

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.1+641.128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2013 г. Н. С. Коботаева*, Т. С. Скороходова*, Д. А. Кокова**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

**Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: nat@ipc.tsc.ru

E-mail: 2511@sibmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2012 г.

Рассмотрено влияние металла-комплексообразователя в молекуле тетрафенилпорфина на его каталитическую активность в реакции окисления алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом. Найдена зависимость каталитической активности металлопорфиринов (ТФП Co, Cu, Zn, Mn, In) от их потенциалов окисления и распределения электронной плотности в молекуле. Показано влияние электронодонорного соединения имидазола на скорость реакции окисления.

Ключевые слова: тетрафенилпорфины металлов, окисление изопропилбензола, потенциалы окисления, имидазол.

DOI: 10.7868/S0044453713060149

Интерес исследователей к тетрапиррольным макроциклам — порфиринам и фталоцианинам — связан с возможностью их использования не только в технике и медицине (функциональные устройства и материалы), но и в качестве катализаторов различных каталитических процессов, в том числе и процессов окисления углеводородов [1, 2]. Большое количество работ посвящено изучению каталитической активности фталоцианиновых соединений различного строения в реакции окисления алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом [3–7]. Порфириновые структуры начали изучать сравнительно недавно [8], что связано с их меньшей доступностью и стабильностью по сравнению с фталоцианинами. Наиболее изученными соединениями порфиринового ряда являются ферропорфирины [2], комплексы порфиринов с другими металлами изучены недостаточно.

Характерные особенности строения металлопорфиринов (М–П) представляющих собой плоскую циклическую молекулу с развитой системой π -сопряжения, обуславливают их каталитическую активность. В плоских молекулах М–П пятое и шестое координационные места иона центрального металла доступны для координирования молекул реагентов катализируемой реакции, а развитая система π -сопряжения облегчает перераспределение электронной плотности внутри реакционного комплекса, что снижает активационный барьер реакции [9]. По мнению авторов

работ [10–13] первым этапом реакции окисления в присутствии М–П является образование связи кислород — координирующий металл, в связи с этим большое количество работ посвящено выбору центрального атома металла. В основном это переходные d -металлы. Интересны в плане исследования каталитической активности порфирины марганца и хрома, металлы-комплексообразователи которых являются металлами переменной валентности, и, кроме того, большинство реакций жидкофазного окисления углеводородов в промышленном масштабе проводят в присутствии комплексов хрома и марганца.

Способностью катализировать реакцию окисления алкилароматических углеводородов обладают и М–П с металлом постоянной валентности в центре порфиринового цикла (ТФП Cu, Zn, In, Sn) [14]. Таким образом, на основании имеющихся в литературе сведений можно заключить, что центральный атом металла в молекуле порфириновых и фталоцианиновых структур оказывает значительное влияние на их каталитические свойства. В данной работе предпринята попытка нахождения корреляций физико-химических свойств и распределения электронной плотности в молекуле М–П (ТФП Co, Cu, Zn, Mn, In) с их каталитической активностью в реакции окисления изопропилбензола (ИПБ) молекулярным кислородом.

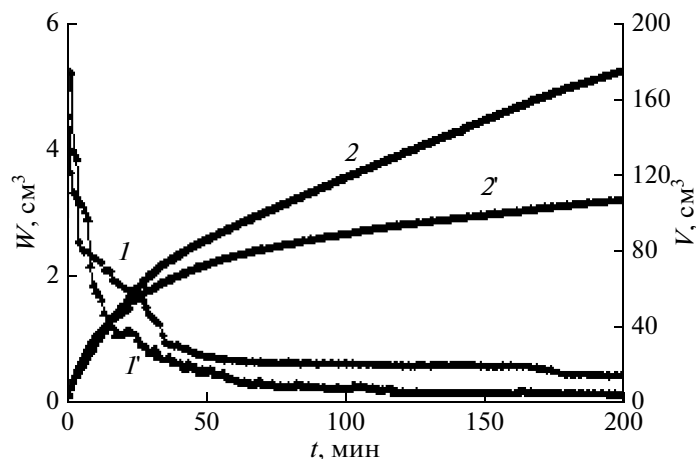


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения кислорода (W) (1, 1') и общего объема поглощенного кислорода (V) (2, 2') от времени при окислении ИПБ в присутствии ТФП MnCl (1, 2); ТФП Co (1, 2'); $c_{\text{ТФП MnCl}}$ и $c_{\text{ТФП Co}} = 0.012$ мас. %; 60°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропилбензол ("х.ч.", 99%) был получен от Aldrich. ТФП Co, Cu, Zn, Mn, In были синтезированы по методикам, опубликованным в [8, 16]. Перед использованием М–П дополнительно очищали хроматографированием через оксид алюминия (элюент — хлороформ или хлороформ : метанол = 50 : 1).

