильных смесях.

Апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи. Основные результаты работы докладывались на Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва. – 2001) и на X Международной конференции ИЮПАК по макромолекулярным комплексам (Москва. – 2003).

Объем и структура работы

Диссертационная работа общим объемом 165 страниц состоит из введения, литературного обзора, трех глав обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, содержит 35 таблиц и 42 рисунка. Список цитируемой литературы включает в себя 172 наименования.

Основное содержание работы

1. Окисление этилбензола пероксидом водорода

Следует подчеркнуть, что окисление углеводов пероксидом водорода в двухфазной системе вода - субстрат без использования соединений, способных к переносу субстрата в водную среду, протекает с невысокой скоростью и, соответственно, приводит к очень низким выходам продуктов окисления. Этот факт объясняется малой растворимостью неполярных соединений (алкилароматических и насыщенных углеводов) в воде. Поэтому каталитическая система должна включать в себя наряду с солью и комплексом переходного металла катализаторы межфазного переноса (КМФП) различной природы или сорастворитель, повышающий растворимость субстрата в воде. В данной работе были использованы оба подхода. В качестве КМФП нами были выбраны три группы соединений различной природы:

1) соединения, способные к образованию мицелл в водных растворах - различные четвертичные аммониевые и сульфониевые соли: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ), тетрабутиламмоний иодид (ТБАИ), додецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия, додецилбензилсульфат натрия, (рис. 1а). При использовании в качестве КМФП этой группы веществ можно ожидать изменения скорости окисления субстрата за счет солубилизации его в мицеллах ПАВ;

2) соединения, включающие субстрат в глобулу полимера: полиэтиленгликоль различной молекулярной массы (ПЭГ) и его эфиры - ПЭГ - адипинат, ПЭГ - сукцинат, ПЭГ - себагинат, ПЭГ - монолаурилат, бутиловый эфир полиэтиленоксида (РЕОН), модифицированный ацетилацетоном эфир полиэтиленоксида, бутиловые эфиры блок-сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида (RРЕОН и RЕРОН), модифицированные ацетилацетоном полимеры (RE-асас, RЕР-асас) (рис. 1б). В этом случае рост скорости окисления возможен за счет протекания реакции в глобуле полимера;

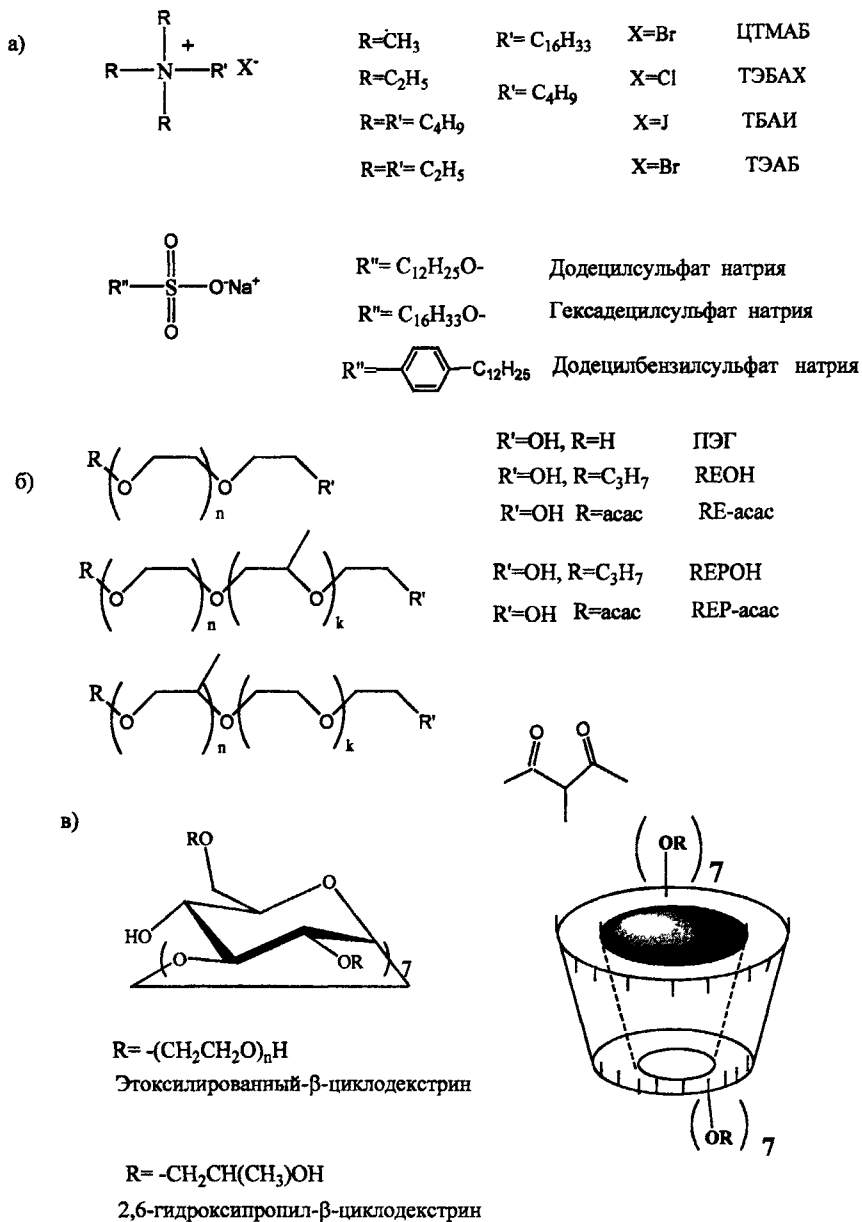


Рис 1. Катализаторы, использованные в работе.

3) соединения, способные к образованию комплексов типа «гость-хозяин»: в качестве последних были выбраны макроциклические рецепторы - β -циклодекстрин (ЦД), этоксилированные и пропоксилированные β -циклодекстрины (рис. 1в). Такие соединения обладают достаточно высокой растворимостью в воде, а наличие гидрофобной полости способствует образованию устойчивых комплексов с неполярными молекулами субстрата. Для этой группы катализаторов рост скорости реакции и выходов продуктов окисления может быть осуществлен за счет транспортировки неполярного субстрата в водную среду в составе комплекса включения.

