

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 547.386.544.47.547.31.39

На правах рукописи

**СМАГУЛОВА ИНДИРА АСКАРКЫЗЫ**

**Окислительные реакции, катализируемые комплексами металл-полимер**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные руководители:  
доктор химических наук,  
ассоц. профессор Акбаева Д.Н.

Научный консультант:  
профессор, PhD Хельмут Зитцманн

Республика Казахстан  
Алматы 2023

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	4
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	5
<b>1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	10
1.1    Каталитическое окисление олефинов.....	10
1.2    Окисление алифатических спиртов в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов.....	13
1.2.1    Каталитическое окисление этанола.....	15
1.2.2    Каталитическое окисление изо-пропанола.....	20
1.2.3    Каталитическое окисление н-бутанола.....	26
1.3    Катализ ферментами и наночастицами металлов, иммобилизованными в матрицу гидрогелей и криогелей.....	31
<b>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	40
2.1    Материалы.....	40
2.2    Синтез катализаторов.....	41
2.2.1    Синтез комплексов ПЭГ-PdCl <sub>2</sub> , ПЭГ-CuCl <sub>2</sub> , ПЭГ-FeCl <sub>3</sub> .....	41
2.2.2    Синтез монолитного криогеля р(АПТАХ- <i>ко</i> -АМПС) и иммобилизация каталазы.....	42
2.3    Методы исследования катализаторов.....	43
2.3.1    Определение состава комплексов ПЭГ-Ме потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием.....	43
2.3.2    Определение ферментативной активности инкапсулированной в криогель каталазы при разложении перекиси водорода и расчёт выхода иммобилизации каталазы в образцах криогелей.....	47
2.4    Методика проведения лабораторных экспериментов.....	49
2.4.1    Окисление октена-1 в традиционном непроточном реакторе в анаэробных и аэробных условиях.....	49
2.4.2    Окисление алифатических спиртов каталазой, иммобилизованной в матрицу криогеля р(АПТАХ- <i>ко</i> -АМПС) макропористого полиамфолита, в проточном и непроточном реакторах.....	50
2.5    Анализ продуктов реакции методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии.....	52
2.6    Анализ комплексов металл-полимер, полимеров и криогелей методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.....	52
2.7    Методика обработки экспериментальных данных, полученных на непроточном реакторе.....	53

2.8	Расчёт кинетики Михаэлиса-Ментена процесса окисления спиртов в проточном реакторе.....	54
2.9	Ошибки эксперимента.....	54
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>		<b>55</b>
3.1	Физико-химическое исследование состава и структуры комплексов палладия, железа и меди с полиэтиленгликолем (ПЭГ).....	55
3.2	Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов Pd(II)(ПВП)/(ПЭГ)-Сокат.....	62
3.2.1	Окисление октена-1 неорганическими окислителями в присутствии катализатора Pd(II)-ПЭГ в инертной атмосфере.....	62
3.2.2	Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного катализатора Pd(II)(ПВП)-NaNO <sub>2</sub> .....	66
3.3	Исследование окисления алифатических спиртов в проточном реакторе с использованием каталазы, инкапсулированной в монолитный криогель р(АПТАХ- <i>ко</i> -АМПС).....	72
3.3.1	Влияние pH, температуры и объемного отношения субстрата к окислителю на степень превращения этанола и изо-пропанола...	72
3.3.2	Повторное использование инкапсулированной в криогель каталазы при окислении этанола и изо-пропанола.....	81
3.3.3	Морфология монолитных криогелей.....	83
3.3.4	Кинетические и активационные параметры.....	85
3.3.5	Гипотетический механизм окисления алифатических спиртов пероксидом водорода.....	87
3.4	Исследование окисления этанола и изо-пропанола каталазой, инкапсулированной в матрицу криогеля из макропористого полиамфолита, в непроточном реакторе.....	89
3.4.1	Гипотетический механизм окисления алифатических спиртов кислородом и воздухом.....	93
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>		<b>94</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>		<b>96</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АПТАХ	– (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорид
АМПС	– 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонат натрия
МБАА	– N,N-метилен-бис-акриламид
ПСА	– персульфат аммония
ТЕМЕД	– N,N,N',N'-тетраметилэтilenдиамин
ПВП	– поливинилпирролидон
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
ИК	– инфракрасная спектроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ПМК	– полимерметаллический комплекс
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– диметилформамид
Кат	– катализатор
$\tau$	– время, мин
$P_{O_2}$	– парциальное давление кислорода в газовой фазе, Па
V	– скорость поглощения кислорода, л/мин
W	– скорость реакции, моль/мин
k	– константа скорости реакции
T	– температура, °C
TON	– turnover number или продуктивность катализатора, число каталитических циклов, моль продуктов/(моль Кт)
TOF	– turnover frequency, или число оборотов в единицу времени, осуществляемых одной молекулой катализатора, моль продуктов/(моль Кт·ч)
АБЭ	– ацетон – бутанол – этанол
ДБР	– диэлектрический барьерный разряд
МП	– мокрая пропитка
XRD	– рентгеновская дифракция
TEM	– просвечивающая электронная микроскопия
FT-IR	– инфракрасная спектроскопия с Фурье-трансформацией
ВЭТ	– метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ЛОС	– летучее органическое соединение

