

УДК 541.49:577.112.37:544.4

БИОНЕОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. Э. Б. Зейналов^{1,*}, Э. Р. Гусейнов¹, С. К. Шарифова¹,
А. Б. Гусейнов¹, Ф. А. Абдуллаева¹, Э. И. Сулейманова²

¹Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Министерства науки
и образования Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

*e-mail: iradam@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

Углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве активной матрицы для размещения и переноса биомодулирующих компонентов. Представляется, что область применения таких систем может распространяться и на реакции аэробного и пероксидного окисления углеводородов. В работе исследованы железосодержащие многостенные углеродные нанотрубки (Fe@МУНТ) и дигидрат глицината марганца $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве активной каталитической системы аэробного окисления углеводородов. Идентификацию полученных исходных соединений проводили с помощью инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и элементного анализа. В качестве модельной тестовой реакции использован процесс аэробного окисления кумола. Установлено, что соединения, взятые отдельно, ускоряют реакцию в 10–12 раз по сравнению с контрольным образцом, тогда как при совместном использовании Fe@МУНТ и дигидрата глицината марганца скорость реакции возрастает многократно, достигая значения $373 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин}$. Предложена схема процесса окисления, описывающего наблюдаемый синергический эффект. Использование таких каталитических систем имеет интересную перспективу для дальнейших исследований в области бионеорганического катализа.

Ключевые слова: аминокислота, кристаллогидрат хлорида марганца(II), изопропилбензол (кумол), дигидрат глицината марганца, аэробное окисление, железосодержащие многостенные углеродные нанотрубки, скорость окисления, каталитическая активность, EDX-анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24080045, EDN: LOKARK

ВВЕДЕНИЕ

Для промышленного производства оксигенатов был разработан ряд реакций каталитического окисления углеводородов молекулярным кислородом. Однако, несмотря на активные усилия по поиску эффективных каталитических систем, эпоксидирование олефинов, гидроксилирование ароматики и селективная конверсия алканов по-прежнему остаются сложной задачей. Все эти реакции являются экзотермическими, плохо регулируемыми и только определенная группа каталитических систем мо-

жет действовать достаточно избирательно в мягких условиях [1]. Анализ литературы показывает, что среди таких селективных катализаторов особого внимания заслуживают металлокомплексные соединения для направленного регулирования метаболических процессов и металлсодержащие углеродные нанокатализаторы. В этом контексте речь идет о создании новых типов катализаторов, которые могли бы эффективно работать в биологических системах, регулируя биохимические процессы и осуществляя целенаправленные превращения субстратов,

в частности, в функциональных окислительно-восстановительных процессах.

Металлокомплексный катализ окисления углеводов получил широкое развитие в ряде фундаментальных трудов и в особом представлении не нуждается [2–6].

Превращения углеводов под действием металлокомплексных катализаторов представляются перспективным направлением. Действительно, в отличие от почти всех используемых в настоящее время окислительных процессов реакции с металлокомплексами протекают при относительно низких температурах и являются, как правило, селективными. То же самое можно отнести к нанокаталитическим системам [7] и, в частности, к углеродному нанокатализу [8–16].

Замечено, что реакции протекают значительно более эффективно, если в реакционной смеси присутствуют определенные добавки. В этом смысле интересен биомиметический подход, когда биологически активные соединения значительно усиливают активность катализаторов. Эти добавки, в частности аминокислоты и их производные или гетероциклические амины, часто являются потенциальными лигандами для металл-ионных центров [17–24]. Очень интересно, что во многих случаях только конкретные специфические молекулы могут играть роль эффективных сокатализаторов, а даже очень похожие соединения оказываются гораздо менее реакционноспособными или совсем не активными в катализе.

Среди активных сокатализаторов в реакциях аэробного и пероксидного окисления углеводов определенный интерес представляют аминокислоты и их производные [25]. Некоторые из этих реакций можно даже рассматривать как биомиметические модели соответствующих процессов окисления, протекающих в живых клетках.

