

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dewanjee M.K. Radioiodination: Theory, Practice and Biomedical Applications. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 1992. – 118 p.
- Knochel P., Dohle W., Gommermann N., Kneisel F.F. Synthese hoch funktionalisierter organomagnesiumreagentien durch Halogen-Metall-Austausch // *Angew. Chem.* – 2003. – № 115. – S. 4438–4456.
- Zauhar J., Bandrauk A.D., Truong K.D., Michel A. Synthesis of dicyanomethyl and nitro substituted p-polyphenyls and their salts // *Synthesis.* – 1995. – № 6. – P. 703–706.
- D'Auria M., de Luca E., Mauriello G., Racioppi R., Sleiter G. Photochemical substitution of halogenopyrrole derivatives // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 1997. – № 16. – P. 2369–2374.
- Benhida R., Blanchard P., Fourrey J.-L. A mild and effective iodination method using iodine in the presence of bis-(trifluoroacetoxy)iodobenzene // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – № 38. – P. 6849–6852.
- Ishikawa N., Sekiya A. The iodination of benzene with Iodine in the thallium (III) trifluoroacetate-trifluoroacetic acid system // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1974. – V. 47. – № 7. – P. 1680–1682.
- Вейганд К., Хильгетатт Г. Методы эксперимента в органической химии / Под ред. Н.Н. Суворова. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
- Вацадзе С.З., Титанюк И.Д., Черников А.В., Зык Н.В. Синтез диод- и триоданилинов иодированием анилина дихлориодатом калия и получение 1,3,5-триодбензола // *Известия АН. Сер. Хим.* – 2004. – № 2. – С. 450–452.
- Чайковский В.К., Скороходов В.И., Филимонов В.Д. Синтез и использование N-иодсукцинимидов в H₂SO₄ как эффективного реагента для иодирования дезактивированных ароматических соединений // *Журнал органической химии.* – 2001. – Т. 37. – № 10. – С. 1572–1573.
- Brenan M.P. Composes iodes obtenus avec la metanitriline // *C. r. Acad. Sci.* – 1903. – V. 138. – P. 1503–1505.
- Мороз А.А., Белобородова И.А. Иодирование аминоантрахинонов // *Журнал органической химии.* – 1981. – Т. 17. – № 12. – С. 2612–2615.
- Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. A new, one-step, effective protocol for iodation of aromatic and heterocyclic compounds via aprotic diazotization of aminoarenes // *Synthesis.* – 2007. – № 1. – P. 81–84.
- Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Скороходов В.И. Иодирование ароматических соединений N-иодсукцинимидом в органических растворителях в присутствии H₂SO₄ // *Известия вузов. Сер. Хим. и хим. технол.* – 2002. – Т. 45. – № 3. – С. 48–51.
- Чайковский В.К. Эффективные методы иодирования ароматических соединений и суперэлектрофильные иодирующие системы. Использование иодаренов в органическом синтезе: Дис. ... докт. хим. наук. – Томск, 2002. – 315 с.
- Niemann C., Redemann C.E. The synthesis of dl-3,5-diiodo-4-(2',4'-diiodo-3'-hydroxy phenoxy)-phenylalanine, a physiologically inactive isomer of thyroxine // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1941. – V. 63. – № 6. – P. 1549–1552.
- Maya F., Tour J.M. Synthesis of terphenyl oligomers as molecular electronic device candidates // *Tetrahedron.* – 2004. – V. 60. – № 1. – P. 81–92.
- Mattern D.L., Chen X. Direct polyiodination of benzenesulfonic acid // *J. Org. Chem.* – 1991. – V. 56. – № 20. – P. 5903–5907.
- Чайковский В.К., Харлова Т.С., Филимонов В.Д. Иодирование ароматических нитросоединений суперактивным реагентом на основе хлорида иода // *Известия АН. Сер. Хим.* – 1999. – № 7. – С. 1303–1306.