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена катализитическому окислению октена-1 и алифатических спиртов в присутствии двух типов катализаторов металл-полимер. Данная работа выполнена на базе кафедры физической химии, катализа и нефтехимии факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби и частного учреждения «Институт полимерных материалов и технологий (ИПМТ)» (г. Алматы).

**Актуальность темы исследования.** Благодаря успехам химии координационных и высокомолекулярных соединений, биохимии, появлению новых подходов к приготовлению катализаторов и разработке современных методов исследования катализаторов, катализ на комплексах металл-полимер получил интенсивное развитие во второй половине XX века. Несмотря на то, что Казахстан является крупнейшим сырьевым поставщиком углеводородов на мировой рынок, в Республике отсутствуют отечественные технологии по глубокой переработке углеводородного сырья. Для этого необходимы исследования по разработке новых эффективных катализаторов типа металл-полимер для процессов органического синтеза, изучение их кинетических закономерностей, механизмов формирования и функционирования, активных в окислении различных субстратов.

Катализаторы на основе комплексов металлов, нанесённых на полимерные подложки, широко используются в различных процессах превращения углеводородного сырья с целью получения разнообразных реагентов для решения экономических проблем путём расширения ассортимента выпускаемой продукции. Такие катализаторы характеризуются высокой селективностью и способностью работать в мягких условиях, что присуще гомогенным катализаторам. Помимо этого, их можно отделять от продуктов реакции, регенерировать и заново использовать в процессе, что делает их привлекательными для применения в качестве катализаторов. В настоящее время отечественная индустрия испытывает дефицит в разнообразных реагентах, в частности в производстве альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных, для получения искусственных волокон, тканей, полимеров, смол, лаков и красок, растворителей, душистых веществ.

Исследование взаимодействий ионов металлов с полимерами в растворах является актуальной задачей, решение которой позволит не только углубить знания о реакциях в растворах, но и найти новые решения некоторых технических проблем, таких, например, как повышение эффективности очистки вод от ионов металлов, создание новых сенсоров или биомедицинских диагностических меток и активных катализаторов. Свойства таких систем во многом определяются взаимодействием между ионами и полимером в водных растворах, которое включает в себя гидратацию ионов и макромолекул полимера, комплексообразование, электростатическое взаимодействие.

Актуальность исследований заключается также в создании катализитических реакторов нового поколения, способных проводить одностадийные катализитические реакции окисления органических субстратов с высокой

скоростью, активностью и селективностью в мягких условиях. Каталитическими центрами служат ионы переходных d-металлов.

В данной работе представлены методы синтеза и характеристика катализаторов двух типов металл-полимер на основе хлоридов палладия (II) с полимерами (поливинилпирролидоном (ПВП), полиэтиленгликолем (ПЭГ) в качестве катализаторов, со-катализаторов (нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ , хлорида железа  $\text{FeCl}_3$ ) и иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ] – [АМПС] для процессов окисления октена-1 и алифатических спиртов неорганическими окислителями (броматом натрия  $\text{NaBrO}_3$ , пероксодисульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), пероксидом водорода, кислородом и воздухом в непроточном и проточном катализических лабораторных реакторах в мягких условиях. Продукты реакции на выходе из проточного и непроточного реакторов получались с высокой конверсией и селективностью по целевому продукту по сравнению с традиционными гомогенными и гетерогенными катализическими реакциями, проводимыми ранее в лабораторных и промышленных условиях.