В настоящей работе проведены эксперименты по совместному применению металлсодержащих углеродных нанотрубок с солью аминокислоты в реакции окисления кумола молекулярным кислородом. Ранее [26] показано, что сочетание углеродных

нанотрубок с солью аминокислоты может активно катализировать процесс аэробного окисления углеводов. В данной статье представлены результаты работ по синтезу и применению марганцевой соли аминокислоты $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и железосодержащих многостенных углеродных нанотрубок (Fe@МУНТ), а также по изучению каталитической активности указанных соединений в модельной реакции окисления.

Цель работы – создание предпосылок для формирования новых биомиметических моделей процессов окисления, протекающих на клеточном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реагенты: аминокислотная кислота (глицин) (“х.ч.”), кристаллогидрат хлорида марганца(II) $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”), изопропилбензол (кумол) (“х.ч.”), Fe@МУНТ .

Синтез и исследование дигидрата глицина-та марганца $[\text{Mn}(\text{Amk})_2]$. Марганцевую соль аминокислотной кислоты синтезировали по методике [27]. Синтезированный продукт – аморфный порошок светло-розового цвета, хорошо растворимый в воде, но не растворимый в спиртах, ацетоне и углеводородах.

Температуру плавления продукта определяли на оптическом микроскопе Der Mikro-Heiztisch BOËTIUS (Германия), оборудованном нагревательным столиком. На нем же выполнены фотографии синтезированного продукта на разных этапах плавления (рис. 1).

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре Nicolet IS-10 фирмы ThermoScientific (США). В ИК-спектре синтезированного продукта отчетливо прослеживаются полосы поглощения валентных колебаний для NH -связей группы NH_3^+ в областях $\nu_{\text{NH}} = 3018.98$ и 3069 см^{-1} , а также характерные полосы поглощения фрагментов карбоксильной группы $\nu_{\text{COO}^-/\text{C=O}}$ при 1629 , 1570.75 , 1408.97 и 1343.66 см^{-1} .

Синтез и исследование Fe@МУНТ . Синтез Fe@МУНТ осуществлялся пиролизом углеводородного сырья (циклогексана) в присут-

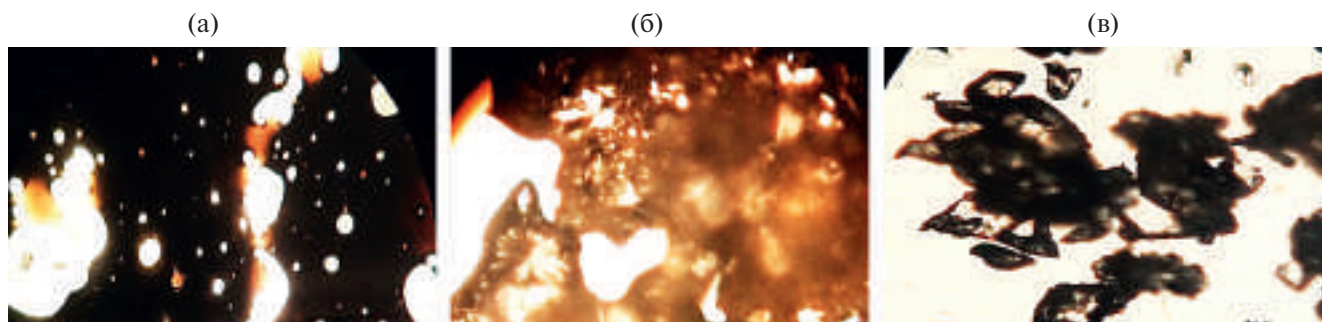


Рис. 1. Оптические изображения глицината марганца $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе его плавления: а – 25°C, б – 230°C и в – 270°C.