Поступила 18.02.2008 г.

УДК 547.979.733:665.652.86

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ МЕТАЛЛОВ

Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: see@ipc.tsc.ru

Исследовано каталитическое окисление изопропилбензола молекулярным кислородом в присутствии тетрафенилпорфинов Co, Cu, Zn, In, Sn, Al. Показано, что тетрафенилпорфины Co, Cu и Zn являются очень активными катализаторами, т. к. наряду с активацией кислорода катализируют распад гидроперекиси изопропилбензола. Тетрафенилпорфины In, Sn, Al менее активны в изученной реакции, поскольку они не катализируют распад гидроперекиси. Найдено, что каталитическая активность тетрафенилпорфинов металлов изменяется антибатно их потенциалам электрохимического окисления, за исключением тетрафенилпорфина Cu.

Решение проблемы селективного окисления углеводородов различного строения в целевые продукты с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода является приоритетным направлением катализа и предполагает использование металлокомплексных катализаторов [1, 2]. Высокоэффективными катализаторами многих химических реакций, в том числе и каталитического окисления углеводородов молекулярным кислородом, являются металлопорфирины и металлофталоцианины [3, 4]. Каталитическая активность металлопорфириновых и металлофталоцианиновых соединений обусловлена их строением: в плоской,

циклической, с развитой системой π -сопряжения молекуле пятое и шестое координационные места иона центрального металла доступны для координации молекул реагентов каталитической реакции, а развитая система π -сопряжения облегчает перераспределение электронной плотности внутри реакционного комплекса, что снижает активационный барьер реакции [5].

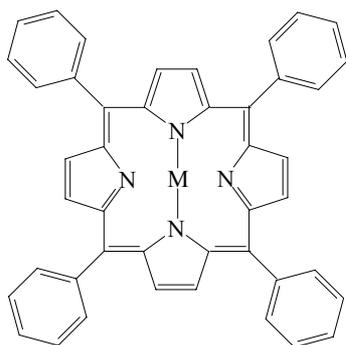
До настоящего времени систематические исследования реакции каталитического окисления молекулярным кислородом алкилароматических углеводородов и олефинов проводили, в основном, на фталоцианиновых соединениях различного

строения. Каталитическую активность металлопорфиринов начали изучать сравнительно недавно, что связано, вероятно, с их меньшей доступностью и стабильностью по сравнению с металлофталоцианинами [3]. Однако, если окисление алкилароматических соединений в присутствии фталоцианинов металлов проводят, как правило, при температурах 80...100 °С, то в присутствии порфиринов окисление можно проводить при более низких температурах.

Целью настоящего исследования является изучение поведения тетрафенилпорфинов (ТФП) Co, Cu, Zn, In, Sn и Al в реакции каталитического окисления алкилароматического углеводорода – изопропилбензола (ИПБ) молекулярным кислородом.

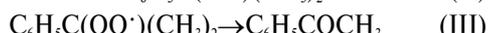
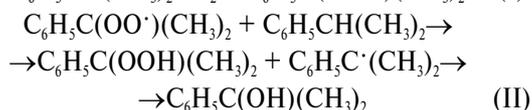
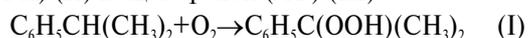
Методика эксперимента

Изопропилбензол (х.ч., 99 %) был получен от Aldrich. ТФП Co, Cu, Zn, In, Sn и Al (формула 1) были синтезированы по методикам, опубликованным в [6, 7]. Перед использованием порфирины дополнительно очищали хроматографированием через окись алюминия (элюент – хлороформ или хлороформ:метанол = 50:1).



где M=Co, Cu, Zn, In, Sn, Al.

Окисление ИПБ проводили на газометрической установке [8] при температуре 60 °С. В реактор помещали 0,7 моль ИПБ и 0,12 мас. % ТФП металла. При окислении ИПБ (схема 2) образуются следующие продукты: гидроперекись изопропилбензола (ГП ИПБ) (I), диметилфенилкарбинол (ДМФК) (II) и ацетофенон (АФ) (III).