В качестве соразтворителя нами был выбран ацетонитрил, поскольку использование водно-ацетонитрильных смесей позволяет увеличить скорость реакции окисления различных углеводородов пероксидом водорода.

1.1. Окисление этилбензола в водно-ацетонитрильной среде

При окислении этилбензола пероксидом водорода в воде в присутствии солей переходных металлов в отсутствие соразтворителя процесс идет с низкой скоростью и приводит к образованию единственного продукта реакции - ацетофенона. При добавлении соразтворителя - ацетонитрила - выходы ацетофенона при окислении этилбензола существенно возрастают, причем максимальная активность наблюдается для соединений железа (III).

Рис.2. Влияние содержания ацетонитрила на выход ацетофенона.

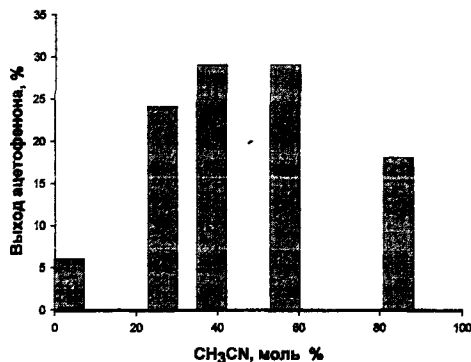
$T = 65^{\circ}\text{C}$,

время реакции - 15 мин.,

$[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.153 \text{ моль/л}$;

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253 \text{ моль/л}$;

$[\text{Fe}^{3+}] = 15,4 \text{ ммоль/л}$.



В этих условиях скорость реакции зависит от содержания ацетонитрила в смеси (рис. 2). Наибольших выходов ацетофенона удается достичь в области содержания ацетонитрила в смеси 20-60% (мольных), дальнейший рост концентрации органического растворителя приводит к падению скорости реакции. При увеличении времени проведения реакции

выход продукта практически не изменяется и не превышает в оптимальных условиях 29%.

1.2. Окисление этилбензола пероксидом водорода в двухфазной системе с использованием ионогенных ПАВ

Добавление ионогенных ПАВ при окислении этилбензола пероксидом водорода в двухфазной системе приводит к повышению скорости окисления в 2-3 раза. Среди ионогенных ПАВ каталитическую активность в реакциях окисления алкилароматических соединений проявляют как катионные, так и анионные ПАВ, причем наибольших выходов продуктов реакции удастся достичь при использовании мицеллообразующих поверхностно-активных соединений. Максимальную активность проявляет каталитическая система, включающая в себя цетилтриметиламмоний бромид и Fe(III) (табл. 1).

Таблица 1.

Окисление этилбензола пероксидом водорода при использовании различных катализаторов межфазного переноса.

N	Катализатор межфазного переноса	Выход ацетофенона, %	ТОФ*
1.	-	4-5	24,9
2.	ЦТМАБ	20	99,6
3.	ЦТМАБ**	38	20,0
4.	ТЭБАХ	15	73,5
5.	ТБАИ	9,5	47,4
6.	ТЭАБ	9	43,8
7.	Додецилсульфат натрия	16	79,8
8.	Сульфано	17	84,6
9.	Гексадецилсульфат натрия	16	78,0
10	Додецилбензилсульфат натрия	16	81,0

* ТОФ - моль ацетофенона/моль Fe за 1 час.

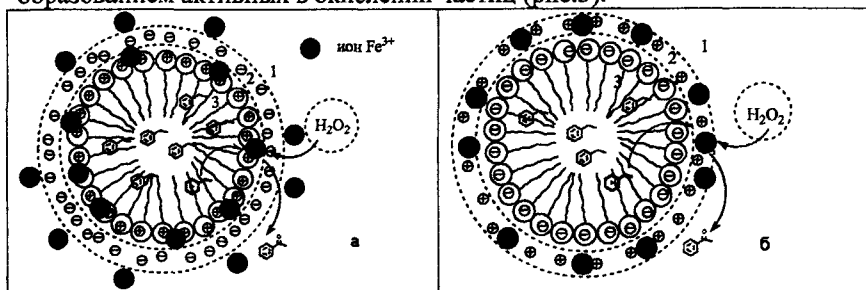
T=65°C, время реакции - 20 мин, [МФК] = 9.16 ммоль/л;

[PhC₂H₅] = 0.256 моль/л ; [H₂O₂] = 0.253 моль/л; [Fe³⁺] = 15.4 ммоль/л.

** [PhC₂H₅] = 0.051 моль/л

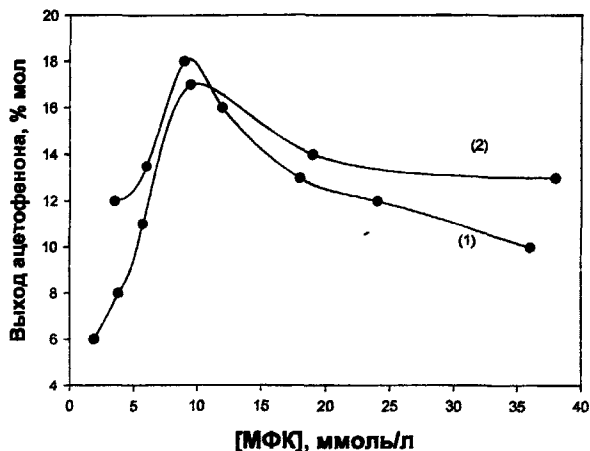
Рост скорости образования ацетофенона в этом случае может быть связан с протеканием реакции в условиях мицеллярного катализа. В ядре мицеллы и на ее поверхности солюбилизируются неполярные алкилароматические вещества, за счет чего повышается их локальная концентрация в воде. Реакция в этом случае протекает в слое Гуи-Чемпена, где вблизи двойного электрического слоя мицеллы адсорбируются заряженные ионы железа. По-видимому, именно здесь

происходит их взаимодействие с основной массой пероксида водорода с образованием активных в окислении частиц (рис.3).