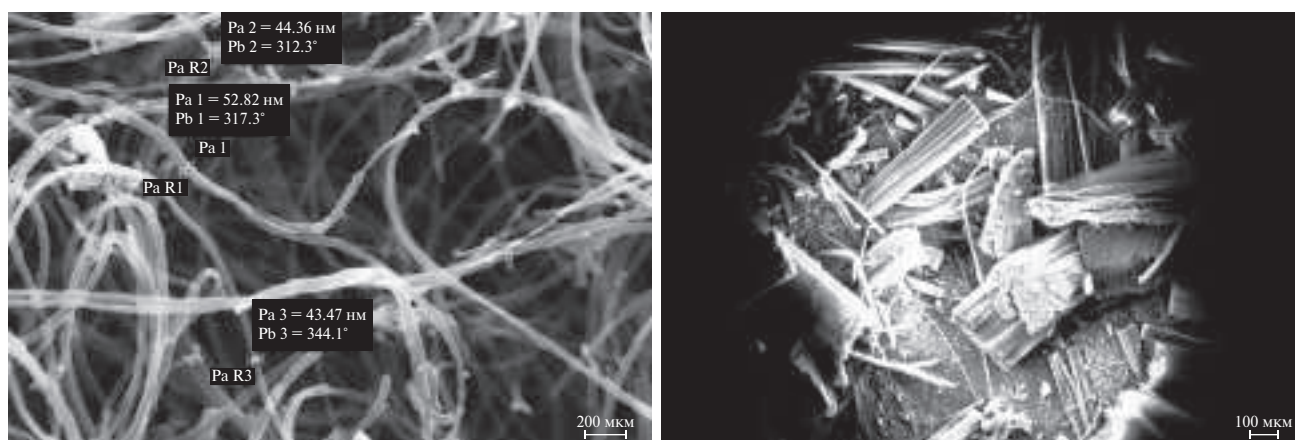


Рис. 2. СЭМ-снимки синтезированных Fe@МУНТ.

ствии ферроцена (прекурсора-катализатора) с последующим осаждением химических паров (метод CVD) [28, 29]. Элементный анализ синтезированных Fe@МУНТ был проведен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss (Sigma VP) (Германия). Для определения процентного содержания железа был использован стандартный метод определения зольности в углеродных нанотрубках [30].

Результаты СЭМ-анализа синтезированных Fe@МУНТ представлены на рис. 2. Видно, что синтезированный наноматериал состоит практически полностью из трубчатых структур, что указывает на его высокую чистоту. Углеродные нанотрубки имеют правильную форму без ответвлений и изломов, что говорит об их высоком качестве и малой дефектности. Измеренные на снимке диаметры трубок лежат в пределах 40–55 нм. Средняя длина полученных нанотрубок составляет 500–700 мкм.

На рис. 3 представлены результаты анализа элементного состава синтезированного образца. На поверхности Fe@МУНТ зафиксировано 93.6 мас.% углерода и 2.5 мас.% соединений железа. Объемное содержание железа, найденное по методу [30], несколько отличается и составляет 3.1 мас.%.

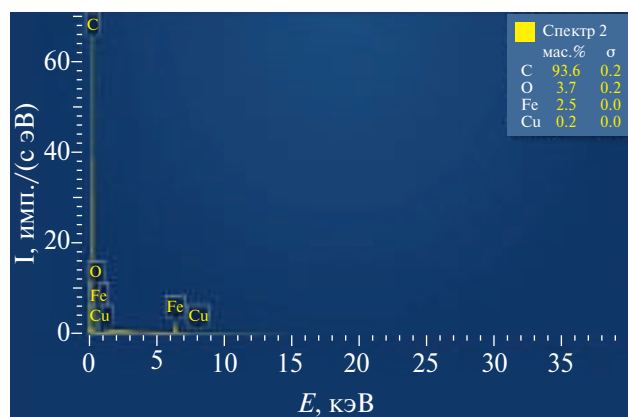


Рис. 3. Результаты EDX-анализа элементного состава синтезированных Fe@МУНТ.

