

**Окисление α -пинена молекулярным кислородом на гетерогенных
Со-содержащих катализаторах**

Максимчук Н.В.

Цели проекта

Целью данного проекта является разработка гетерогенного, стабильного в условиях окисления, катализатора на основе Со-содержащего полиоксометаллата (Со-ПОМ) и мезопористых силикатных матриц для реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом, а также для реакции сопряженного окисления α -пинена и изобутиральдегида (ИБА) кислородом в мягких условиях.



В ходе проекта предполагалось выполнить следующие задачи:

1. Разработка методов закрепления Со-содержащих полиоксометаллатов (в первую очередь, $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$) на химически модифицированных мезопористых силикатных матрицах. Исследование макроструктуры и текстуры полученных образцов, а также изучение состояния активного центра (Со-ПОМ) спектроскопическими методами.
2. Исследование активности и селективности полученных катализаторов в реакциях окисления α -пинена молекулярным кислородом, а также в реакции сопряженного окисления α -пинена и изобутиральдегида кислородом при комнатной температуре. Изучение влияния условий реакции на состав и выход продуктов окисления α -пинена с целью получения максимального выхода полезных продуктов (вербенола/вербенона в реакции автоокисления и эпоксида α -пинена в реакции сопряженного окисления).
3. Проверка устойчивости полученных катализаторов в условиях реакции и возможности их многократного использования.

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

В качестве катализаторов окисления были выбраны Со-содержащие полиоксометаллаты, закрепленные на твердых носителях. Для многих процессов окисления молекулярным кислородом применяются гомогенные Со-содержащие катализаторы. Их использование осложнено проблемой отделения полученного продукта от катализатора. Известные гетерогенные Со-содержащие катализаторы, как правило, не стабильны в условиях жидкофазных реакций и подвержены процессу вымывания активного компонента из твердой матрицы в раствор. Полиоксометаллаты являются перспективными катализаторами селективного жидкофазного окисления, поскольку обладают термодинамической устойчивостью к окислению. Со-ПОМ могут быть нанесены на твердые силикатные матрицы, модифицированные NH_2 -группами, за счет донорно-акцепторного или электростатического связывания.

Монопротонированная тетра-*n*-бутиламмониевая (ТБА) соль кобальт-монозамещенного полиоксометаллата структуры Кеггина $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$ (Со-ПОМ) была получена метатезисом соответствующей натриевой соли $\text{Na}_5\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}$ с TBABr в воде при $\text{pH} = 2,7$. Наличие H^+ важно, чтобы закрепление на матрице проводилось методом ионного связывания, степень протонирования соли контролировали методом потенциометрического титрования раствором ТБА-ОН в метаноле.

NH_2 -Функционализированные мезопористые ксерогели (NH_2 -A1 и NH_2 -A2) готовили, используя 10 мол.% 3-аминопропилтриэтоксисилана, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, (для получения NH_2 -A1) или N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамина, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (для синтеза NH_2 -A2) и ES-40 в качестве источников Si, по методике, описанной в [1]. Мольное отношение реагентов было $\text{Si} : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 3 : 9 : 0,008$. Полученный NH_2 -A1 содержал 1,26 ммоль NH_2 на 1 г SiO_2 , а NH_2 -A2 – 1,23 ммоль NH_2 на 1 г SiO_2 .

Синтез SBA-15 проводили по золь-мезофазному методу, описанному в [2]. Модифицирование готового носителя (1 г) проводили в *o*-ксилоле (50 мл), добавляя при перемешивании 1,5 г 3-аминопропилтриэтоксисилана. В полученном материале поверхностная концентрация азота составила 0,64 ммоль NH_2 на 1 г SiO_2 . Образец NH_2 -MCF получали так же, модифицируя готовый носитель с использованием 10 мол.% $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, полученный образец содержал 2,59 ммоль NH_2 на 1 г SiO_2 .

Закрепление Со-ПОМ на модифицированных NH₂-группами мезопористых силикатных матрицах NH₂-X происходит за счет образования ионной связи между гетерополианионом и протонированной матрицей:



Со-ПОМ наносили из раствора в ацетонитриле (1 г TBA₄HPW₁₁CoO₃₉ в 20 мл MeCN), к которому добавляли 2 г NH₂-X. Полученную суспензию перемешивают в течение 3 ч, после чего оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом до тех пор, пока фильтрат не становится бесцветным, и сушат на воздухе до постоянного веса.