Изменение концентрации ионов металла и соединения, способного к переносу субстрата в водную фазу, оказывает весьма существенное влияние на выход ацетофенона. Процесс окисления протекает наиболее эффективно при концентрации нитрата трехвалентного железа 5-25 ммоль/л, что соответствует отношению концентраций катализатора межфазного переноса и соли трехвалентного железа в пределах 0,4-2.

Рис. 4. Окисление этилбензола при различных концентрациях додецилсульфата натрия (1) и ЦТМАБ (2); время реакции - 1 час, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.256$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 15.4$ ммоль/л.



При использовании в реакции окисления этилбензола в качестве катализаторов межфазного переноса четвертичных аммониевых и сульфониевых солей зависимость выходов продуктов окисления от количества введенного в систему поверхностно-активного вещества имеет колоколообразный вид (рис. 4). Максимальных выходов ацетофенона удается добиться при концентрациях ЦТМАБ или додецилсульфата

натрия, соответствующих критической концентрации мицеллообразования.

Нами была также исследована зависимость выхода и скорости образования ацетофенона от начальной концентрации субстрата в растворе. Показано, что при ее увеличении, начиная с некоторой величины (0,500 моль/л), начальная скорость образования продукта остается постоянной (рис. 5).

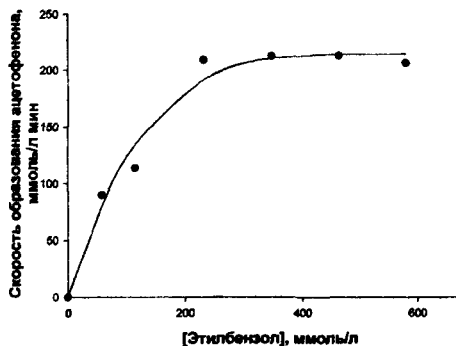


Рис. 5. Зависимость скорости образования ацетофенона из этилбензола от концентрации последнего. $T = 60^{\circ}\text{C}$, время реакции - 30 мин, $[\text{ЦТМАБ}] = 9.16$ ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] = 15.4$ ммоль/л.

Вероятно, это связано с ограниченной емкостью мицелл, что в свою очередь, ограничивает концентрацию субстрата в реакционной среде. Учитывая, что общая концентрация этилбензола в системе растет, выход ацетофенона, начиная с определенного момента, уменьшается.

Было показано, что при окислении этилбензола активность используемой каталитической системы в присутствии мицеллообразующих ПАВ зависит от pH среды. Максимального выхода ацетофенона для катализатора, содержащего ион трехвалентного железа и ЦТМАБ, удается достичь в интервале $\text{pH} = 3.5 - 4.2$.

1.3. Окисление этилбензола с использованием растворимых полиэфиров в качестве компонентов каталитической системы

Альтернативой использованию ионногенных ПАВ при проведении реакции в двухфазной системе может служить применение водорастворимых полимеров, способных переносить субстрат в водную фазу за счет включения его молекулы в полимерную глобулу, таких как ПЭГ и его эфиры. При проведении окисления этилбензола в двухфазных условиях в течение 2,5 часов добавление каталитических количеств полиэтиленоксида или его эфиров вело лишь к небольшому росту выхода ацетофенона – до 11%

Однако, при высоких концентрациях полиэтиленоксида (около 0,3 моль/л в расчете на одно звено этиленгликоля) выходы продукта за 10 минут реакции достигают 13-20% в зависимости от молекулярной массы и

строения используемого полимера. По нашему мнению, увеличение выхода ацетофенона происходило за счет достижения внутри полимерных клубков высоких концентраций субстрата и окислителя, т.е. можно предположить, что реакция происходит в микросреде, образуемой полимерной цепью макромолекулы (табл. 2).

Таблица 2.

Окисление этилбензола пероксидом водорода при использовании различных каталитических систем на основе полиэтиленоксида [Полимер]=0,41 ммоль/л (10% масс.), $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.276$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 5.4$ ммоль/л, $T = 65^\circ$.

Макромолекула	Время, мин	Выход ацетофенона, %
ПЭГ м.м.35.000	120	24
ПЭГ м.м.35.000	180	28
RPE-ОН 60/40, м.м.3000	120	24
REP-ОН 60/40, м.м.3000	20	15
RE-асас	180	28
RPE- асас	180	26
ПЭГ м.м.35.000/ 2,2-дипиридил	20	24
ПЭГ м.м.35.000/ 2,2-дипиридил	120	84

Было показано, что увеличение времени реакции до нескольких часов в этом случае приводит лишь к небольшому росту выхода продукта. При этом наблюдается образование осадка гидроксида железа, что свидетельствует о дезактивации каталитической системы и необходимости использования стабилизирующих ион железа лигандов. Для повышения стабильности катализатора нами вместо нитрата железа был использован комплекс железа с одним из таких лигандов – 2,2'-дипиридилем (dipy), образующийся *in situ* в реакционной среде. Выход ацетофенона в этом случае составляет 28% за 20 минут и 84% - за 2 часа проведения реакции.

Следует отметить, что способность к солубилизации органических соединений агрегатами молекул полиэтиленоксида может существенно меняться при использовании соразтворителя, способного хорошо смешиваться с водой. Учитывая полученные нами ранее результаты по влиянию ацетонитрила на скорость окисления этилбензола, представляло интерес с целью повышения активности каталитической системы использовать этот растворитель при низких концентрациях полиэтиленоксида. Добавление ацетонитрила уже в количестве 30% (молярных) по отношению к воде привело к значительному росту выхода продукта (рис. 6). При содержании ацетонитрила около 50 мол. % и

избытке пероксида водорода превращение этилбензола в ацетофенон составляет 75% уже за 15 минут реакции (рис. 7).

Рис 6. Зависимость выхода ацетофенона от соотношения ацетонитрил : вода при окислении этилбензола. $T = 65^{\circ}\text{C}$, время реакции - 1 ч, $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.256$ моль/л ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 15.4$ ммоль/л. $[\text{ПЭГ}] = 0,09$ ммоль/л.

