

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 углеводов. 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 углеводов. 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 углеводов молекулярным кислородом. Однако, несмотря на активные усилия по поиску эффективных каталитических систем, эпоксирирование олефинов, гидроксильирование ароматики и селективная конверсия алканов по-прежнему остаются сложной задачей. Все эти реакции являются экзотермическими, плохо регулируемые 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: аминокислота (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 марганца $[\text{Mn}(\text{Amk})_2]$. Марганцевую соль аминокислоты 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 VOËTIUS (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 $\nu_{\text{COO}^-/\text{C}=\text{O}}$ при 1629 , 1570.75 , 1408.97 и 1343.66 см^{-1} .

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

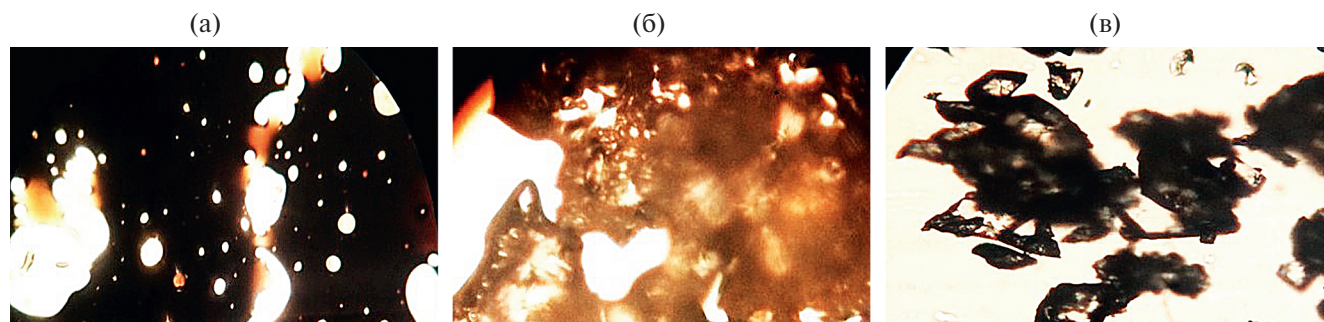


Рис. 1. Оптические изображения глицината марганца $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе его плавления: а – 25°C, б – 230°C и в – 270°C.

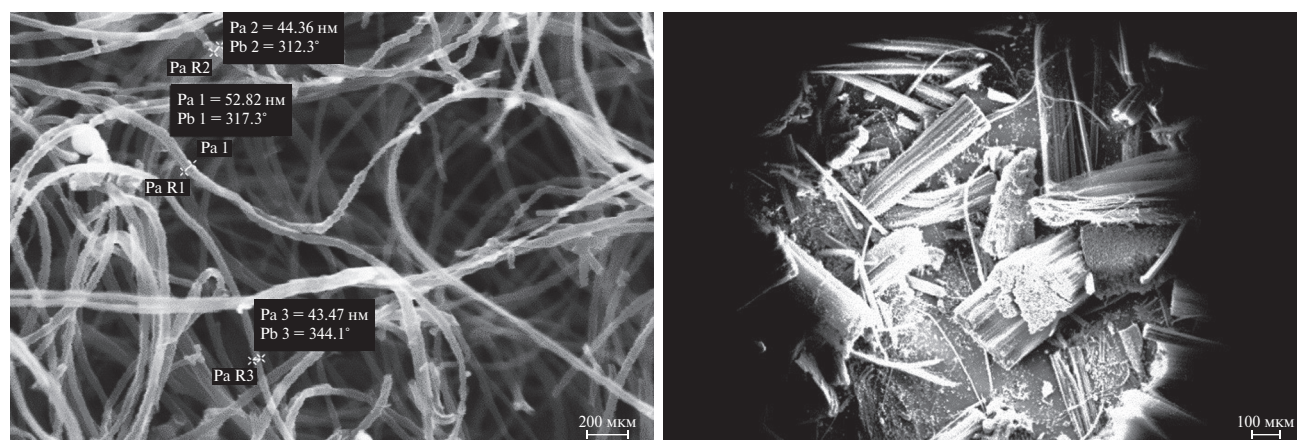


Рис.2. СЭМ-снимки синтезированных Fe@МУНТ.

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.%.