Содержание активного металла в катализаторе определяли элементным анализом. Сохранение структуры Со-ПОМ подтверждали методами ИК и оптической спектроскопии диффузного отражения. Пористую структуру полученных катализаторов исследовали методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота.

Окисление α-пинена молекулярным кислородом и сопряженное окисление α-пинена с изобутиральдегидом (ИБА) проводили в термостатируемом стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Реакционную смесь, содержащую навеску катализатора (6×10⁻⁴ ммоль Со-ПОМ), 1 мл ацетонитрила и внутренний стандарт (дифенил) насыщали кислородом при интенсивном перемешивании в течение 45 мин. Отсчет времени реакции производился от момента добавления α-пинена (0,1 ммоль) и альдегида (0,4 ммоль). По окончании реакции катализатор отфильтровывали, промывали MeOH, сушили ночь на воздухе или вакуумировали при 130°C в течение 2 ч и использовали повторно.

Идентификацию продуктов реакций окисления проводили методами хромато-масс-спектрометрии и ¹H-ЯМР. Количественный анализ продуктов в реакционных смесях проводили методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта.

Результаты проделанной работы

Нанесенные Со-ПОМ

Текстурные свойства исходных NH₂-X и образцов нанесенных Со-ПОМ, а также процент нанесения Со-ПОМ представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства Со-ПОМ катализаторов и носителей.

Образец	Со ^a (вес %)	Со-ПОМ (вес%)	NH ₂ (ммоль/г)	NH ₂ /Со-ПОМ (моль/моль)	S ^a (m ² /g)	V _p ^a (cm ³ /g)	d _p ^a (nm)
NH ₂ -SBA-15	-	-	0,64	-	906	1.99	13
Со-ПОМ/SBA-15	0,24 (0,2)	15		16	544 (536, 585)	1.19 (0,96, 1,14)	13 (9, 10)
NH ₂ -A1	-	-	1,26	-	536	1.24	^б
Со-ПОМ/A1	0,31	20		23	406 (513)	0,09 (1,02)	^б
NH ₂ -A2	-	-	1,23	-	451	2,42	15
Со-ПОМ/A2	0,37	23		20	292	1,62	15
NH ₂ -MCF	-	-	2,59	-	625	2,82	^б
Со-ПОМ/MCF	0,51 (0,5)	32		30	307 (320)	1,40 (1,35)	^б

^a В скобках указаны значения параметров после 1 и 5 каталитических циклов сопряженного окисления α-пинена и ИБА, условия реакции приведены в Табл.3.

^б Широкое распределение пор по размерам.

Как площадь поверхности, так и объем пор уменьшаются при нанесении Со-ПОМ. Процент нанесения Со-ПОМ зависит от природы твердой матрицы и от поверхностной концентрации NH₂-групп на носителе.

Методом ИК спектроскопии подтверждено сохранение структуры Со-ПОМ после нанесения на NH₂-X. ИК спектры образцов Со-ПОМ/MCF и Со-ПОМ/SBA-15, полученные после вычитания спектра NH₂-X, практически идентичны и в них присутствуют главные полосы, отвечающие колебаниям в Со-ПОМ (956, 888, 818, 752, 720 см⁻¹) (Рис. 1). Состояние кобальта до и после нанесения Со-ПОМ было изучено методом оптической спектроскопии диффузного отражения (Рис. 2), полученные спектры указывают на электростатический тип связывания между Со-ПОМ и носителем.

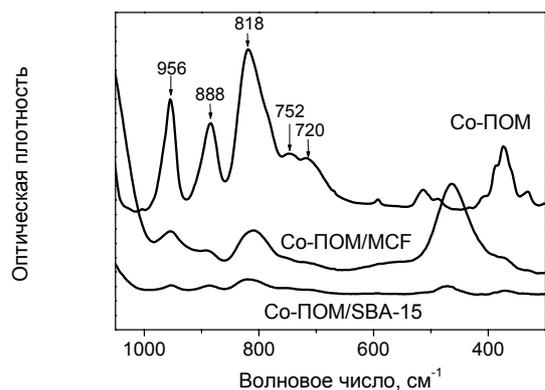


Рис. 1. ИК спектры Co-ПОМ, Co-ПОМ/MCF и Co-ПОМ/SBA-15 (после вычитания спектра NH₂-X).