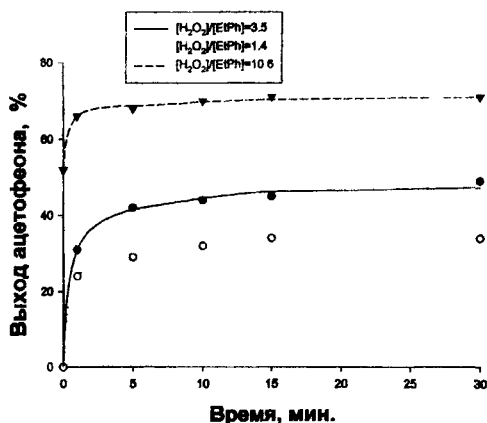
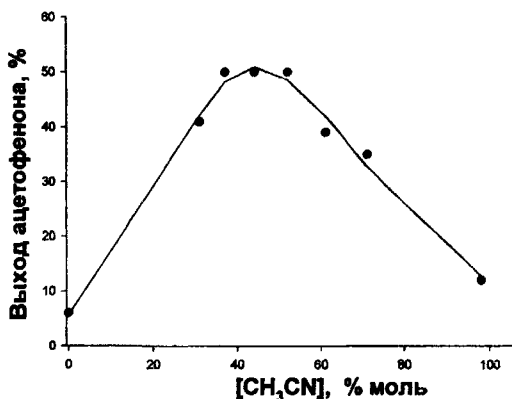


Рис. 7. Окисление этилбензола в водно-ацетонитрильной среде в присутствии ПЭГ 35000. $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0,153$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 15.4$ ммоль/л, $[\text{ПЭГ}] = 0,09$ ммоль/л, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 2:1$, $T = 65^{\circ}$.

Выход продукта и скорость реакции зависят от величины избытка пероксида водорода по отношению к этилбензолу. Максимальные скорости реакции и выходы продукта достигаются при семи - восьмикратном избытке окислителя. Отметим, что уже через 5 минут реакции в этом случае выход ацетофенона составляет 50%. Было показано, что при увеличении температуры реакции выход продукта также существенно возрастает

Таблица 3.

Выход ацетофенона при использовании ПЭГ различной молекулярной массы и их эфиров в среде вода-ацетонитрил в реакции окисления этилбензола.

N	ПЭГ, эфир ПЭГ	Среднее число звеньев ПЭГ	Выход ацетофенона, % .
1.	ПЭГ – 400	9	30
2.	ПЭГ – 1500	25	44
3.	ПЭГ – 20000	450	43
4.	ПЭГ – 35000	750	50
5.	ПЭГ – 40000	900	50
6.	*ПЭГ – адипинат	900	51
7.	*ПЭГ – себацинат	900	54
8.	*ПЭГ – монолаурилат	23	32
9.	Без ПЭГ	-	28

$T=65^{\circ}\text{C}$, время реакции - 1 час, $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.256$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 15.4$ ммоль/л, $[\text{ПЭГ} - 35000] = 0,09$ ммоль/л.

*Молекулярная масса ПЭГ-адипинат - 40000, ПЭГ-себацинат -40000, ПЭГ-монолаурилат - 1000.

Следует подчеркнуть, что влияние ПЭГ существенно зависит от его молекулярной массы (табл. 3). Увеличение скорости реакции наблюдается для ПЭГ с числом мономерных звеньев более 25-29, вероятно, молекула ПЭГ-400, содержащая всего 9 мономерных звеньев, просто мала, и ее полимерный клубок не вмещает в себя молекулу субстрата, кроме того, число таких молекул весьма велико, и они равномерно распределены в растворе, не создавая градиента концентраций субстрата. Использование более длинных молекул ПЭГ (с длиной цепи 30-450 мономерных звеньев) позволило увеличить выход продукта в 1,5 раза. Каталитические системы, содержащие ПЭГ массой 35000 или 40000 (750-900 мономерных звеньев), проявили максимальную активность.

Полученные данные свидетельствуют, что именно гомогенная каталитическая система, содержащая полиэтиленоксид и ацетонитрил, показала высокую эффективность в окислении этилбензола до ацетофенона.

1.4 Окисление этилбензола при использовании каталитических систем на основе циклодекстрина

Повышение эффективности двухфазных каталитических систем может быть достигнуто не только за счет применения поверхностно-активных веществ, но и за счет использования соединений, способных к образованию комплексов типа «гость-хозяин», таких как циклодекстрины. В нашей работе мы использовали в качестве компонентов

каталитической системы этоксилированные и пропоксилированные β -циклодекстрины, обладающие высокой растворимостью в воде. Модификация молекулы рецептора в этом случае позволяет увеличить растворимость в воде как самого рецептора, так и его комплексов включения.

Применение каталитических систем на основе молекул-рецепторов позволило увеличить скорость окисления, по сравнению с катализаторами на основе ионогенных ПАВ, и достичь выходов ацетофенона, близких к количественным (табл. 4). Так, при окислении этилбензола в присутствии этоксиэтилированного β -циклодекстрина и соли трехвалентного железа в течение четырех часов выходы ацетофенона составляют более 90%, при этом ацетофенон остается единственным продуктом реакции.

Как и при использовании полиэфиров, наибольшей эффективностью обладает каталитическая система, содержащая помимо макромолекулярного рецептора 2,2'-дипиридил в качестве лиганда, стабилизирующего ионы железа (III) в растворе. Так, при окислении этилбензола в присутствии системы этоксилированный β -циклодекстрин/2,2'-дипиридил/ Fe^{3+} выход ацетофенона составляет около 40% за 20 минут реакции, а количественный выход достигается через 2 часа. В отсутствие 2,2'-дипиридила выход ацетофенона составляет 25 % за 20 минут, а количественный выход достигнут только через 4 часа проведения реакции (табл. 4).

Таблица 4.

Окисление этилбензола пероксидом водорода в системе вода-субстрат в присутствии этоксилированного β -циклодекстрина. $T = 65^\circ$, [макромолекула] = 40 ммоль/л; $[\text{PhC}_2\text{H}_5] = 0.273$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.253$ моль/л; $[\text{Fe}^{3+}] = 5.4$ ммоль/л.

Лиганд	Время, мин.	Выход ацетофенона, моль. %
Этоксилированный β -циклодекстрин	20	27
	240	98
Этоксилированный β -циклодекстрин/ 2,2'-дипиридил	20	40
		37*
Этоксилированный β -циклодекстрин/ 2,2'-дипиридил	120	97
		93*
2,6-Гидроксипропил β -циклодекстрин	20	21
2,6-Гидроксипропил β -циклодекстрин/ 2,2'-дипиридил	20	30

*Повторное использование каталитической системы.