Окисление ИПБ проводили на газометрической установке [17] при 60°C , без инициатора. В реактор помещали 0.7 моль ИПБ и 0.12 мас. % ТФП металла. При окислении ИПБ образуются следующие продукты: гидропероксид изопропилбензола (ГП ИПБ), диметилфенилкарбинол (ДМФК) и ацетофенон (АФ). Содержание в реакционной массе основного продукта реакции — ГП ИПБ — определяли иодометрически [18]. Другие продукты окисления — АФ и ДМФК — анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Perkin Elmer Sigma 2B с плазменно-ионизационным детектором на колонке SE-52 (длина колонки 33 м) в режиме программирования температуры.

Определение потенциалов электрохимического окисления ТФП металлов осуществляли методом циклической вольтамперометрии на стационарных электродах на полярографе РА-2. Окисление проводили в хлористом метиле на торцевом стеклоуглеродном электроде. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, фоновым электролитом — 0.05 М тетрабутиламмоний перхлорат (TBAcIO_4). Диапазон концентраций деполяризатора составлял 10^{-5} – 10^{-3} М. Потенциалы окисления $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ определяли графически из анодных кривых, полученных при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с в интервале от 0.1 до 1.5 В. Кислород воздуха удаляли из исследуемых

растворов продувкой аргоном с содержанием кислорода <0.001 об. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм действия тетрафенилпорфинов металлов в реакции окисления ИПБ молекулярным кислородом изучали кинетическим методом. Скорость процесса окисления оценивали по скорости поглощения кислорода системой ИПБ — ТФП Me. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии ТФП MnCl, ТФП Co, ТФП Zn, ТФП Cu и ТФП InCl представлены на рис. 1, 2. Процесс окисления проводили без инициатора.

При построении кинетических кривых обнаружено, что зависимость скорости поглощения кислорода от времени носит сложный характер. Данная зависимость косвенно отражает суммарную скорость всех протекающих процессов в системе, поэтому, можно заключить, что на различных участках кривой поглощения те или иные процессы преобладают над остальными. Процесс окисления ИПБ с ТФП MnCl и ТФП Co (металлы переменной валентности) характеризуется очень высокой скоростью поглощения кислорода в начальный момент времени и достаточно быстрым снижением ее фактически до постоянной величины (рис. 3). Время работы катализатора ТФП MnCl до скорости 150–200 мкл/мин в ~3 раза больше, чем время работы катализатора ТФП Co до той же скорости. При использовании в качестве катализатора ТФП Cu, ТФП Zn и ТФП In (металлы постоянной валентности) (рис. 2) скорость процесса значительно ниже, чем при окислении ИПБ в присутствии ТФП Co и ТФП Mn при концентрации катализатора в 10 раз больше. Очень низкая скорость окисления в системе ИПБ–ТФП InCl (рис. 2, кривые 2, 2'). Для всех кривых наблюдается снижение скорости поглощения

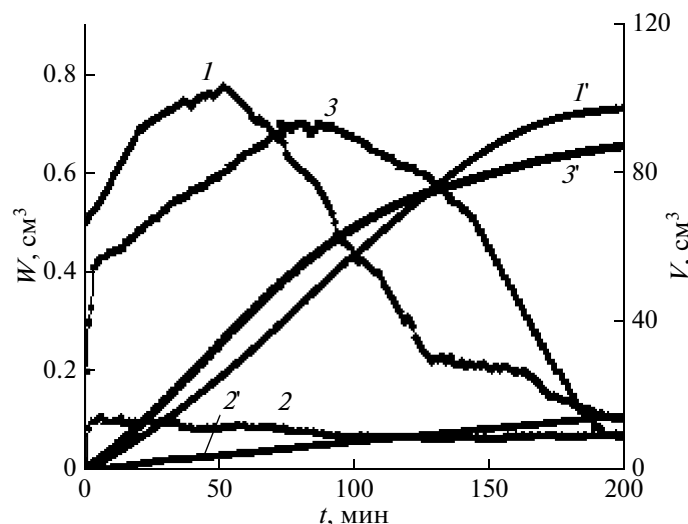
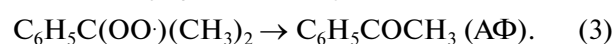
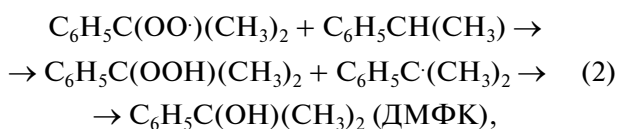
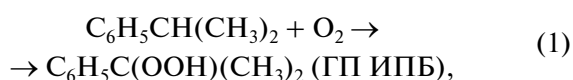