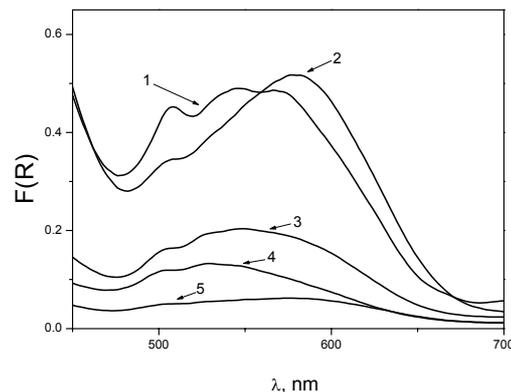


Рис. 2. Оптические спектры диффузного отражения: (1) Co-ПОМ, (2) Co-ПОМ/A1, (3) Co-ПОМ/A2, (4) Co-ПОМ/MCF, (5) Co-ПОМ/SBA-15.

Окисление α -пинена

Полученные образцы тестировались в реакциях окисления α -пинена молекулярным кислородом и сопряженного окисления α -пинена и ИБА кислородом. Результаты работы приведены в Таблицах 2 и 3. Окисление молекулярным кислородом приводит преимущественно к образованию продуктов аллильного окисления, в то время как в реакции сопряженного окисления преимущественно образуется эпоксид α -пинена.

Все материалы, содержащие Co-ПОМ, катализируют как окисление α -пинена молекулярным кислородом, так и реакцию сопряженного окисления α -пинена и ИБА. Активность нанесенных образцов сопоставима с активностью гомогенного катализатора Co-ПОМ. Влияние материала носителя на реакцию окисления проверялось на примере NH₂-SBA-15. Незначительная конверсия α -пинена в присутствии NH₂-SBA-15 связана с протеканием реакций изомеризации с образованием углеводородов.

Использование катализатора позволяет получать полезные продукты с высокой селективностью в более мягких условиях и при больших конверсиях субстрата по сравнению с некаталитическим окислением [3]. Активность и селективность катализаторов в реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом практически не зависит от материала твердой матрицы. С ростом температуры (30-70°C) увеличивается скорость реакции. Селективность образования продуктов аллильного окисления зависит от конверсии субстрата, при высоких конверсиях селективность падает из-за протекания процессов более глубокого окисления.

В реакции сопряженного окисления селективность образования эпоксида α -пинена меняется в зависимости от природы носителя. Наиболее селективным катализатором в сопряженном окислении оказался образец Co-ПОМ/MCF: селективность образования

эпоксида α -пинена достигает 94 % при конверсии субстрата 96% за 2 часа. Очевидно, такой эффект связан с большей поверхностной концентрацией NH_2 -групп, которые нейтрализуют образующуюся в ходе реакции карбоновую кислоту.

Стабильность катализаторов

Одной из важных характеристик гетерогенных катализаторов является возможность их повторного использования. В реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом катализаторы не теряют активности и селективности на протяжении как минимум пяти каталитических циклов.

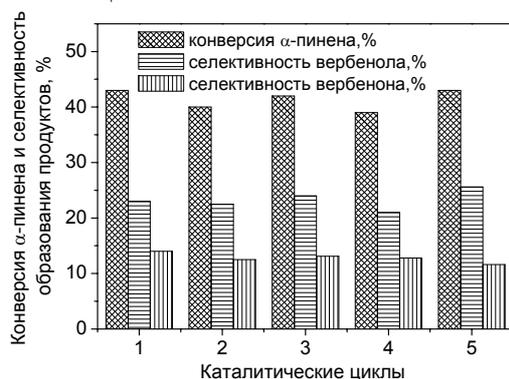


Рис. 3. Окисление α -пинена молекулярным кислородом в присутствии Co-ПОМ/MCF. Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, O_2 , 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Co-ПОМ, MeCN, 1 мл, 50°C , 2 ч, катализатор между циклами сушили на воздухе.

В реакции сопряженного окисления с ИБА активность сохраняется постоянной в течение нескольких каталитических циклов, после чего падает (Рис. 4). Падение активности обусловлено более агрессивной реакционной средой за счет образующейся карбоновой кислоты, которая прочно адсорбируется на активных центрах, а также может вызывать вымывание активного компонента.