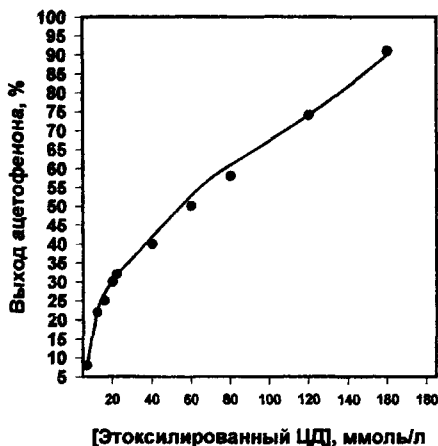


Рис. 8. Окисление этилбензола пероксидом водорода в системе вода-субстрат при различных концентрациях этоксилированного β -циклодекстрина. Время реакции – 1ч, $T = 65^{\circ}$, $[PhC_2H_5] = 0.273$ моль/л; $[H_2O_2] = 0.253$ моль/л; $[Fe^{3+}] = 5.4$ ммоль/л.

Из данных, приведенных на рис. 8 видно, что характер зависимости выхода ацетофенона от концентрации этоксилированного β -циклодекстрина в каталитической системе существенно отличается от таковой для мицеллообразующих ПАВ. С ростом содержания рецептора выход продукта реакции непрерывно возрастает, и достигает количественного (рис. 8).

Необходимо отметить, что в отличие от процесса, проводимого в водно-ацетонитрильной смеси, при проведении реакции в двухфазных условиях и использовании этоксилированного β -циклодекстрина и комплекса железа с 2,2'-дипиридилем удается повторно использовать каталитическую систему практически без потери активности.

2. Окисление других алкилароматических субстратов

Представляло интерес изучить окисление ряда алкилароматических соединений (п-диэтилбензол, н-пропилбензол, н-амилбензол, изопропилбензол, трет-бутилбензол, тетралин, толуол) в присутствии каталитических систем, проявивших активность в окислении этилбензола. Субстраты, исследованные в данной работе, а также образующиеся продукты и их выходы приведены в табл. 5. Следует подчеркнуть, что в отсутствие соразтворителя или без использования межфазных катализаторов выходы не превышали 3%.

Как видно, лишь для толуола наблюдалось образование бензойной кислоты. Для других соединений основным продуктом были соответствующие кетоны.

Таблица 5.

Окисление алкилароматических субстратов пероксидом водорода в различных каталитических системах.

	Субстрат	Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %			
			Система субстрат- вода		Водно-ацетонитрильная среда ³⁾	
			ЦТМАБ 1)	Этоксильированный β-циклодекстрин/ 2,2-дипиридил/ Fe^{3+} 2)	-	ПЭГ 35000
1	Толуол	Бензойная кислота, Бензальдегид	20 Следы	50 Следы	50 Следы	58 Следы
2	н-Пропилбензол	Этилфенилкетон	9	55	15	15
3	изо-Пропилбензол	Триметилфенилкарбинол	Следы	Следы	3	3
4	трет-Бутилбензол	Нет продуктов	Следы	Следы	Следы	Следы
5	н-Амилбензол	Бутилфенилкетон	4-5	55	14	14
6	п-Диэтилбензол	Этилацетофенон	10	50	22	19
		п-Диацетилбензол	1-2	50	6	10
7	Тетралин	Тетралон	11	45	14	65
		Дикетон		15		

1) Время реакции - 1 час, $T = 75^{\circ}C$, [субстрат] = 0.25 моль/л; $[H_2O_2] = 0.253$ моль/л; $[Fe^{3+}] = 15.4$ ммоль/л, [ЦТМАБ] = 9,16 ммоль/л

2) $T = 65^{\circ}C$, [макромолекула (катализатор)] = 40 ммоль/л; [субстрат] = 0.25 моль/л; $[H_2O_2] = 0.253$ моль/л; $[Fe^{3+}] = 5.4$ ммоль/л; время реакции - 20 мин.

3) Время реакции - 15 мин., $T = 65^{\circ}C$, [субстрат] = 0.25 моль/л; $[H_2O_2] = 0.253$ моль/л; $[Fe^{3+}] = 15.4$ ммоль/л, $CH_3CN:H_2O = 2:1$.

Отметим, что при окислении изо-пропил- и втор-бутилбензола выходы продуктов реакции были очень низки даже для самых активных систем. Этот факт свидетельствует о незначительной роли радикального пути протекания реакции.¹

Как видно, различные механизмы транспортировки каталитическими системами неполярного органического субстрата в полярную водную среду определяют различную эффективность использованных каталитических систем. Так, система, включающая в себя этоксилированный β -циклодекстрин/2,2'-дипиридил/ Fe^{3+} , оказалась самой эффективной в окислении всех алкилароматических соединений за исключением толуола, независимо от размера и строения молекулы субстрата, благодаря высокой устойчивости соответствующих комплексов типа «гость-хозяин». При окислении пропилбензола за 20 мин. образуется фенилэтилкетон с выходом более 20%, за 1 час – 55%; при окислении н-амилбензола – фенилбутилкетон с выходом около 25%, за 2 часа – 55%; при окислении 1,2,3,4-тетрагидронафталина выходы тетралона составляют также более 50% за 2 часа реакции, а конверсия диэтилбензола близка к 100 % (табл. 5).

Использование четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов межфазного переноса позволяет увеличивать выходы продуктов окисления при проведении реакции в двухфазной системе вода/субстрат лишь для низших членов гомологического ряда. Так, например, при использовании ЦТМАБ удается увеличить выход ацетофенона в реакции окисления этилбензола до 20%, однако при окислении пропилбензола выход кетона не превышал 9%, выход же бутилфенилкетона при окислении н-амилбензола оставался следовым. Вероятно, емкость мицеллы не позволяет эффективно переносить большие молекулы органического субстрата в водную среду.