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения кислорода (W) ($1-3$) и общего объема поглощенного кислорода (V) ($1'-3'$) от времени при окислении ИПБ в присутствии ТФПZn ($1, 1'$); ТФПIn ($2, 2'$) и ТФPCu ($3, 3'$); c_{TPPCu} , ТФПZn и ТФПIn = 0.12%; 60°C.

кислорода во времени, что можно объяснить смещением химического равновесия вследствие накопления продуктов реакции, так как некоторые стадии, вероятно, необратимы.

В смеси продуктов реакции обнаружены:



Соотношение концентраций продуктов окисления зависит от вида использованного катализатора: при окислении в присутствии ТФPCo, Mn, Cu и Zn образуется ГП ИПБ, ДМФК и АФ, с ТФПInCl только ГП ИПБ. Наличие в продуктах реакции уже на начальных стадиях окисления ГП ИПБ (с учетом того, что реакцию ведут без инициатора) свидетельствует о параллельно протекающих процессах, идущих по радикальному механизму, описанному в работе [6, 7, 19–21]. Для процессов окисления, проходящих с использованием ТФПMn, Cu и Zn (рис. 4, 5) кривая накопления ГП ИПБ имеет линейный характер только на начальных стадиях и далее — вид кривой с на-

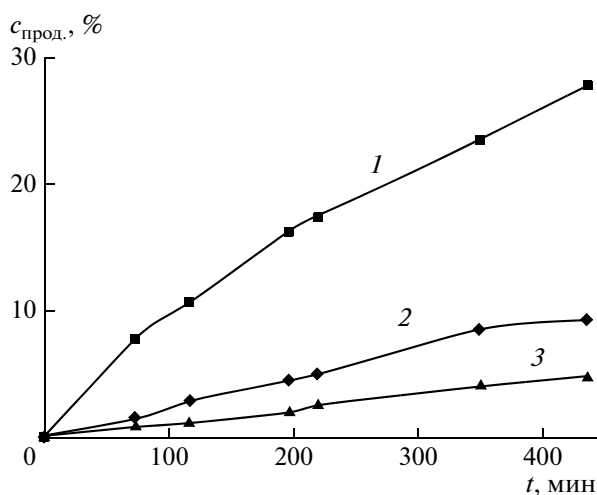


Рис. 3. Зависимости скорости накопления продуктов реакции окисления ИПБ в присутствии ТФП MnCl от времени: 1 — ДМФК, 2 — ГП ИПБ, 3 — АФ.

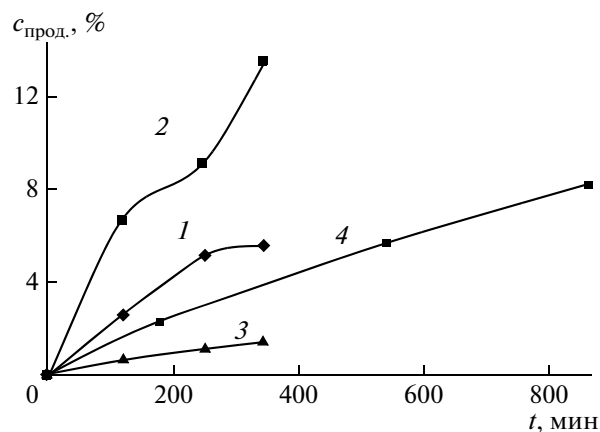


Рис. 4. Зависимости скорости накопления продуктов реакции при окислении ИПБ в присутствии ТФП Zn ($1-3$) и ТФП In (4); от времени: 1, 4 — ГП ИПБ, 2 — ДМФК, 3 — АФ.