**Целью исследования** является разработка научных основ процессов катализического окисления органических соединений (октена-1 и спиртов) в присутствии комплексов металл-полимер в мягких условиях с целью получения практически важных кислородсодержащих соединений.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработать эффективные катализаторы двух типов металл-полимер на основе хлоридов палладия (II) с полимерами ПВП и ПЭГ в качестве катализаторов и со-катализаторов ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) и иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ] – [АМПС], изучить их состав и структуру;

- исследовать реакции окисления октена-1 и алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) рядом окислителей ( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , воздухом, 100%  $\text{O}_2$ ) в присутствии катализаторов металл-полимер в водно-органических растворах в катализических реакторах проточного и традиционного типа в лабораторных условиях в мягких условиях, идентифицировать продукты реакции;

- выбрать оптимальные условия окисления алифатических спиртов путем определения кинетических и термодинамических параметров реакций;

- разработать гипотетические механизмы процессов окисления.

**Объект исследования** – октен-1, алифатические спирты (этанол, изо-пропанол, н-бутанол), комплексы палладия (II), меди (II), железа (III), поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, иммобилизованная каталаза в матрицу амфотерного криогеля, со-окислители, окислители, катализ.

**Предмет исследования** – комплексы металл-полимер (металл – Pd (II), Cu (II), Fe (III); полимер - поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль); биокатализическая система на основе каталазы, иммобилизованной в матрицу амфотерного криогеля; реакции окисления октена-1 и спиртов пероксидом водорода, кислородом и воздухом.

**Методы исследования.** В работе для исследования полимеров, криогелей, комплексов металл-полимер, субстратов и продуктов реакций были использованы современные физико-химические и аналитические методы, такие как кондуктометрия, потенциометрия, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная спектроскопия, газовая хромато-масс-спектрометрия и газожидкостная хроматография, порозиметрия.

Окисление октена-1 и спиртов неорганическими окислителями, пероксидом водорода, кислородом и воздухом проводили в мягких условиях в реакторах проточного и традиционного типа в лабораторных условиях. Методика проведения окисления на проточном каталитическом реакторе проста и заключается в иммобилизации каталазы в матрицу макропористых криогелей. При этом смесь субстрата и окисляющего агента (перекиси водорода) прокачивается через макропористую структуру, содержащую иммобилизованную каталазу, а на выходе образуются целевые продукты реакции, которые анализировали спектральным или хроматографическим методами для оценки кинетики реакции и расчета конверсии. В отличие от традиционных аналогов такие каталитические реакторы функционируют в течение долгого времени и без потери активности.

В роли непроточного каталитического реактора выступает традиционная «каталитическая утка», в которой комплексы металл-полимер или криогели с иммобилизованной каталазой, находящиеся в непосредственном контакте с субстратом (октеном-1 и спиртами) и окисляющим агентом (неорганическими окислителями, кислородом, воздухом), подвергались периодическому качанию. Это позволило значительно снизить диффузионное торможение и проводить процессы в кинетическом режиме, что важно в случае аэробного окисления субстрата кислородом и воздухом. При этом продукты реакции накапливались непосредственно в реакторе и легко отделялись экстракцией.

**Новизна работы.** Наиболее существенными являются следующие результаты:

- синтезированы полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов d-металлов ( $\text{Me} = \text{Pd}$  (II),  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Fe}$  (III)) и полиэтиленгликоля для окисления октена-1, изучены их состав и структура;
- синтезированы катализаторы на основе иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ] – [АМПС] для окисления спиртов (этанола, изо-пропанола, бутанола) в водно-органических средах;
- полученные катализаторы двух типов металл-полимер были протестираны в реакции окисления октена-1 и спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) разными окислителями ( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , воздухом, 100%  $\text{O}_2$ ) в лабораторных условиях в каталитических реакторах проточного и традиционного типа в водно-органических растворах в мягких условиях;
- изучено влияние параметров процессов окисления на стабильность каталитических систем двух типов, установлены оптимальные условия и идентифицированы продукты окисления октена-1 и спиртов в водно-органических средах;

- рассчитаны кинетические, термодинамические параметры и представлены гипотетические механизмы процессов окисления.

**Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.** Работа выполнялась в рамках проекта, финансируемого МОН РК: «Разработка новых термо- и солестойких амфотерных терполимеров для увеличения нефтедобычи» (Грант МОН РК за 2021-2023 гг., ИРН АР09260574).

**Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Разработка смешанных катализаторов первого типа металл-полимер для окисления октена-1 на основе хлоридов палладия(II), нитрита натрия, меди(II), железа(III) и ПЭГ, изучение их состава и структуры, расчёт термодинамических характеристик (энергия Гиббса, изменения энталпии, изменения энтропии).

2. Разработка катализаторов второго типа металл-полимер на основе каталазы, иммобилизованной в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ]-[АМПС], для окисления алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) в водно-органических средах.

3. Исследование реакций окисления октена-1 и спиртов разными окислителями ( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , воздухом, 100%  $\text{O}_2$ ) в присутствии катализаторов двух типов металл-полимер в водно-органических растворах в мягких условиях в реакторах проточного и традиционного типа в лабораторных условиях.

4. Изучение кинетики, определение оптимальных условий и идентификация продуктов окисления октена-1 и спиртов в водно-органических средах с участием катализаторов двух типов металл-полимер.

5. Расчёт кинетических и термодинамических параметров, исследование стабильности разработанных катализитических систем, установление ключевых стадий и разработка гипотетического механизма изученных процессов окисления на основе литературных и экспериментальных данных.

**Теоретическая и практическая значимость темы работы.** Полученные результаты исследований по теме диссертации, проведённые на стыке химии полимеров, катализа, наноматериалов и нанотехнологий будут служить основой для проведения окисления разнообразных органических соединений с получением разнообразных реагентов для решения экономических проблем путём расширения ассортимента выпускаемой продукции, а также снижением импортозамещения и предпосылкой для формирования научной школы и нового научного направления «Разработка полимер-протектированных и гель-иммобилизованных нанокатализаторов для переработки углеводородного сырья», с дальнейшим предполагаемым внедрением технологических решений в нефтехимический кластер и коммерциализацией технологии и продуктов нефтехимического синтеза. Разработанные криогель – иммобилизованные нанокатализаторы в работе, ввиду своей высокой активности и селективности, могут быть использованы в дальнейшем для проведения укрупнённых лабораторных испытаний, проведению, помимо окисления, процессов гидрирования и изомеризации, и каталитические реакторы проточного и традиционного непроточного типа могут быть востребованы для

технологических процессов нефтехимического сектора РК, таких как селективное окисление спиртов и разнообразных углеводородных соединений.

**Апробация практических результатов работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих республиканских и международных конференциях: Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых на тему «Рухани жаңғыру – тарихыңды тану», посвящённой Году молодежи в Казахстане и Дню космонавтики (2019г., г. Алматы); Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі» (2019, 2020г., г. Алматы); V, VI, VII, VIII, IX Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (2019-2023г., г. Новосибирск (Россия), г. Алматы); VIII, X Межвузовская конференция-конкурс (с международным участием) научных работ студентов им. А.А. Яковкина «Физическая химия - основа новых технологий и материалов» (2019, 2021г., г. Санкт-Петербург, Россия).

**Публикации.** По результатам проведённых исследований по теме докторской работы было опубликовано в соавторстве 18 научных трудов, в том числе: 3 статьи, из списка, рекомендованного Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 3 статьи в международных научных изданиях, входящих в базу данных компаний Scopus и Thomson Reuters; 11 материалов и тезисов в международных, республиканских научных симпозиумов и конференций (из них 7 – в материалах зарубежных конференций).

**Личный вклад** автора заключается в анализе литературных данных, выполнении большей части экспериментальной работы, выполнении физико-химических исследований, участии в анализе, обработке и интерпретации опытных данных, обобщении выводов, активном участии в написании и оформлении тезисов и статей.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 110 страницах, состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников из 209 наименований и включает 42 рисунка и 17 таблиц.