При использовании ПЭГ в водно-ацетонитрильных системах максимальной была конверсия толуола и тетралина (более 50% за 1 час). Для субстратов с большим размером алкильной цепи выходы продуктов реакции были существенно ниже и не превышали 20%. По-видимому, увеличение длины неполярного фрагмента ведет к резкому снижению эффективности солюбилизации алкилароматических углеводородов ПЭГ-ом, что приводит к падению активности катализатора.

Отметим, что в случае окисления толуола образовывалось два продукта: бензойная кислота и бензальдегид, причем селективность по альдегиду зависит от используемого катализатора (табл. 6).

¹ В пользу нерадикального характера реагирующей частицы говорит также тот факт, что при проведении реакции окисления этилбензола в отсутствии солей железа при облучении УФ светом, то есть в условиях генерации ОН радикалов из пероксида водорода, выход ацетофенона не превышал 1%.

Таблица 6.

Окисление толуола пероксидом водорода, при использовании различных каталитических систем.

Каталитическая система	Конверсия, %	Селективность, %	
		PhCHO	PhCOOH
$\text{Fe}^{3+}/\text{dipy}$	< 3	-	-
$\text{Fe}^{3+}/\text{dipy}/\text{CD}-(\text{EO})_n, n=3-5$	20	1	99
$\text{Fe}^{3+}/\text{dipy}/\text{CD}-(\text{EO})_n, n=6-10$	42	50	50
$\text{V}^{5+}/\text{dipy}/\text{CD}-(\text{EO})_n, n=6-10$	75	36	64
$\text{V}^{5+}/\text{dipy}/\text{CD}-(\text{EO})_n, n=3-5$	42	0	100
$\text{Fe}^{3+}/\text{ПЭГ}/\text{вода-ацетонитрил}$	58	5	95
$\text{Fe}^{3+}/\text{ЦТМАБ}$	23	13	87

Время реакции - 40 мин, $T = 50^\circ\text{C}$, [соль металла] = 7 ммоль/л, [2,2'-дипиридил] = 3,2 ммоль/л, $[\text{CD}-(\text{EO})_n] = 5$ ммоль/л, [пероксид водорода] : [толуол] = 1 : 1.

В большинстве случаев кислота является основным продуктом реакции, поскольку образующийся альдегид легко и очень быстро окисляется до кислоты. Лишь при использовании комплекса железа с 2,2'-дипиридилом и β -циклодекстрина с высокой степенью оксигенирования (на одно глюкозидное звено β -циклодекстрина приходится от 6 до 10 этиленгликольных фрагментов) наблюдается высокая селективность по альдегиду, что может быть объяснено тем, что скорость образования бензальдегида существенно выше скорости образования бензойной кислоты, а длинные этиленоксидные звенья препятствуют доступу окислителя к альдегидной группе. Это приводит к образованию сравнимых количеств альдегида и кислоты (рис. 9). Уменьшение степени этоксилирования вело к уменьшению как скорости реакции, так и селективности по альдегиду. При этом такая селективность сохраняется при замене железа на другой металл, например ванадий, комплексы которого с 2,2'-дипиридилом могут активировать пероксид водорода (табл. 6).

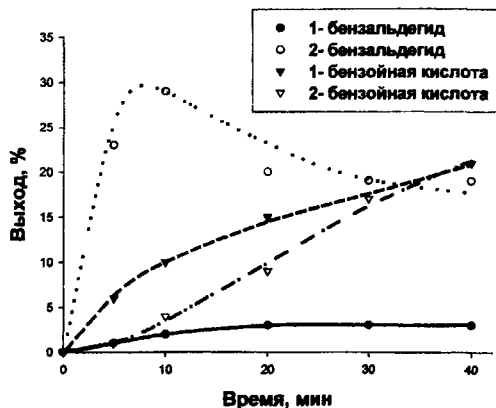


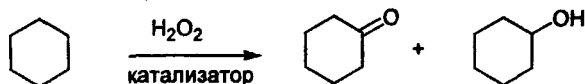
Рис. 9. Зависимость выхода бензальдегида и бензойной кислоты от времени. $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 7$ ммоль/л, [2,2'-дипиридил] = 3,2 ммоль/л, $[\text{CD}-(\text{EO})_n] = 5$ ммоль/л, (1- $n=3-5$; 2- $n=6-10$), $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{PhCH}_3] = 1:1$.

3. Окисление циклогексана

Представляло интерес исследовать эффективность разработанных нами каталитических систем для окисления насыщенных углеводородов. Окисление циклогексана занимает особое место, поскольку этот процесс представляет не только теоретический, но и практический интерес: он реализован в промышленном масштабе для синтеза циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты, кроме того, циклогексан является удобной моделью при изучении каталитического окисления насыщенных углеводородов.

В настоящее время в промышленности окисление циклогексана в промышленности проводят кислородом воздуха при повышенном давлении и температуре с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов. Основными недостатками этого процесса являются малая селективность и небольшие конверсии – 4-5%, что неизбежно приводит к непроизводительным энерго- и ресурсозатратам. В связи с этим в последние годы проводятся исследования, направленные на создание каталитических процессов, позволяющих проводить окисление циклогексана в более мягких условиях, с высокими выходами целевых продуктов.

В наших условиях продуктами окисления циклогексана были только циклогексанон и циклогексанол.



При использовании катализаторов, содержащих межфазные переносчики различной природы, эффективность каталитических систем была низка: выход продукта не превышал 2-3% (табл.7). Варьирование условий реакции, ионов металлов и катализаторов межфазного переноса не привело к существенному повышению выходов продуктов окисления: В оптимальных условиях выходы продуктов не превышали 5%. По-видимому, в случае использования ионогенных ПАВ циклогексан находился в глубине ядра мицеллы, а не у его поверхности, где происходит процесс окисления; в случае использования ПЭГ сольubilизация субстрата была неэффективной; а в случае циклодекстринов строение комплекса «гость-хозяин» таково, что субстрат, находящийся внутри полости циклодекстрина, оказывается экранирован от атаки активных частиц (табл. 7).

Таблица 7.

Окисление циклогексана пероксидом водорода при использовании соединений, способных к переносу субстрата в водную фазу по различным механизмам.