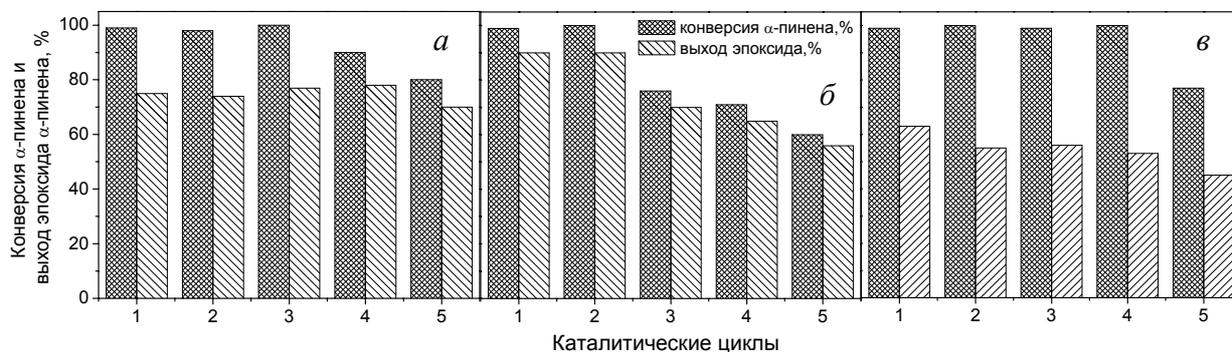


Рис. 4. Сопряженное окисление α -пинена с ИБА в присутствии: (а) Co-ПОМ/SBA-15, (б) Co-ПОМ/MCF, (в) Co-ПОМ/A1. Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, ИБА, 0,4 ммоль, O_2 , 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Co-ПОМ, MeCN, 1 мл, 25°C , 4 ч, катализатор между циклами сушили на воздухе.

Совокупность данных элементного анализа, ИК и оптической спектроскопии подтверждает сохранение структуры Со-ПОМ и отсутствие вымывания активного компонента в раствор в течение нескольких циклов использования (Табл. 1, Рис. 5 и 6).

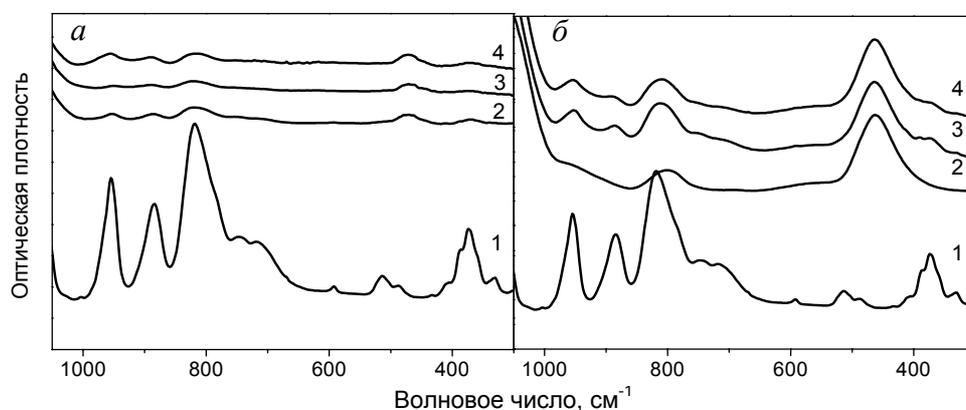


Рис. 5. ИК спектры: (а) Со-ПОМ/SBA-15 и (б) Со-ПОМ/MCF: (1) Со-ПОМ, (2) катализатор до реакции, (3) и (4) катализаторы после 1 и 5 каталитических циклов сопряженного окисления α -пинена и ИБА, соответственно. Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, ИБА, 0,4 ммоль, O_2 , 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Со-ПОМ, MeCN, 1 мл, $25^\circ C$, 5 ч.