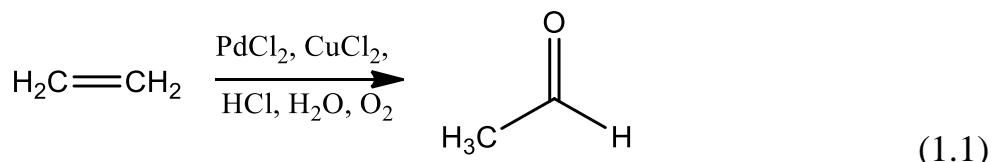
**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н., ассоциированному профессору Акбаевой Дине Наурызбаевне и научному консультанту д.х.н., профессору Кудайбергенову Саркыту Елекеновичу за поддержку, рекомендации, помочь в выполнении работы, полезные советы и консультации. Автор также благодарит сотрудников ЧУ Института полимерных материалов и технологий (г. Алматы) за помощь в проведении экспериментов и анализов, а также в их всестороннем обсуждении.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1 Каталитическое окисление олефинов

За последние 20 лет гомогенный металлокомплексный катализ является быстроразвивающимся разделом химии. Это связано с многочисленными исследованиями в области окисления органических субстратов в присутствии солей или комплексов переходных металлов, и в частности, комплексов  $PdCl_2$ . Одним из наиболее ярких и широко известных примеров реакций окисления, катализируемых солями палладия, является открытый четверть века назад хорошо известный Вакер-процесс для производства ацетальдегида из этилена [1]. В последующие годы были изучены многочисленные системы на основе солей палладия для окисления олефинов. Использование солей палладия в зависимости от условий реакции, растворителя и природы олефинов может приводить к образованию целого ряда продуктов. Механизмы этих реакций достаточно хорошо изучены, особенно, для окисления этилена в водном растворе хлоридных комплексов палладия [2].

Катализируемая палладием (II) реакция этилена в водных растворах до образования ацетальдегида, широко известна как Вакер окисление (уравнение 1) и является одним из важных промышленных примеров катализа с участием солей переходных металлов. Эта реакция окисления протекает в присутствии биметаллического катализатора  $PdCl_2/CuCl_2$  в водном растворе соляной кислоты. В ходе реакции палладий (II) восстанавливается до палладия (0), затем повторно окисляется до двухвалентного палладия путем восстановления со-катализатора  $Cu$  (II) до  $CuCl$  (обычно  $CuCl_2$ ). Окислителем служил молекулярный кислород, который окислял  $Cu$  (I) в  $Cu$  (II), и тем самым, поддерживая активность катализической системы и возвращая ионы  $Cu$  (II) в каталитический цикл (уравнение 1.1) [3].



Вакер процесс включает в себя первоначальную активацию олефина за счет координации двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  с ионом палладия и последующую обратимую нуклеофильную атаку воды по типу Марковникова и лимитирующую стадию, на которой хлорид отщепляется от  $\sigma$  – комплекса (рисунок 1) [4].