Соединение, способное к межфазному переносу субстрата	Растворитель	Суммарный выход продуктов окисления %
-	H ₂ O	2
Четвертичные аммониевые соли	H ₂ O	5
ПЭГ	H ₂ O	3-4
Этоксированный β-циклодекстрин	H ₂ O	2-3
Иониты	H ₂ O	Следы
-	CH ₃ CN:H ₂ O = 1:1	14
-	CH ₃ CN:H ₂ O = 2:1 ¹⁾	20
-	CH ₃ CN:H ₂ O = 3:1	24
-	CH ₃ CN:H ₂ O = 3:1 ²⁾	70
-	CH ₃ CN	22

Время реакции - 3 час, T = 30°C, [C₆H₁₂] = 0.44 моль/л; [H₂O₂] = 0.81 моль/л; [Fe³⁺] = 7.1 ммоль/л.

1) 35 °C

2) Последовательное добавление пероксида водорода

Использование ацетонитрила в качестве соразтворителя позволили существенно повысить общий выход соответствующих продуктов. В этом случае в оптимальных условиях (52 мол.% ацетонитрила в воде) конверсия составила 24% за 3 часа (селективность по кетону - 50%) при однократном добавлении окислителя и 70% - при последовательном добавлении нескольких порций пероксида водорода (табл 7). Проведение реакции при высоком содержании ацетонитрила или при отношении H₂O/CH₃CN = 1 приводило к снижению эффективности системы. Так, при переходе от системы, содержащей 75% ацетонитрила по объему к системе, содержащей 66% этого растворителя, скорость реакции падает почти в два раза - с 0.6 моль/л*мин. до 0.3 моль/л*мин (табл 7).

Следует подчеркнуть, что достигнутые выходы сравнимы с выходами продуктов при окислении циклогексана пероксидом водорода в присутствии наиболее активных в этой реакции катализаторов - комплексов железа и марганца с порфиринами и имидазолом, или при использовании солей двухвалентного железа и кислоты в водно-ацетонитрильной среде. Они также существенно выше, чем при окислении циклогексана до смеси спирта и кетона в промышленности

Отметим, что количество кетона с первых секунд реакции превышает количество спирта, и его содержание в продуктах в ходе реакции возрастает (рис. 10). Начальные скорости накопления продуктов были примерно равны и составляли 0,68 моль/л·мин.

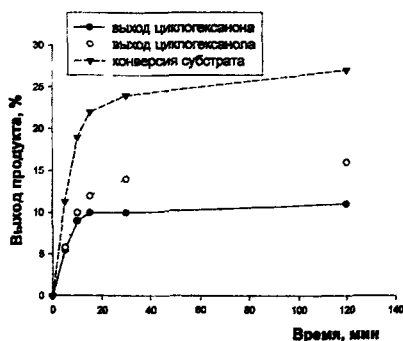


Рис. 10. Зависимость выходов циклогексанона и циклогексанола от времени при окислении циклогексана
 $[C_6H_{12}] = 0,44$ моль/л,
 $[H_2O_2] = 0,84$ моль/л,
 $[Fe^{3+}] = 7,1$ ммоль/л,
 $T = 30^\circ C$, $CH_3CN:H_2O = 3:1$.

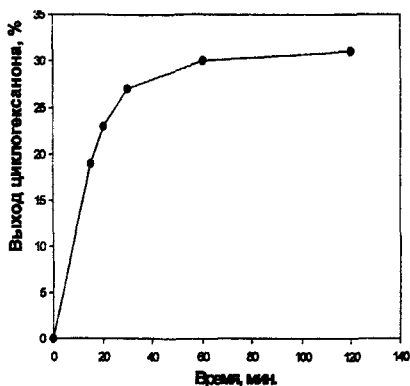


Рис. 11. Зависимость выхода циклогексанона от времени при окислении циклогексанола
 $[C_6H_{11}OH] = 0,44$ моль/л,
 $[H_2O_2] = 0,84$ моль/л,
 $[Fe^{3+}] = 7,1$ ммоль/л,
 $T = 30^\circ C$,
 $CH_3CN:H_2O = 3:1$.

Представляло интерес выяснить, является ли процесс образования циклогексанона последовательным. С этой целью мы исследовали окисление циклогексанола в тех же реакционных условиях, в которых окисляли циклогексан. Спирт окислялся до кетона с выходом 30% за 2 часа (рис. 11). Начальная скорость реакции составляла 0,78 моль/л·мин. Эта величина соответствует начальной скорости накопления циклогексанона при окислении циклогексана. Учитывая, что концентрация спирта в последнем случае мала, можно утверждать, что циклогексанон образуется не только из циклогексанола. При этом существенно, что отношение спирт/кетон зависит от состава растворителя: при большем количестве воды селективность по кетону значительно возрастает — с 55 до 75%.

Концентрация ионов железа (III) существенно влияет на выходы продуктов и скорость реакции: первоначально с ростом концентрации железа (III) выход продуктов и скорость реакции возрастают, однако при концентрации железа выше 20 ммоль/л эффективность катализатора

начинает падать. Диапазон концентраций ионов железа (III), при котором выход продуктов реакции высок, лежит в пределах 7 - 20 ммоль/л, при этом соотношение субстрат : катализатор составляет 1 : (0,016-0,045).

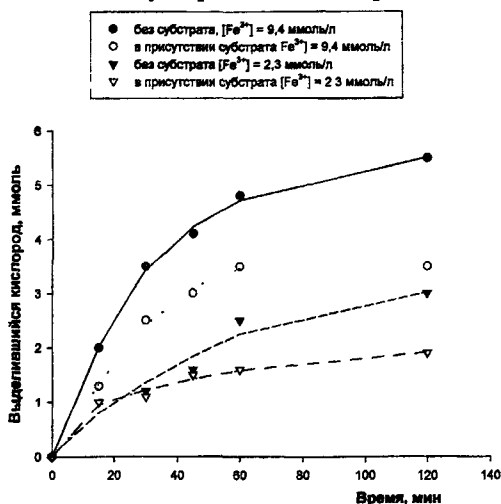


Рис. 12. Зависимость объема выделившегося кислорода от времени при окислении циклогексана пероксидом водорода и при разложении пероксида водорода в тех же условиях, но в отсутствие субстрата при различных концентрациях Fe^{3+} .