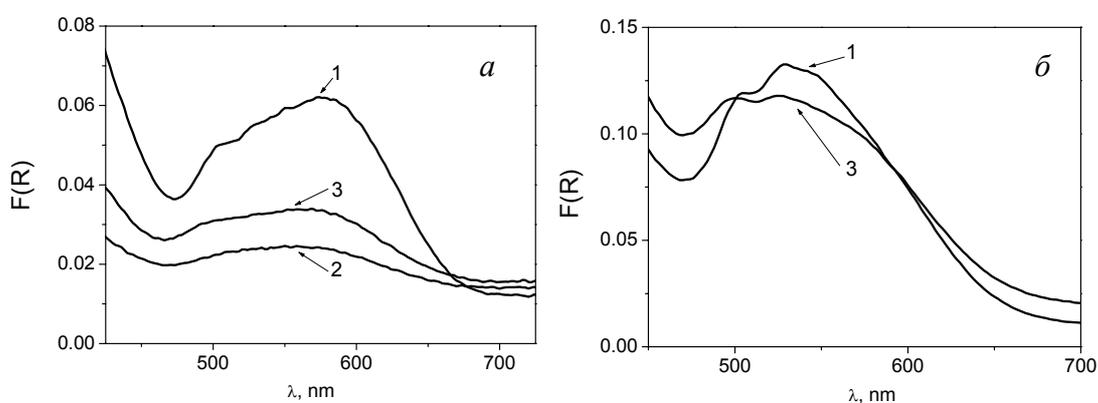


Рис. 6. Оптические спектры диффузного отражения: (а) Со-ПОМ/SBA-15 и (б) Со-ПОМ/MCF: (1) до реакции, (2) и (3) после 3 и 5 каталитических циклов сопряженного окисления α -пинена и ИБА, соответственно. Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, ИБА, 0,4 ммоль, O_2 , 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Со-ПОМ, MeCN, 1 мл, $25^\circ C$, 5 ч.

Таким образом, потеря активности в реакции сопряженного окисления не связана с вымыванием или разрушением структуры активного компонента. Очевидно, происходит травление активных центров за счет адсорбции образующейся в ходе реакции изомаляной кислоты. Регенерация катализатора возможна путем вакуумирования для удаления адсорбированной карбоновой кислоты (Рис. 7).

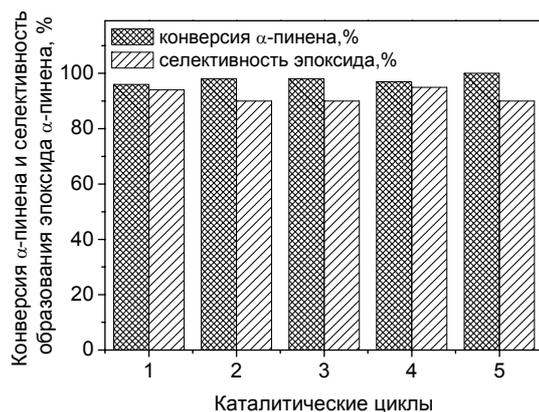


Рис. 7. Сопряженное окисление α -пинена с ИБА в присутствии Со-ПОМ/МСF. Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, ИБА, 0,4 ммоль, O_2 , 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Со-ПОМ, MeCN, 1 мл, 25°C, 2,5 ч, катализатор между циклами вакуумировали при 130°C в течение 2 часов.

Выводы

1. Синтезированы гетерогенные катализаторы на основе Со-содержащего полиоксометаллата $TbA_4HPW_{11}CoO_{39}$ путем электростатического связывания с мезопористыми силикатными матрицами (SiO_2 -ксерогели, МСF и SBA-15), функционализированными NH_2 -группами. Полученные катализаторы охарактеризованы с помощью элементного анализа и методов низкотемпературной адсорбции N_2 , оптической спектроскопии диффузного отражения и ИК-Фурье спектроскопии, показано сохранение структуры Со-ПОМ после нанесения на твердые носители.

2. Активность и селективность полученных катализаторов в реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом практически не зависит от природы твердой матрицы, в отличие от реакции сопряженного окисления, где селективность образования эпоксида α -пинена меняется в зависимости от природы носителя. Каталитическая активность в расчете на один активный центр (Со-ПОМ) изменяется в ряду Со-ПОМ ~ Со-ПОМ/А1 ~ Со-ПОМ/SBA-15 > Со-ПОМ/МСF >> Со-ПОМ/А2. Окисление α -пинена молекулярным кислородом приводит к образованию продуктов аллильного окисления с суммарной селективностью 46% при конверсии субстрата 56% (Со-ПОМ/SBA-15, 50°C, 5 ч), а в реакции сопряженного окисления, идущей в более мягких условиях, преимущественно образуется эпоксид α -пинена с селективностью 94% при 96% конверсии субстрата (Со-ПОМ/МСF, 2 ч).