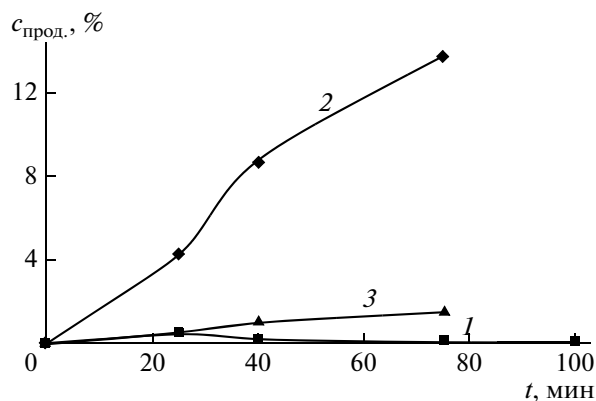


Рис. 5. Зависимости скорости накопления продуктов реакции при окислении ИПБ в присутствии ТФП Со от времени: 1 – ГП ИПБ, 2 – ДМФК, 3 – АФ.

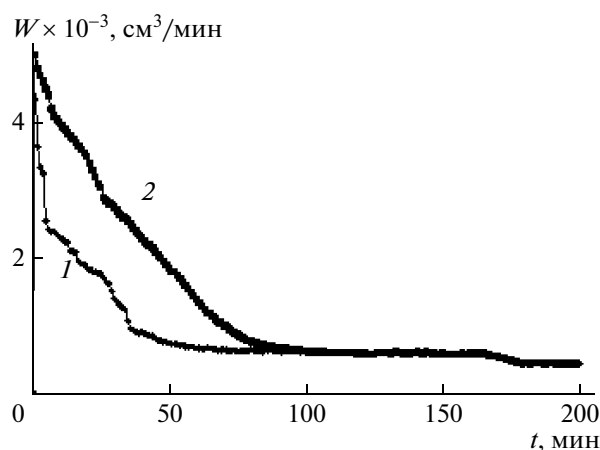


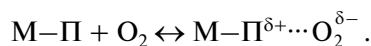
Рис. 6. Зависимости скорости поглощения кислорода от времени при окислении ИПБ в присутствии ТФ-ПМпС1 (1) и ТФПМпС1 и имидазола (2).

сущением, что указывает, вероятно, на разложение ГП. Данное предположение подтверждается тем, что в реакционной смеси находится ДМФК, образующейся в реакции окисления последовательно из ГП ИПБ. Снижение скорости поглощения кислорода во времени также можно объяснить накоплением ДМФК и АФ, которые, по сути, являются ингибиторами радикальных процессов.

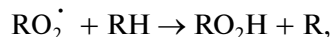
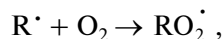
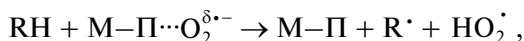
В системе ИПБ–ТФПСо (рис. 6) гидропероксид фактически не накапливается, наблюдается и уменьшение его выхода во времени. Вероятно, скорость разложения ГП ИПБ в данном случае выше, чем скорость его накопления. Несколько иначе ведут себя в реакции каталитического окисления ИПБ структурные аналоги порфиринов – металлофталоцианины (М–Ф) [9]. Разложение ГП происходит при использовании только М–Ф с металлами переменной валентности (Fe, Co, Mn) в центре порфиринового макроцикла. Этот эффект авторы работы [9] связывают с тем, что металлы переменной валентности наряду с активацией кислорода инициируют цепь аутоокисления, катализируя распад гидропероксида по механизму Габера–Вейса [19]. В нашем случае разложение гидропероксида происходит при использовании в качестве катализаторов и ТФП Me с металлами постоянной валентности (Cu, Zn). Эти различия можно объяснить, вероятно, особенностями электронного строения порфиринов и фталоцианинов.

Известно [8], что эффективный положительный заряд на атоме металла в М–Ф выше, а отрицательный заряд на координирующих атомах азота ниже, чем в М–П. Кроме того, σ -эффект у порфиринов больше, а дативный π -эффект, сдвигающий электронную плотность на координирующие атомы и далее на лиганд, меньше, чем у фталоцианинов. Все это соответствует меньшей электронодо-

норности фталоцианинового лиганда по сравнению с порфириновым. Каталитическое действие М–П, по аналогии с М–Ф [1], можно объяснить, вероятно, активацией молекулярного кислорода в результате экстраординации, которая сопровождается переносом электронной и спиновой плотности с центрального атома металла катализатора на кислород:



Координированный кислород обладает радикальными свойствами и поэтому способен оторвать атом водорода от молекулы углеводорода:



На первой стадии (экстраординация кислорода) большое значение имеет способность молекулы отдавать электрон, которая, в свою очередь, зависит от металла-комплексобразователя и величину которой можно оценить потенциалами окисления.