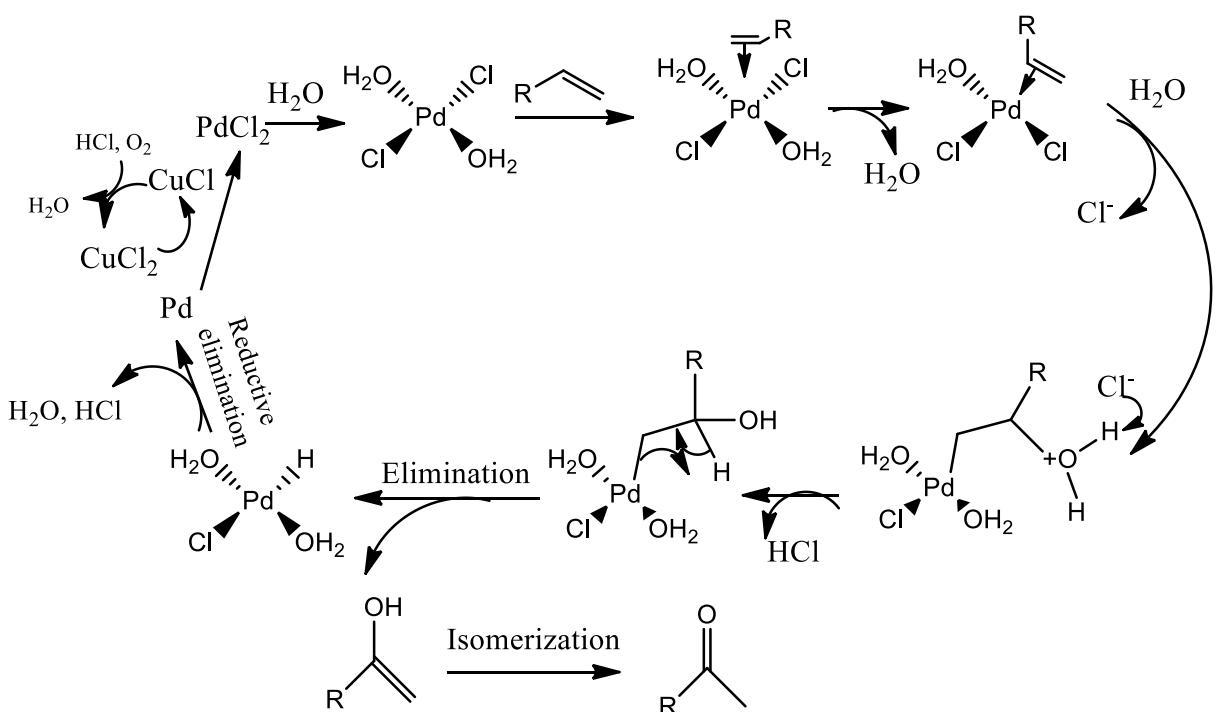


Рисунок 1 – Механизм окисления Вакер процесса

Образующийся комплекс подвергается быстрому  $\beta$  – элиминированию с образованием гидрида палладия и винилового спирта. Далее виниловый спирт таутомеризуется в метилкетон, тогда как гидрид палладия подвергается восстановительному отщеплению с образованием Pd (0), который затем снова окисляется до Pd (II), в то время как Cu (II) восстанавливается до Cu (I). Окисление Cu (I) до Cu (II) кислородом в присутствии HCl завершает каталитический цикл. В этой реакции участвуют только кислород и олефины, а хлорид палладия и хлорид меди регенерируются в ходе реакции.

Авторам [5] удалось получить 1,2 – дизамещенные алканы из олефинов в растворах, содержащих соли  $Pd^{2+}$  и некоторые окислители. Было разработано несколько систем, представляющих интерес для промышленного получения эфиров этиленгликоля из этилена. Однако механизму окисления олефинов в системе “соль – Pd – окислитель” в этих исследованиях не было удалено достаточно внимания. Только небольшое количество работ было посвящено механистическим аспектам, в основном, тем реакциям, в которых окислителем служила хлорная медь. Реакции с другими окислителями оставались до последнего времени малоизученными.

В работе [6] представлены результаты исследований реакции окисления октена-1 в двухфазной жидкой системе раствором пероксида водорода до гептановой кислоты в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора был использован тетра(оксодипероксовольфрамо)fosфат метилтри-н-октиламмония состава  $[MeOct^n_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ . Определены условия образования гептановой кислоты с выходом около 90 % при температурах ниже 100 °C и атмосферном давлении в одну стадию и без применения органических растворителей. Полученные экспериментальные данные позволили

рекомендовать данный способ получения монокарбоновых кислот из  $\alpha$  – алкенов для создания процессов «зеленой химии».

Окисление олефинов является одной из наиболее важных реакций в синтезе ценных продуктов, а применение кислорода воздуха является экологичным. В основном состоянии кислород является бирадикалом, и он может быть использован для активации в ряде радикальных реакций, особенно в реакциях окисления при низких температурах. Однако окисление терминальных алкенов, таких как октен-1 является непростым при атмосферном давлении. Наночастицы золота, иммобилизованные на SiC, графит, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, проявляют активность в окислении октена – 1 как было показано в работе [7]. Окисление октена – 1 проводили при 80 °С в течение 24 ч при атмосферном давлении в средах, несодержащих растворителей, в присутствии гидропероксида трет – бутила в качестве инициатора радикалов с использованием кислорода воздуха. Активность золота на различных носителях убывала согласно следующей последовательности: графит > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiC > MgO > SiO<sub>2</sub>. Графит являлся наиболее подходящим носителем. Кроме того, наибольшая активность наблюдалась у золотосодержащих катализаторов, полученных методом золь-иммобилизацией, поскольку способствала формированию более мелких частиц металла.