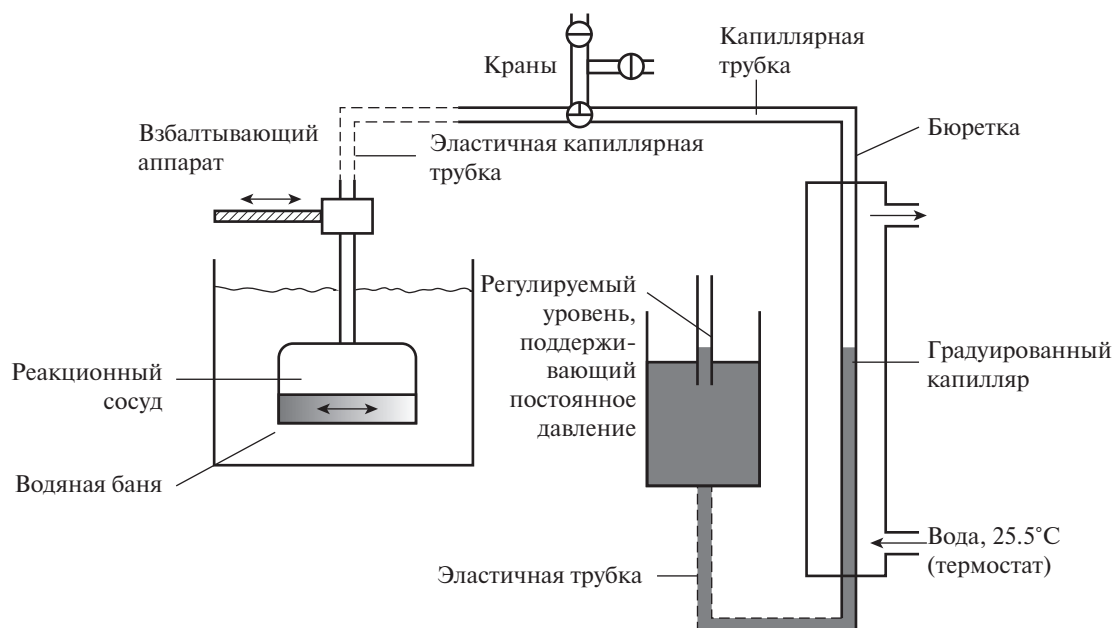


Рис. 4. Схематическое изображение газометрической установки для измерения количества поглощенного кислорода в реакциях окисления [18, 19].

Аэробное окисление кумола в присутствии $[\text{Mn}(\text{Amk})_2]$ и $[\text{Fe}@\text{МУНТ}]$. Для определения активности добавок в окислительной среде использовали жидкофазное инициированное окисление кумола 2,2'-азобисизобутиронитрилом. Реакцию проводили при температуре $100 (\pm 0.1)^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $p(\text{O}_2) = 20 \text{ кПа}$ (воздух). Это условие является наиболее подходящим для предварительного корректного определения активности любых примесей. Используемый кумол имел чистоту 98% (Aldrich). Объем реакционной смеси составлял 10 см^3 (25°C) [31–33].

Скорость окисления измеряли по количеству потребленного кислорода с использованием объемной установки (рис. 4).

Кинетические кривые окисления подвергали графическому дифференцированию для определения скоростей окисления. Скорость окисления определяли по тангенсу угла наклона графических линий поглощения кислорода. Скорость поглощения кислорода $1 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин} = 6.8 \times 10^{-7}/V$, моль $\text{O}_2/(\text{л с})$, где V – реакционный объем, см^3 . Средняя погрешность измерений составила 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены кинетические кривые поглощения кислорода при аэробном окислении изопропилбензола (кумола) при температуре 100°C в присутствии добавок $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}@\text{МУНТ}$.

Из кинетики поглощения кислорода (рис. 5) видно, что комплекс Mn обладает значительной каталитической активностью и ускоряет реакцию в 10 раз (рис. 5, линия 1), а добавки $\text{Fe}@\text{МУНТ}$ – в 12 раз (рис. 5, линия 4) по сравнению с образцом изопропилбензола, не содержащим добавок (рис. 5, линия 2). При совместном же использовании комплекса $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}@\text{МУНТ}$ скорость реакции многократно возрастает и достигает $373 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин}$ (рис. 5, линия 3). Таким образом, при суммарной дозировке катализатора 2 г/л и температуре 100°C скорость реакции окисления кумола по сравнению с контрольным образцом возрастает в 75 раз. Полученные результаты свидетельствуют о проявлении необычно сильного каталитического эффекта и о перспективах использования синергических смесей комплексов аминокислот с металлсодержащими углеродными нанотрубками в качестве эффективных