Потенциалы электрохимического окисления, измеренные методом вольтамперометрии ($E_{1/2}^{\text{ок}}$, В; ТБАСО₄, СУ-электрод, Ag/AgCl, CH₂Cl₂ представлены ниже:

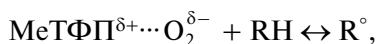
Co	Mn	Cu	Zn	In
0.51	0.79	1.06	0.82	1.13

Согласно представленным результатам, самые низкие потенциалы окисления имеют ТФП с металлами переменной валентности в центре пор-

фиринового макроцикла. Их окислительно-восстановительный цикл реализуется через ион центрального металла [8], а электронная плотность смещена с пиррольных колец на центральный атом. Однако даже у этих двух ТФП существуют некоторые различия электронного строения, которые и влияют на скорость процесса окисления и величину потенциала окисления. Кобальт образует сильноковалентный комплекс с азотами пиррольных колец, координационное пространство порфирина при этом существенно сужается, деформируется (гофрируется) и сама структура порфирина. Сужение полости за счет ковалентного связывания наблюдается и в молекуле ТФ-ПМн, однако марганец вытянут из плоскости N4 за счет взаимодействия с одним или несколькими экстралигандами. Цинк и индий не являются металлами переменной валентности, ТФП этих металлов имеют плоское строение, и их окислительно-восстановительный цикл реализуется через порфириновый лиганд, электронная плотность в молекулах равномерно распределена по всему порфириновому макроциклу. Таким образом, существенные различия в распределении электронной плотности в молекулах ТФП металлов зависят от металла-комплексобразователя и это отражается, в свою очередь, на каталитической активности М–П и селективности процесса окисления ИПБ в целом.

Судя по продуктам реакции, зарождение радикалов и образование ГП, ДМФК и АФ в присутствии ТФП Со, Cu, Mn, Zn проходит по двум конкурирующим реакциям:

активация кислорода



разложение гидропероксида



В случае использования ТФПСо, процесс разложения ГП является, вероятно, определяющим, происходит накопление ДМФК и АФ, и реакция прекращается (рис. 5).

Если критериями оценки каталитической активности М–П являются величина потенциала окисления и распределение электронной плотности в молекуле, то можно предположить, что добавление в систему электронодонорных соединений может изменить скорость процесса разложения ГП. Для подтверждения этого в систему был добавлен имидазол, в структуру которого входят два атома азота, имеющих неподеленные электронные пары. Экспериментальные данные по изучению кинетики поглощения кислорода в присутствии имидазола и ТФПМн представлены на рис. 6 (кривая 2). Для сравнения на том же рисунке представлена кинетическая кривая изменения скорости поглощения кислорода от времени в присутствии ТФП Мн без имидазола (рис. 6,

кривая 1). При введении имидазола в систему происходит активное поглощение кислорода в начальный момент времени, однако, имидазол в этом процессе, вероятно, расходуется, поэтому как только весь восстановитель прореагировал, реакция сразу же замедляется до скорости окисления без введения имидазола. При добавлении имидазола в систему, содержащую ТФПСо, поглощения кислорода не наблюдается. Не влияет введение имидазола и на скорость реакции окисления и при использовании ТФП Cu, Zn и In.

Эффект ускорения реакции окисления ИПБ в присутствии ТФП Мн и имидазола можно объяснить образованием смешанного экстракомплекса $(\text{O}_2)\text{MnTФП}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$. В данном комплексе проявляется *транс*-влияние — аналогичное *транс*-эффекту Черняева, открытого и изученного им на соединениях платины [22]. Электронная природа этого явления, рассмотренная с современных позиций в работе [23], может быть основой для рассмотрения экстраординации на тетрафенилпорфинах металлов. Если пятое и шестое координационные места заняты однородными лигандами, то d_{xy} - и d_{yz} -орбитали марганца остаются симметричными. Если же лиганды неодинаковые и при этом один из них более сильный электронодонор, т.е. создается более сильное поле, и по электростатическим соображениям, орбитали смещаются в сторону второго лиганда. Последний не может приблизиться для образования прочной связи, если является только δ -донором. Если в *транс*-положении к сильному δ -донору расположен π -акцептор, его присоединение сильно облегчается. Возникают благоприятные условия для связывания даже таких слабых δ -доноров, как кислород, молекула которого акцептирует t_{2g} -электронные пары на разрыхляющие π_z -орбитали. Образующаяся дативная π -связь обеспечивает достаточное связывание кислорода. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является образование отрицательно заряженных форм кислорода.