Содержание в реакционной массе основного продукта реакции – гидроперекиси изопропилбензола определяли иодометрически [9]. Другие продукты окисления – ацетофенон и диметилфенилкарбинол, анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Perkin Elmer Sigma 2В с плазменно-ионизационным детектором на колонке SE-52 (длина колонки 33 м)

в режиме программирования температуры. Электронные спектры поглощения ТФП Al до и после реакции окисления снимали на спектрофотометре Sprecord M40.

Определение потенциалов электрохимического окисления ТФП металлов осуществляли методом вольтамперометрии на стационарных электродах на полярографе РА-2. Окисление проводили в хлористом метиле на торцевом стеклоуглеродном электроде. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, фоновым электролитом – 0,05 М тетрабутиламмоний перхлорат. Диапазон концентраций деполаризатора составлял 10^{-5} ... 10^{-3} М. Потенциалы окисления $E_{1/2}^{ox}$ 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. %.

Результаты и обсуждение

Каталитическую активность тетрафенилпорфинов оценивали по скорости поглощения кислорода системой ТФП – ИПБ. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии ТФП Co, Cu, Zn, In, Sn, Al представлены на рис. 1-3. По характеру протекания процесса все кинетические кривые можно разделить на две группы. Кинетические кривые первой группы (рис. 1), полученные при окислении ИПБ в присутствии ТФП Co, Cu и Zn имеют экстремальный характер. Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается в начале реакции и сильно различается в зависимости от использованного ТФП: самое большое значение максимальной скорости поглощения кислорода (~1920 мкл/мин) наблюдается в системе с ТФП Co, а самое низкое (~580 мкл/мин) – в системе с ТФП Cu (рис. 1, таблица).

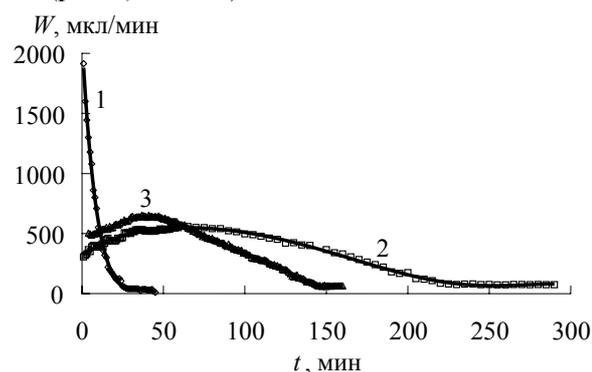


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения кислорода (W, мкл/мин) от времени (t, мин) при окислении изопропилбензола в присутствии тетрафенилпорфинов: 1) Co; 2) Cu; 3) Zn

Кинетические кривые второй группы (рис. 2), полученные при окислении ИПБ в присутствии ТФП In и Sn, не имеют ярко выраженного максимума; для кинетических кривых данной группы ха-

рактрно плавное, без резких скачков изменение скорости поглощения кислорода.

Таблица. Потенциалы электрохимического окисления ($E_{1/2}^{ox}$) ТФП металлов и максимальные скорости поглощения кислорода (W_{max}) в реакции окисления изопрропилбензола в присутствии ТФП металлов

ТФП металла	$E_{1/2}^{ox}$, В	W_{max} , мкл/мин
Co	0,51	1920
Zn	0,82	650
Al	0,87	450
Cu	1,06	580
In	1,13	55
Sn	>1,3	30