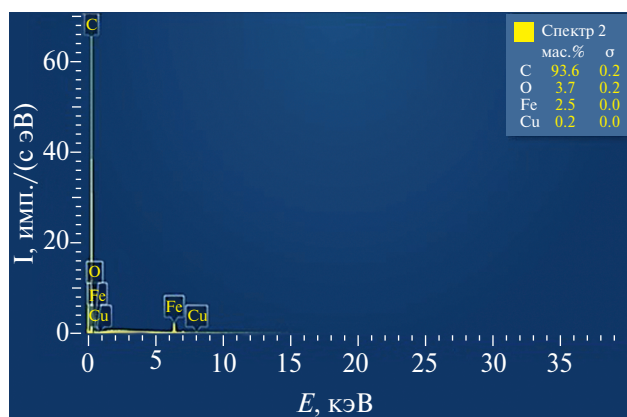


Рис. 3. Результаты EDX-анализа элементного состава синтезированных Fe@МУНТ.

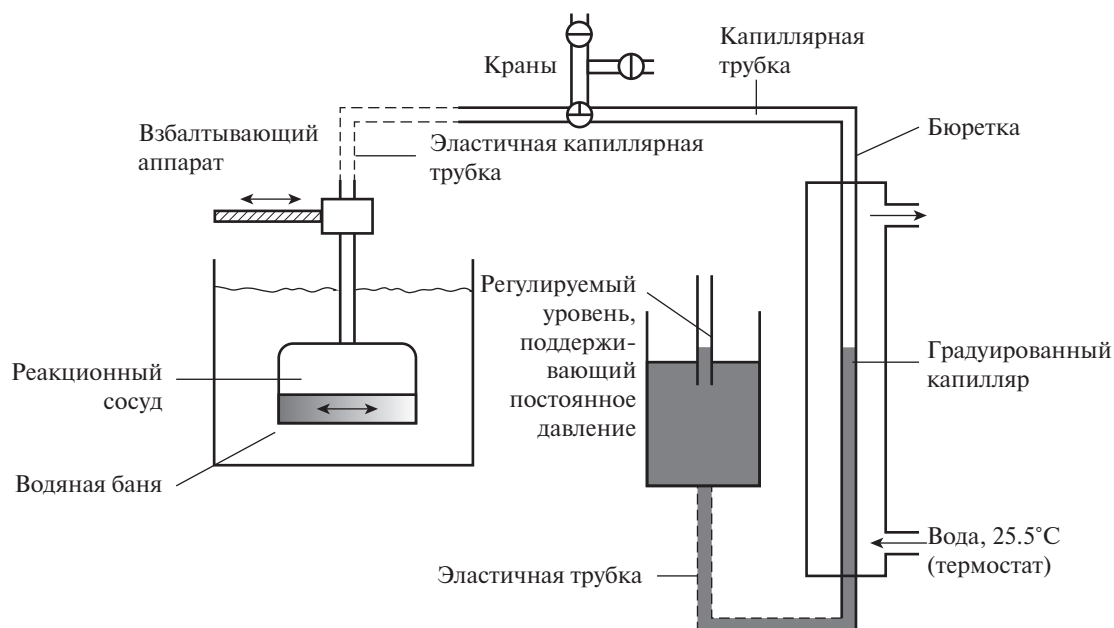


Рис. 4. Схематическое изображение газометрической установки для измерения количества поглощенного кислорода в реакциях окисления [18, 19].

Аэробное окисление кумола в присутствии $[Mn(Amk)_2]$ и $[Fe@МУНТ]$. Для определения активности добавок в окислительной среде использовали жидкофазное инициированное окисление кумола 2,2'-азобисизобутиронитрилом. Реакцию проводили при температуре $100 (\pm 0.1)^\circ C$ и давлении кислорода $p(O_2) = 20$ 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 ($25^\circ C$) [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 $1 \text{ мм}^3 O_2/\text{мин} = 6.8 \times 10^{-7}/V$, моль $O_2/(\text{л с})$, 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 $100^\circ C$ в присутствии добавок $[NH_2CH_2COO]_2Mn \cdot 2H_2O$ и $Fe@МУНТ$.