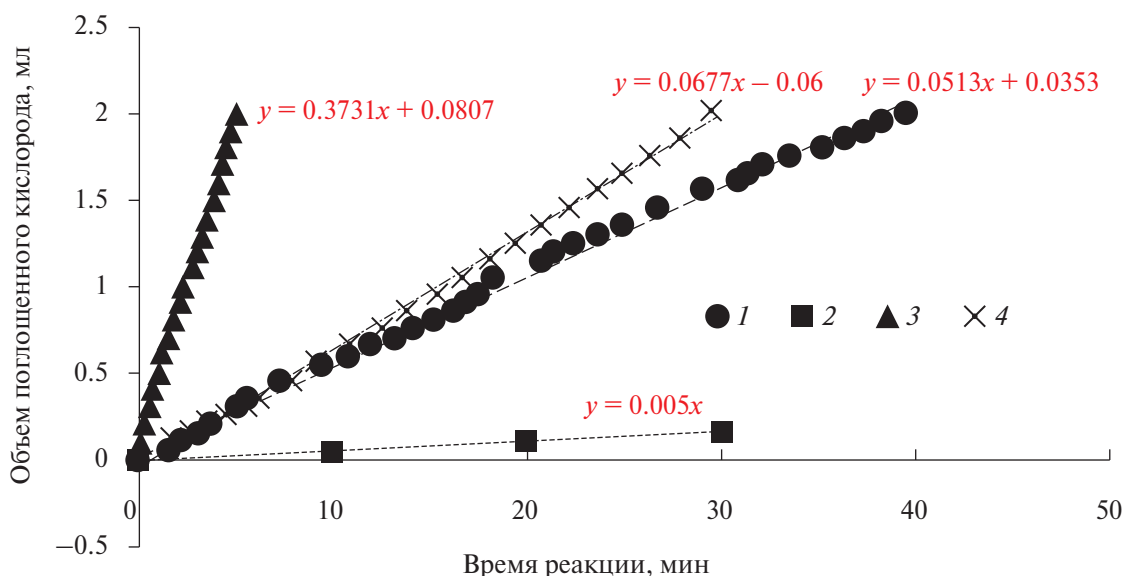


Рис. 5. Кинетические зависимости поглощения кислорода при аэробном окислении кумола в отсутствие добавок (2) и в присутствии $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), Fe@МУНТ (4) и смеси $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Fe@МУНТ (3) (объем реакционной смеси 10 см³, температура 100°C; количество добавок: $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2 г/л (2), $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Fe@МУНТ – по 1 г/л (3), Fe@МУНТ – 2 г/л (4)).

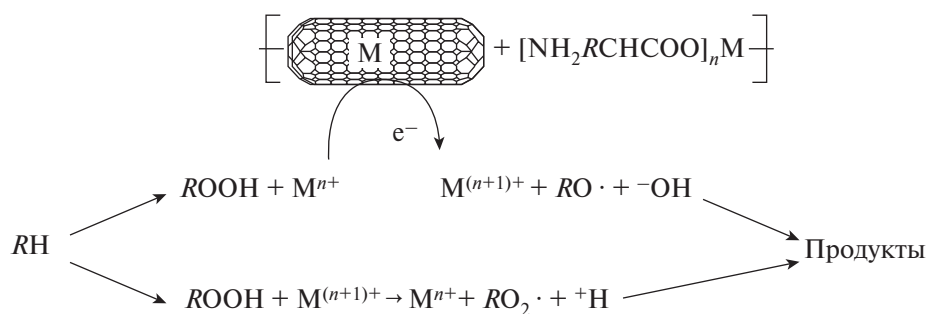


Рис. 6. Общая схема реакции аэробного окисления жидкого углеводорода (RH) в присутствии солей аминокислот и металлсодержащих углеродных нанотрубок (M – металл).

катализаторов для окислительно-восстановительных процессов в углеводородных и биологических системах.

Общая схема процесса представлена на рис. 6. В результате совместного действия металлов в составе углеродных нанотрубок (железа) и комплекса аминокислоты (марганца) гидропероксид (ROOH) интенсивно распадается с образованием радикалов, активно катализирующих цепной процесс окисления углеводорода. Таким образом, смесь металлокомплексов аминокислот с металлсодержащими углеродными нанотрубками можно рассматривать как активный каталитический комплекс в цепных ре-

акциях аэробного жидкофазного окисления углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы марганцевая соль глицина $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и железосодержащие МУНТ. Согласно результатам СЭМ-анализа синтезированный наноматериал состоит практически полностью из трубчатых структур. Измеренные на снимках диаметры трубок лежат в пределах 43.47–52.82 нм, а средняя длина составляет 500–700 мкм.