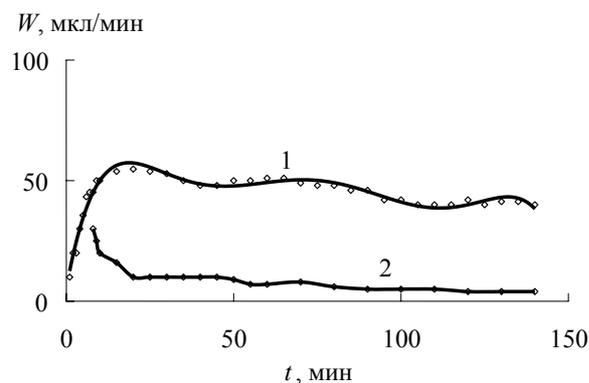


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения кислорода (W , мкл/мин) от времени (t , мин.) при окислении изопрропилбензола в присутствии ТФП: 1) In; 2) Sn

Отдельно можно выделить кинетическую кривую окисления ИПБ в присутствии ТФП Al (рис. 3). В данном случае наблюдается равномерное нарастание скорости поглощения кислорода и резкий спад в результате окисления самого ТФП Al (окисление ТФП Al зафиксировано с помощью электронных спектров поглощения).

Изменение концентрации основного продукта реакции – ГП ИПБ в зависимости от объема поглощенного кислорода показано на рис. 4. При окислении ИПБ в присутствии ТФП Co, Cu и Zn, для которых получены кинетические кривые окисления первой группы, по мере накопления ГП ИПБ происходит ее разложение (нарушается постоянно отношение количества образовавшейся гидроперекиси к объему поглощенного кислорода). Скорость разложения ГП ИПБ зависит от вида тетрафенилпорфина. При окислении ИПБ в присутствии, например, ТФП Co (рис. 4, кривая 1) гидроперекись ИПБ фактически не накапливается, а в реакционной массе обнаружены продукты разложения ГП ИПБ – ацетофенон и диметилфенилкарбинол. В присутствии ТФП Cu или Zn (рис. 4, кривые 2, 3) разложение гидроперекиси начинается после накопления некоторого количества ГП ИПБ в реакционной массе (~4,5...5,5 мас. %). Окисление ИПБ в присутствии ТФП In и Sn (кинетические кривые окисления второй группы) и ТФП Al протекает с невысокой скоростью, но без разложения гидроперекиси ИПБ (рис. 4, кривые 4–6).

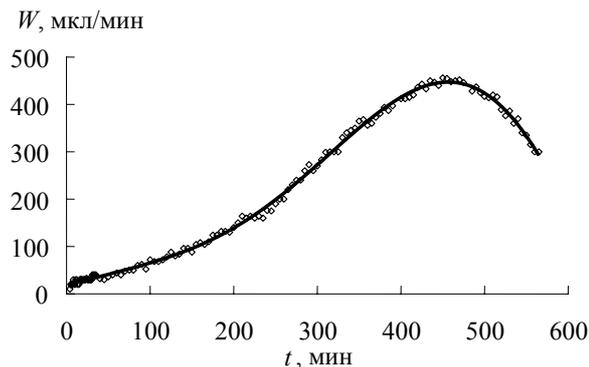


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода (W , мкл/мин) от времени (t , мин) при окислении изопрропилбензола в присутствии ТФП Al

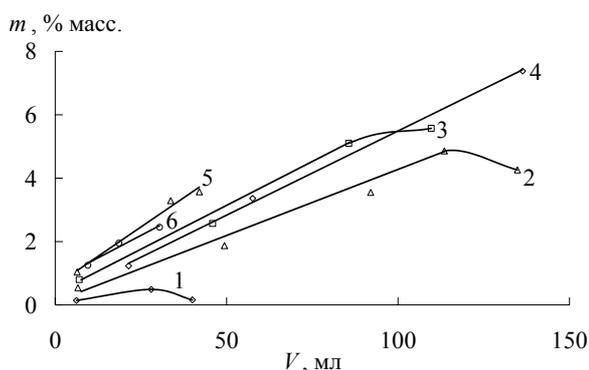


Рис. 4. Зависимости количества гидроперекиси изопрропилбензола (m , мас. %) от объема поглощенного кислорода (V , мл) при окислении изопрропилбензола в присутствии тетрафенилпорфинов: 1) Co; 2) Cu; 3) Zn; 4) In; 5) Sn; 6) Al