3. В реакции окисления α -пинена молекулярным кислородом катализаторы не теряют активности и селективности при многократном использовании. При

сопряженном окислении с изобутиральдегидом активность сохраняется постоянной в течение нескольких каталитических циклов, после чего требуется регенерация катализатора путем вакуумирования для удаления адсорбированных продуктов. Отсутствие вымывания активного компонента в раствор и сохранение структуры Со-ПОМ в течение нескольких циклов использования катализаторов подтверждено данными элементного анализа, ИК и оптической спектроскопии.

Полученные катализаторы могут быть также использованы для окисления других субстратов.

Особую благодарность за помощь в работе автор проекта выражает Холдеевой О.А., Мельгунову М.С., Лариной Т.В., Головину А.В., Чесалову Ю.А. и Бургиной Е.Б., а также Яржебскому А.Б. и Мровец-Биалон У. (Гливица, Институт химических технологий Польской Академии Наук).

Литература:

1. Kholdeeva O.A., Vanina M.P., Timofeeva M.N., Maksimovskaya R.I., Trubitsina T.A., Melgunov M.S., Burgina E.B., Mrowiec-Bialon J., Jarzebski A.B., Hill C.L., J. Catal. 226 (2004) 363.
2. Mel'gunov M.S., Mel'gunova E.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I. Studies in Surface Science and Catalysis 146 (2003) 543.
3. Ancel J.E., Maksimchuk N.V., Simakova I.L., Semikolenov V.A. Applied Catalysis A: General 272 (2004) 109.

Максимчук Н.В.

23.05.2006

Табл. 2. Окисление α -пинена молекулярным кислородом в присутствии Со-ПОМ катализаторов^a.

Катализатор	Конверсия α -пинена (%)	ТОФ ^b (ч ⁻¹)	Выход (селективность) ^c (%)	
			вербенол	вербенон
- ^e	15	-	5 (33)	4 (27)
Со-ПОМ	45	80	16 (36)	11 (24)
NH ₂ -SBA-15	13	-	3 (23)	2 (15)
Со-ПОМ/SBA-15	46	78	12 (26)	6 (13)
Со-ПОМ/A1	48	80	11 (23)	8 (17)
Со-ПОМ/A2 ^d	30	25	9 (30)	7 (23)
Со-ПОМ/MCF	43	72	10 (23)	6 (14)

^a Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, O₂, 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Со-ПОМ, MeCN, 1 мл, 50° С, 1 ч.

^b TOF = (моль превращенного α -пинена)/[(моль Со) × h].

^c ГЖХ выход и селективность в расчете на исходный и превращенный α -пинен, соответственно. Также образуются неидентифицированные тяжелые олигомерные/полимерные продукты.

^e Без катализатора.

^d Время реакции 2 ч.

Табл. 3. Сопряженное окисление α -пинена и ИБА молекулярным кислородом в присутствии Со-ПОМ катализаторов^a.

Катализатор	Конверсия α -пинена (%)	ТОФ ^b (ч ⁻¹)	Выход (селективность) ^c (%)	
			камфоленовый альдегид	эпоксид α -пинена
- ^e	4	-	следы	следы
Со-ПОМ	77	130	8 (10)	67 (87)
NH ₂ -SBA-15	5	-	следы	следы
Со-ПОМ/SBA-15	95	160	15 (16)	72 (76)
Со-ПОМ/A1	98	160	11 (11)	62 (63)
Со-ПОМ/A2	89 ^d	20	8 (9)	76 (85)
Со-ПОМ/MCF	96 ^e	80	8 (8)	90 (94)

^a Условия реакции: α -пинен, 0,1 ммоль, ИБА, 0,4 ммоль, O₂, 1 атм, катализатор, $6 \cdot 10^{-4}$ ммоль Со-ПОМ, MeCN, 1 мл, 25° С, 1 ч.

^b TOF = (моль превращенного α -пинена)/[(моль Со) × h].

^c ГЖХ выход и селективность в расчете на исходный и превращенный α -пинен, соответственно.

^e Без катализатора.

^{d,e} Время реакции 7 и 2 ч, соответственно