Добавки $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Fe@MUNT в реакционную зону реакции аэробного окисления кумола ускоряют реакцию в 10–12 раз, тогда как при совместном использовании эквимолекулярных количеств указанных добавок наблюдается сильнейший синергический эффект (скорость реакции окисления кумола по сравнению с контрольным образцом возрастает в 75 раз) за счет интенсивного распада гидропероксида под действием образующегося активного каталитического комплекса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moro-oka Y., & Akita M.* Bio-inorganic Approach to Hydrocarbon Oxidation // *Catal. Today*. 1998. V. 41. № 4. P. 327–338. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00023-6)
2. *Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е.* Металлокомплексный катализ в окислительных процессах. Кинетика и механизм // *Вестн. МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. 2009. Т. 4. № 6. С. 3–32.
3. *Matienko L.I., Mosolova L.A., Zaikov G.E.* Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation: New Perspectives. N. Y.: Nova Science, 2010.
4. *Shulpin G.B., Kozlov Y.N., Shulpina L.S.* Metal Complexes Containing Redox-Active Ligands in Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols: A review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. P. 1046. <https://doi.org/10.3390/catal9121046>
5. *Shulpin G.B., Shulpina L.S.* Oxidation of Organic Compounds with Peroxides Catalyzed by Polynuclear Metal Compounds // *Catalysts*. 2021. V. 11(186). P. 1–37. <https://doi.org/10.3390/catal11020186>
6. *Ma Z., Mahmudov K.T., Aliyeva V.A., Gurbanov A.V., da Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.* Peroxides in Metal Complex Catalysis // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 437. P. 213859. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213859>
7. *Зейналов Э.Б., Гусейнов Э.Р.* Нанокатализ. Акцент // *Азерб. хим. журн.* 2018. № 2. С. 40–43.
8. *Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Ибрагимов Х.Д., Ищенко Н.Я.* Многостенные углеродные нанотрубки, содержащие металл в качестве катализатора // *Нефтегазовые технологии*. 2011. Т.6. С. 69–72.
9. *Zeynalov E.B., Friedrich J.F., Hidde G., Ibrahimov H.J., Nasibova G.G.* Brominated Carbon Nanotubes as Effective Catalysts for Petroleum Hydrocarbons Aerobic Oxidation // *Oil Gas Eur. Mag.* 2012. № 1. P.45–48.
10. *Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I., Vishnyakov V.M.* Carbon Nanotubes Catalysis in Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Hydrocarbons: Influence of Nanotube Impurities // *J. Phys. Chem. Solids*. 2019. V. 127. № 4. P. 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.031>
11. *Zeynalov E.B., Huseynov A.B., Huseynov E.R., Salmanova N.I., Nagiyev Ya.M., Abdurakhmanova N.A.* Impact of as-Prepared and Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Hydrocarbons // *Chem. Chem. Technol.* 2021. V. 15. № 4. P. 479–485. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.479>
12. *Зейналов Э.Б., Нагиев Я.М., Гусейнов А.Б., Надири М.И., Гулиев А.Д., Салманова Н.И., Аббасов М.Х., Назаров Ф.Б., Анаева Р.Р.* Аэробно-пероксидное окисление нафталина в присутствии переходного металла на наноуглеродном носителе // *SOCAR Proc.* 2022. № 4. P. 142–149.
13. *Нагиев Я.М., Анаева Р.Р., Салманова Н.И., Надири М.И., Гусейнов А.Б., Зейналов Э.Б.* Каталитическая активность железосодержащих углеродных нанотрубок в реакции окисления фракции дизельного топлива // *SOCAR Proc.* 2023. № 3. P. 182–189.
14. *Efendieva L.M., Aliyeva L.I., Ismailov E.G., Nuriev L.G., Suleimanova S.A., Abbasov V.M.* Aerobic Oxidation of a Naphtene–Paraffin Concentrate in the Presence of Reduced Graphene Oxide // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 542–547.
15. *Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Ryabova N.V.* Catalytic Systems of Cumene Oxidation Based on Multiwalled Carbon Nanotubes // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. № 3. P. 462–468. <https://doi.org/10.1134/S0036024415030164>
16. *Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К., Алиева А.З., Кабеткина Ю.П.* Применение фуллеренов и нанотитан диоксидов в качестве перспективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов до карбоновых

- кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки (спец. выпуск, посвященный 90-летию юбилею академика Зейналова Б.К.) 2007. Т. 3. № 30. С. 34–37.
17. Siegbahn P.E., Blomberg M.R. Transition-Metal Systems in Biochemistry Studied by High-Accuracy Quantum Chemical Methods // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 2. P. 421–438. <https://doi.org/10.1021/cr980390w>
18. Crabtree R.H., Loch J.A., Gruet K., Lee G.-H., Borgmann C. Substrate Binding and Activation Via Pendant Hydrogen-Bonding Groups as an Approach to Biomimetic Homogeneous Catalysis // J. Organomet. Chem. 2000. V. 600. № 7–11. P. 14995.
19. Dunietz B.D., Beachy M.D., Cao Y., Whittington D.A., Lippard S.J., Friesner R.A. Large Scale Ab-Initio Quantum Chemical Calculation of the Intermediate in the Soluble Methane Monooxygenase Catalytic Cycle // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 2828–2839.
20. Shulpin B.G. Metal-Catalyzed Hydrocarbon Oxygenations in Solutions: the Dramatic Role of Additives: A Review // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189(1). P. 39–66. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00196-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00196-6)
21. Filizola M., Loew G.H. Probing the Role of Protein Environment in Compound I Formation of Chloroperoxidase (CPO) // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 3599–3605.
22. Himo F., Eriksson L.A., Maseras F., Siegbahn P.E.M. Catalytic Mechanisms of Galactose Oxidase: A Theoretical Study // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8031–8036. <https://doi.org/10.1021/ja994527r>
23. Moenne-Loccoz P., Richter O.-M.H., Huang H.-W., Wasser J.M., Ghiladi R.A., Karlin K.D., Vries S. de. Nitric Oxide Reductase from *Paracoccus Denitrificans* Contains an Oxo-Bridged Heme/Nonheme Diiron Center // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 9344–9345.
24. Hay B.P. & Hancock R.D. The Role of Donor Group Orientation as a Factor in Metal Ion Recognition by Ligands // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. № 1. P. 61–78.
25. Shulpin G.B. Metal-Catalysed Hydrocarbon Oxidations // С. R. Chim. 2003. V. 6. № 2. P. 163–178. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00021-3)
26. Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Садыхова Г.К. Комплексная соль кобальта (II) с триптофаном как биомиметический катализатор в реакциях окисления углеводов // Сб. тез. докл. XII Междунар. конф. молодых ученых по нефтехимии. 2018. С. 429–431.
27. Zeynalov S.B., Huseynov E.R., Sharifova S.K., Abdullayeva F.A., Abbasov M.G., Sharifova A.K. Synthesis and Study of Complex Compounds Based on Ferric Chloride (FeCl_3) Reactions with Amino Acids // Chem. Probl. 2020. № 2 (18). P. 229–236. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-229-236>
28. Abdullayeva S., Musayeva N.N., Frigeri C., Huseynov A.B., Jabbarov R.B., Abdullayev R.B., Sultanov Ch.A., Hasanov R.F. Characterization of High Quality Carbon Nanotubes Synthesized Via Aerosol–CVD // Adv. Phys. 2015. V. 11. № 4. P. 3229–3240. <https://doi.org/10.24297/jap.v11i3.6943>
29. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Ушакова А.Е. Способы получения упорядоченных углеродных нанотрубок и нановолокон методом химического осаждения из пара // Углеродные наноструктуры. 2006. № 2. С. 45–51.
30. ГОСТ Р 58356–2019. Нанотрубки углеродные одностенные. Технические требования и методы испытаний.
31. Tsepalov V.F., Kharitonova A.A., Gladyshev G.P., Emanuel N.M. Determination of the Rate Constants and Inhibition Coefficients of Phenol Antioxidants with the Aid of Model Chain Reactions // Kinet. Catal. 1977. V. 18. № 5. P. 1034–1041.
32. Zeynalov E.B., Vasnetsova O.A. Kinetic Screening of Inhibitors of Radical Reactions. Baku: Elm, 2015. 228 p.
33. Zeynalov E.B., Allen N.S. Simultaneous Determination of the Content and Activity of Sterically Hindered Phenolic and Amine Stabilizers by Means of an Oxidative Model Reaction // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. № 2. P. 847–853.