Для объяснения полученных экспериментальных данных нами были проанализированы работы Кропфа и сотрудников [5, 10, 11], посвященные исследованию автокаталитического окисления ИПБ на фталоцианиновых комплексах металлов. По мнению авторов вышеупомянутых работ в реакции каталитического окисления ИПБ реализуются два механизма: механизм активации кислорода и механизм распада гидроперекиси ИПБ. При температурах выше 105 °С преобладающим является механизм распада гидроперекиси. При температурах ниже 100 °С на фталоцианиновых комплексах Cu, Ni, Mg и Sn основным продуктом реакции окисления является ГП ИПБ, в присутствии фталоцианинов Co и Fe образуются, в основном, продукты разложения гидроперекиси.

Зависимость каталитической активности металлофталоцианина и состава продуктов окисления ИПБ от металла-комплексобразователя в молекуле Фц подробно обсуждается в работе [12] на примере фталоцианинов Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Mg. Установлено, что фталоцианины Co, Mn и Fe являются очень активными катализаторами, так как имеют в своем составе ионы металла переменной валентности и поэтому наряду с активацией кислорода могут инициировать цепь аутоокисления, катализируя по механизму Габера-Вейса рас-

пад гидроперекиси. Фталоцианины Co, Mn и Fe имеют низкие потенциалы окисления, и их окислительно-восстановительный цикл реализуется через ион центрального металла. Фталоцианины Cu, Zn и Mg активируют кислород, но неспособны катализировать распад гидроперекиси в связи с тем, что не имеют в молекуле металла переменной валентности; для этих фталоцианинов характерны более высокие потенциалы окисления, а их окислительно-восстановительный цикл реализуется через фталоцианиновый лиганд.

Среди исследованных нами ТФП металлов только ТФП Co имеет в своем составе металл переменной валентности, и только у ТФП Co окислительно-восстановительный цикл реализуется через ион центрального металла. При окислении ИПБ в присутствии ТФП Co, как и в присутствии фталоцианинов Co, Mn и Fe [12], гидроперекись не накапливается, а разлагается, являясь дополнительным источником свободных радикалов. Однако гидроперекись разлагается и в присутствии ТФП Cu, и Zn, хотя металлы-комплексообразователи в молекулах данных ТФП не являются металлами переменной валентности, а при окислении ИПБ в присутствии фталоцианинов этих же металлов разложения гидроперекиси не наблюдается. Мы попытались объяснить данное явление, сравнивая особенности электронного строения металлопорфиринов и металлофталоцианинов.

Известно [5], что эффективный положительный заряд на атоме металла во фталоцианинах выше, а отрицательный заряд на координирующих атомах азота ниже, чем в порфиринах. Кроме того, σ -эффект у порфиринов больше, а обратный дативный π -эффект, сдвигающий электронную плотность на координирующие атомы и далее на лиганд, меньше, чем у фталоцианинов. Все это соответствует более низкой электронодонорности фталоцианинового лиганда по сравнению с порфириновым и позволяет тетрафенилпорфинам металлов быть более эффективными катализаторами окисления ИПБ, чем фталоцианины тех же металлов.

На первой стадии реакции каталитического окисления ИПБ происходит образование кислородного комплекса: перенос электронной плотности с молекулы металлотетрафенилпорфина (МТФП) на молекулу кислорода:



Поэтому в качестве параметра, характеризующего влияние природы металла на свойства ТФП металла, можно выбрать величину потенциала окисления МТФП.

Потенциалы электрохимического окисления ТФП металлов ($E_{1/2}^{\text{Ox}}$) и максимальные скорости поглощения кислорода (W_{max}) в реакции окисления ИПБ в присутствии ТФП металла приведены в таблице.