Сравнивая состав продуктов окисления изопропилбензола в присутствии тетрафенилпорфина марганца до и после введения имидазола, можно заметить некоторые различия и в накоплении продуктов реакции (рис. 7). Кривая накопления ГП ИПБ в системе с имидазолом имеет более вогнутый характер, т.е. наблюдаются снижение выхода по ГП ИПБ (рис. 7, кривая 2) и увеличение выхода по спирту и кетону (рис. 7, кривые 3 и 4).

Снижение выхода ГП ИПБ и увеличение выхода по спирту и кетону также указывают на то, что введение электронодонорного соединения в систему увеличивает скорость процесса и активации кислорода и разложения ГП.

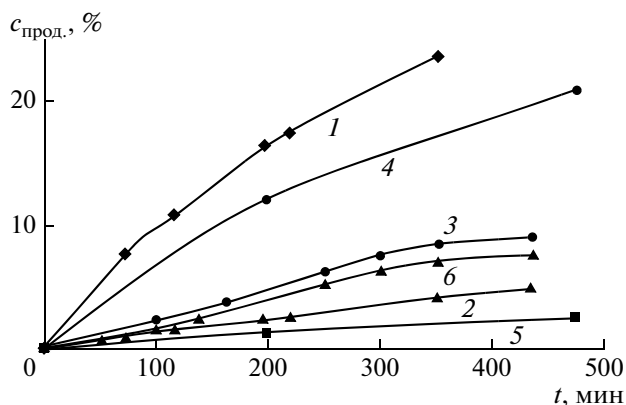


Рис. 7. Накопление продуктов реакции окисления ИПБ в присутствии ТФП Мп (1–3) и ТФП Мп и имидазола (4–6): 1, 4 – ДМФК; 2, 5 – ГП ИПБ; 3, 6 – АФ.

Таким образом, рассмотрено влияние металла комплексообразователя в молекуле ТФП на его электрохимические потенциалы и распределение электронной плотности в порфириновом макроцикле. Найдены корреляции указанных параметров и каталитической активности М–П в реакциях окисления ИПБ молекулярным кислородом. Показано, что в присутствии электронодонорного соединения имидазола увеличивается скорость протекания реакции окисления, вероятно, в результате образования смешанного экстракомплекса тетрафенилпорфина марганца с имидазолом и увеличению скорости образования отрицательно заряженных форм кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. и др. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
2. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 1. С. 3.
3. Hock H., Kropf H. // J. Pract. Chem. 1959. V. 9. № 3/4. P. 173.
4. Kropf H., Vogel W., Seckel P. // J. Liebigs Ann. Chem. 1977. V. 7. P. 1125.
5. Kropf H., Ivanov S.K., Spangenberg J. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. V. 45. № 1. P. 115.
6. Lever A.B.P. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965. V. 7. P. 27.
7. Manassen J. // Catalysis Rev. 1974. V. 9. № 1. P. 223.
8. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 334 с.
9. Ениколопан Н.С., Богданова К.А., Аскаров К.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 20.
10. Daniel Mansay, Lean-Francipis Bartoli, Pierretti Battioni et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1222.
11. Alan W. Schwabacher, Michael I. Weinhouse, Maria-Teresa M. Auditor, and Richard A. Lemer // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 2344.
12. Mochado A.M., Drechsel F.W.S.M., Makagari S. // J. Colloid and Interface Science. 2002. V. 254. P. 158.
13. Bartoli C.B.J., Frapart Y., Dansette P.M. et al. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 263. P. 200.
14. Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Микубаева Е.В., Сироткина Е.Е. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. Т. 312. № 3. С. 91.
15. Battioni P., Renaud J.P., Bartoli J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. № 11. P. 8462.
16. Fuhrhop J.-H., Smith K.M. // Porphyrins and Metalloporphyrins / Ed. by K.M. Smith. Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 757.
17. Эмануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Т. и др. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1976. 35 с.
18. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.
19. Haber F., Weiss // J. Proc. Roy. Soc., A. 1934. V. 147. P. 332.
20. Блюмберг Э.А., Майзус З.К., Нориков Ю.Д., Скибида И.П. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 358.
21. Эмануэль Н.М., Галл Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М.: Наука, 1984. 376 с.
22. Manassen J. // Catalysis Rev. 1974. V. 9. P. 223.
23. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. С. 339.