Исследовано влияние карбидов металлов TiC, VC, ZrC, Mo<sub>2</sub>C, TaC и WC на процесс жидкофазного окисления 1-октена молекулярным кислородом и трет-бутилгидропероксидом [8]. Установлено, что карбид ванадия является наиболее активным в процессе окисления 1 – октена молекулярным кислородом, а также в процессе непродуктивного разложения гидропероксида трет – бутила в реакции окисления гидропероксидом при 90 – 120 °С.

Бесхлорная система Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub> ускоряет окисление органических субстратов молекулярным кислородом в некислых метанольных растворах при 80 °С [9]. Длительность процесса варьировалась в зависимости от природы субстрата от 2 до 7,5 ч. Окисление терминальных олефинов, т.е. 1 – гексена, 1 – октена, стирола и 2-винилнафталина приводило к образованию соответствующих метилкетонов без значительной изомеризации двойной связи длинноцепочечных субстратов. Система Pd(OAc)<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub> представляет собой интересную и более экологически безопасную альтернативу традиционному катализатору Вакера для аэробного окисления терминальных олефинов до метилкетонов. Значительным практическим преимуществом является то, что реакция протекает в бесхлорных некислых средах. По этой причине реакция меньше осложняется изомеризацией длинноцепочечных субстратов. Применение разработанной системы для окисления олефинов приводило к синтезу различных полифункционализированных терпеноидов, полезных в качестве компонентов синтетических парфюмерных и фармацевтических препаратов.

Высокую селективность в окислении 1 – октена водным раствором пероксида водорода при 25 – 90 °С демонстрировала каталитическая система, содержащая алкилсилированный салицилальдиминовый комплекс Ti (IV) [10]. Катализатор был синтезирован из раствора сульфата титана (IV),

салицилальдегида и 3-аминопропилтриметоксисилана в качестве прекурсоров с последующим взаимодействием с октадецилтриметоксисиланом. Авторы предполагают, что высокая селективность в окислении 1 – октена водным пероксидом водорода при низкой температуре связана с разделением алкилсилированного салицилальдиминового комплекса титана (IV) на границе несмешивающихся фаз жидкость-жидкость которое зависит от температуры.

## **1.2 Окисление алифатических спиртов в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов**

Процессы окисления спиртов до карбонилсодержащих соединений или до продуктов более полного окисления являются одними из центральных реакций в органической химии и представляют интерес для разработки экологически безопасных процессов, производства новых материалов и источников энергии [11]. Благодаря их ключевой роли в промышленности и ожидаемым дальнейшим применением, эти реакции продолжают привлекать большое внимание учёных в разработке и применению новых катализаторов, субстратов, окислителей с особыми свойствами [12 – 15].

Из литературы известно, что стехиометрическое окисление в присутствии соединений переходных металлов или их сульфоксидов все еще широко используются несмотря на то, что они приводят к образованию большого количества нежелательных побочных продуктов [12]. Также, к наиболее часто используемым окислителям относятся реагенты на основе малых органических молекул, например, периодинан Десс-Мартина, оксиданты Сверна, Моффатта, Кори-Кима,  $\text{SO}_3$ /пиридин, некоторые из них являются чувствительными к влаге и дорогостоящими (например,  $\text{N,N}'$  – дициклогексилкарбодиимид, оксалилхлорид), или системы на основе металлов (например, реактивы Джонса, Коллинза, Оппенауэра реактивы, хлорохромат пиридина, дихромат пиридина, барий перманганат, диоксид марганца, тетроксид рутения, карбонат серебра).

Успехи в разработке новых методик, окислителей, катализаторов и их применений, были опубликованы в ряде обзоров [16 – 19], и эта область продолжает оставаться одной из наиболее обширных и активно исследуемых областей современного органического синтеза. Недавно разработанные «зелёные» окисления спиртов кислородом, воздухом или другими дешевыми окислителями были проведены в присутствии активных и селективных регенерируемых катализаторов, не приводя к образованию токсичных или побочных продуктов.