Согласно полученным результатам существует корреляция между потенциалами электрохимического окисления ТФП металлов и максимальной скоростью поглощения кислорода в реакции каталитического окисления ИПБ. Более высокие скорости поглощения кислорода наблюдаются в присутствии ТФП металлов, имеющих более низкие потенциалы окисления. Отдельно можно выделить ТФП Cu, окисление в присутствии которого проходит с более высокой скоростью, чем можно было бы ожидать, судя по величине его потенциала окисления.

Подобные корреляции были отмечены ранее в работе [13] при изучении реакции окислительной дегидрогенизации циклогексадиена кислородом воздуха при 250 °C на фталоцианиновых катализаторах. Каталитическая активность металлофталоцианинов изменяется антибатно их потенциалам окисления, за исключением фталоцианина Cu. Подобную аномалию авторы объясняют спецификой взаимодействия комплексов меди с молекулярным кислородом.

Таким образом, все исследованные тетрафенилпорфины (ТФП Co, Cu, Zn, In, Sn и Al) могут быть использованы в качестве катализаторов окисления ИПБ молекулярным кислородом. ТФП с металлом переменной валентности (ТФП Co) и ковалентные металлокомплексы тетрафенилпорфина (ТФП Cu и Zn) очень активны в реакции окисления ИПБ, так как наряду с активацией кислорода они катализируют и распад гидроперекиси ИПБ. Ионные металлокомплексы тетрафенилпорфина (ТФП In, Sn, Al) являются менее активными катализаторами окисления ИПБ, так как не катализируют распад гидроперекиси. Каталитическая активность ТФП металлов изменяется антибатно их потенциалам электрохимического окисления, за исключением ТФП Cu.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А. Влияние добавок гексаметилфосфортриамида или диметилформамида на механизм катализа трис(ацетилацетонатом) железа (III) при окислении этилбензола молекулярным кислородом // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 1. – С. 42–51.
2. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А. Окисление этилбензола молекулярным кислородом в присутствии каталитических систем на основе трис(ацетилацетоната) железа (III) // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 3. – С. 354–359.
3. Ениколопан Н.С., Богданова К.А., Аскарлов К.А. Металлокомплексы порфириновых и азапорфириновых соединений как катализаторы реакций окисления молекулярным кислородом // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 1. – С. 20–42.
4. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда (обзор) // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40. – № 1. – С. 3–21.
5. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. и др. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. – М.: Наука, 1987. – 384 с.
6. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. – М.: Наука, 1985. – 334 с.
7. Fuhrop J.-H., Smith K.M. Laboratory Methods // In: Porphyrins and Metalloporphyrins. – K.M. Smith, editor. – Amsterdam: Elsevier, 1975. – P. 757–869.
8. Эмануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Т., Цепалов В.Ф., Харитонов В.В., Пиотровский К.Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. – Черногловка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1976. – 35 с.
9. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965. – 678 с.
10. Hock H., Kropf H. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen. XXVII. Phthalocyanine als Katalysatoren fuer die Autoxydation von Cumol und sonstigen Benzolkohlenwasserstoffen // J. Pract. Chem. – 1959. – Bd. 9. – № 3/4. – S. 173–186.
11. Kropf H., Vogel W., Seckel P. Katalyse durch Phthalocyanine, XXIV. Autoxidation von Cumol in Gegenwart von Zinn(II)-phthalocyanin und Dichlorozinn(IV)-phthalocyanin // J. Liebigs Ann. Chem. – 1977. – Bd. 7. – S. 1125–1131.
12. Lever A.B.P. The Phthalocyanines // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1965. – V. 7. – P. 27–114.
13. Manassen J. Metal Complexes of Porphyrinlike Compounds as Heterogeneous Catalysts // Catalysis Rev. – 1974. – V. 9. – № 1. – P. 223–243.

Поступила 19.03.2008 г.