$T = 30^{\circ}C$,
 $[H_2O_2] = 0,84$ моль/л,
 $[C_6H_{12}] = 0,44$ моль/л,
 $CH_3CN:H_2O = 3:1$.

Сопоставление количеств выделившегося кислорода при окислении циклогексана пероксидом водорода и при разложении пероксида водорода в тех же условиях, но в отсутствие субстрата, подтверждают сделанные предположения (рис. 12). В присутствии циклогексана количество выделившегося кислорода резко уменьшается. С увеличением концентрации ионов железа (III) скорость выделения кислорода возрастает. Использование избытка пероксида водорода не позволяет увеличить суммарный выход продуктов окисления циклогексана. Начиная с некоторой концентрации окислителя выход продуктов реакции перестает расти (табл. 8).

Таблица 8.

Окисление циклогексана в системе вода-ацетонитрил при различных концентрациях пероксида водорода.

N	Отношение [субстрат]: $[H_2O_2]$	$[H_2O_2]$ в реакционной среде, %	Суммарный выход продуктов окисления циклогексана, %	Отношение $[Fe^{3+}]:[H_2O_2]$
1.	1:0,75	1,2	13	1:32
2.	1:1,86	2,7	24,0	1:83
3.	1:2,81	3,7	24,0	1:114
4.	1:3,76	4,4	25,0	1:136
5.	1:4,21	5,0	26,0	1:154
6.	1:4,73	10,0	26,0	1:308

Время реакции - 3 часа, $T = 30^{\circ}C$, $[C_6H_{12}] = 0,44$ моль/л, $[Fe^{3+}] = 7,1$ ммоль/л, $CH_3CN:H_2O_2 = 3:1$.

Как следует из полученных в работе данных по разложению пероксида водорода, в этом случае наблюдается непродуктивное разложение его большей части. Нами было показано, что в течение 2 часов имеющийся в системе окислитель полностью расходуется на окисление циклогексана и на образование кислорода. Проведение процесса при периодическом добавлении пероксида водорода (каждые 2 часа) в реакционную систему в течение 6 часов позволяет достичь конверсии субстрата 70% (39% циклогексанона и 31% циклогексанола).

Кроме того, было исследовано окисление в системе вода-ацетонитрил пероксидом водорода ряда *n*-алканов, таких как *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан. Суммарный выход продуктов окисления составляет более 50%, однако образуется смесь спиртов и кетонов, соответствующих окислению субстрата по всем вторичным атомам углерода.

Выводы

1. Предложены каталитические системы для окисления алкилароматических соединений пероксидом водорода в мягких условиях на основе солей Fe(III) и соединений различной природы, способных к межфазному переносу субстрата в водную среду. Показано, что реакция протекает селективно по α -углеродному атому боковой цепи, с образованием соответствующих фенилалкилкетонов.
2. Установлено, что использование мицеллообразующих четвертичных аммониевых и сульфониевых солей ведет к росту скорости окисления этилбензола и выхода кетона. Показано, что наибольшие выходы ацетофенона достигаются при концентрациях анионных ПАВ, близких к критической концентрации мицеллообразования, а оптимальное мольное отношение ПАВ/Fe(III) составляет 2:1. Максимальные скорости окисления наблюдаются при использовании ЦТМАБ.
3. Установлено, что использование ацетонитрила в качестве сорастворителя при окислении алкилароматических соединений пероксидом водорода приводит к увеличению выходов соответствующих кетонов. Показано, что в гомогенных системах вода-ацетонитрил скорость окисления этилбензола существенно повышается в присутствии ПЭГ. Высокую каталитическую активность проявили системы, содержащие ПЭГ и его эфиры с числом мономерных звеньев 750-900.
4. Найдено, что использование каталитических систем на основе ПЭГ или его эфиров и комплексов Fe(III) с 2,2'-дипиридилем приводит к существенному росту скоростей реакций и выходов продуктов в двухфазных условиях вода-субстрат. Показано, что в присутствии этоксилированного β -циклодекстрина и комплекса железа с 2,2'-дипиридилем ряд алкилароматических соединений (этилбензол, тетралин, диэтилбензол, пропиленбензол, амилбензол) окисляется H_2O_2 с количественным выходом. Каталитическая система может быть использована повторно без потери активности. При окислении толуола образуются бензальдегид и бензойная кислота, причем селективность

реакции по бензальдегиду зависит от выбранной каталитической системы и определяется структурой используемого ПАВ.

5. Показано, что использование ацетонитрила в качестве сорастворителя в реакциях окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии Fe(III) приводит к существенному росту скоростей реакций и выходов циклогексанола и циклогексанола по сравнению с двухфазной системой вода-субстрат. В оптимальных условиях конверсия субстрата в продукты реакции составляет 70%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Караханов Э.А., Иванова Е.А., Нарин С.Ю., Дедов А.Г. Каталитическое окисление алкилароматических углеводородов пероксидом водорода // Вестн. Моск. Ун-та, сер. Химия – 1989 – т.30, N 5, с. 510-512.
2. Иванова Е.А., Богомолова О.П., Филиппова Т.Ю., Дедов А.Г., Караханов Э.А. Эффективное окисление алканов в мягких условиях. // Вестн. Моск. Ун-та, сер. Химия – 1991 – т.32, N 2, с. 203-205.
3. Максимов А.Л., Иванова Е.А., Караханов Э.А. Окисление алкилароматических углеводородов пероксидом водорода в двухфазных системах. // Нефтехимия, - 2004 - т., N 6, с. 432-435
4. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Иванова Е.А. Окисление алкилароматических углеводородов в гетерофазной системе пероксидом водорода. //Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Тезисы докладов. – Москва. – 2001. - 109.
5. A.Maksimov, E.Ivanova, E.Karakhanov Oxidation of alkylaromatic compounds with H_2O_2 Catalyzed by Fe(III)/Cyclodextrin-based Catalytic System // 10th IUPAC International Symposium on macromolecule-Metal Complex (MMC-10) Moscow. -2003. - p.73.

Подписано к печати 21 11.05
Тираж 80 экз. Заказ № 190
Отпечатано в ООП МГУ

№ 22873

РНБ Русский фонд

2006-4

26797