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 $Fe@МУНТ$ – в 12 раз (рис. 5, линия 4) по сравнению с образцом изопропилбензола, не содержащим добавок (рис. 5, линия 2). При совместном же использовании комплекса $[NH_2CH_2COO]_2Mn \cdot 2H_2O$ и $Fe@МУНТ$ скорость реакции многократно возрастает и достигает $373 \text{ мм}^3 O_2/\text{мин}$ (рис. 5, линия 3). Таким образом, при суммарной дозировке катализатора 2 г/л и температуре $100^\circ C$ 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

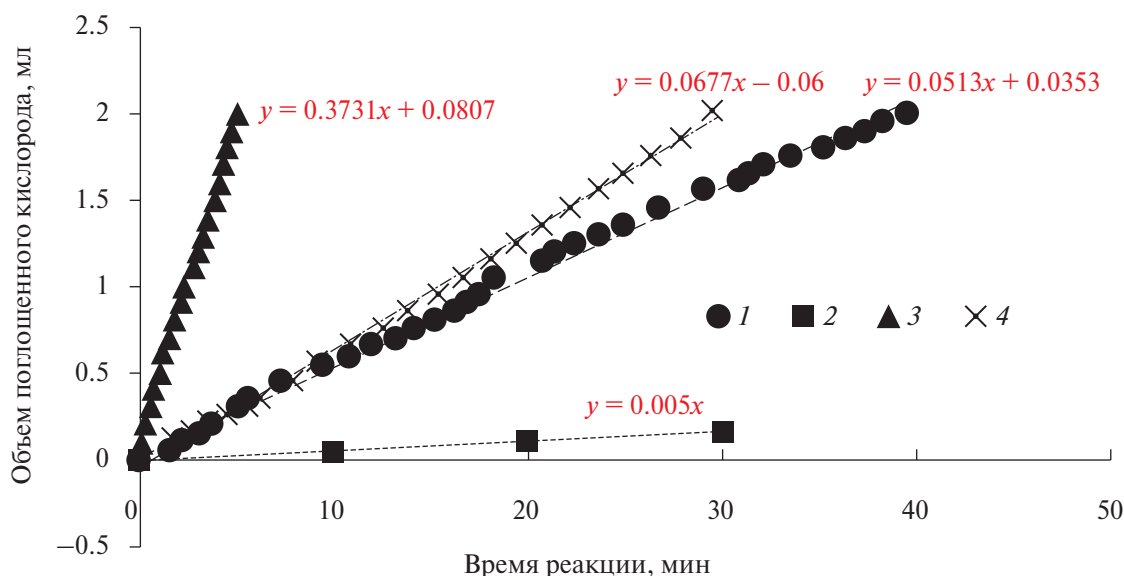


Рис. 5. Кинетические зависимости поглощения кислорода при аэробном окислении кумола в отсутствие добавок (2) и в присутствии $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), Fe@МУНТ (4) и смеси $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + Fe@МУНТ (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)).

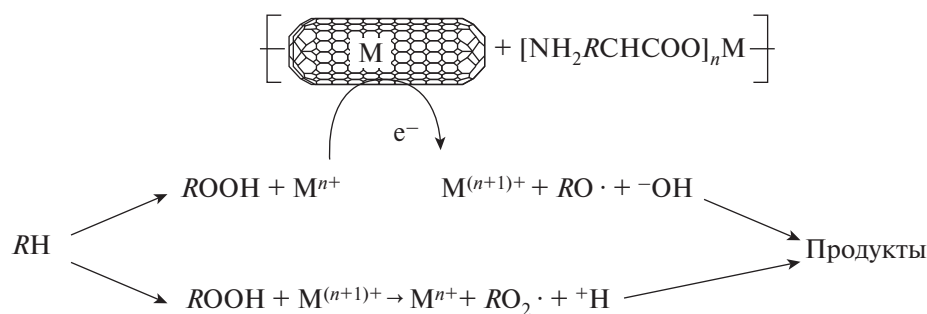


Рис. 6. Общая схема реакции аэробного окисления жидкого углеводорода (RH) в присутствии солей аминокислот и металлосодержащих углеродных нанотрубок (M – металл).

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 металлосодержащими 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 $\text{Fe}@$ МУНТ 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 // *S. 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 углеводородов // Сб. тез. докл. XII Международн. 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 (FeCl₃) 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.