Однако, несмотря на некоторые значительные достижения, лишь немногие из известных методов способны предложить экономичное и практическое окисление в плане конкретного промышленно важного превращения. Недостатками известных каталитических систем являются высокая стоимость реагентов, нестабильность, использование токсичных металлов или окислителей, жесткие условия реакции, сложность эксплуатации, несовместимость функциональных групп или образование неперерабатываемых

побочных продуктов [12]. Таким образом, существует постоянный спрос на новые катализитические системы, которые могли бы преодолеть эти недостатки.

Достижения в области окисления спиртов до 2010 года были освещены в нескольких монографиях, главах книг и обзорах [11]. Окисление органических соединений и субстратов, катализируемых переходными металлами, вызывает большой интерес у исследователей [20]. Так, авторами работы [21] были разработаны различные катализитические системы на основе переходных металлов.

В этом разделе представлен обзор катализитических реакций по окислению спиртов в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов. В основном, рассмотрены этанол, изо-пропанол и бутанол и недорогие и доступные окислители, которые могут быть успешно использованы в ближайшем будущем и смогут изменить ситуацию с точки зрения эффективности, селективности, экономичности и/или устойчивости процессов.

Кислород является четырехэлектронным окислителем, в то время как при аэробном окислении спиртов до карбонильных соединений участвуют только два электрона. Кроме того, частично восстановленные кислородные частицы обычно более реакционноспособны, чем сам  $O_2$ . Следовательно, введение специальных «окислительных буферных агентов», которые могут сбалансировать специфические энергетические требования субстратов и возможности окислителя, является важной задачей, и в роли таких агентов могут выступать сложные, металлоорганические или органокатализаторы. Как правило, эффективные катализитические системы содержат органический компонент, в качестве лиганда в координационном соединении или добавки, но иногда эффективными катализаторами могут быть простые соли.

Органические лиганды в комплексах могут играть различные роли: регулировать электронные и стерические свойства, обеспечивать необходимую растворимость или расположение центральных ионов металла или защищать их от переокисления или восстановления. Так, систематическое исследование катализитической активности комплексов палладия с коммерчески доступными пиридинсодержащими лигандами [22, 23] позволило найти условия, при которых осаждение нульвалентного Pd (0) не происходит. Введение новых лигандов является важной задачей при разработке новых катализитических систем. Например, некоторые полимеры могут быть использованы в качестве макролигандов для связывания ионов металлов. Полимерные лиганда могут не только обеспечить реутилизацию катализатора, но и стабилизировать центральные ионы металлов и предотвратить их агрегацию (например, осаждение палладиевой черни, если используется катализитическая система с Pd (II)) [24]. Этот подход является довольно привлекательным и сочетает в себе преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Поиск или разработка новых исходных материалов для аэробного и пероксидативного окисления спиртов является важной задачей, а именно расширением круга субстратов, имеющих значение в тонком химическом синтезе. Введение новых окислительных агентов также является важной задачей, поскольку «классические» окислители, такие как хроматы пиридиния, в

большинстве своем не экологичны, производят большое количество токсичных веществ и часто недостаточно селективны. Окисление экологически чистыми воздухом, кислородом и пероксидами, несмотря на свою привлекательность в теории и в небольших масштабах, сталкиваются с рядом трудностей при увеличении масштаба. Фактически, окисление в легковоспламеняющихся органических растворителях практически исключают такие окислители из-за риска воспламенения и других опасностей, связанных с высоким давлением кислорода. Кроме того, во многих случаях эти привлекательные окислители недостаточно эффективны или реакция может протекать нежелательным образом, например, с переокислением или образованием ряда побочных продуктов. Следовательно, поиск новых эффективных окислителей постоянно растет.

### 1.2.1 Катализитическое окисление этанола

Ацетальдегид является важным промежуточным продуктом, используемым для производства различных химических соединений, включая уксусную кислоту, уксусный ангидрид, этилацетат, надуксусную кислоту, бутанол, 2-этилгексанол, пентаэритрит, хлорированные ацетальдегиды, глиоксаль, алкиламины, пиридины и другие [25]. Поскольку ацетальдегид может быть синтезирован из различного сырья, выбор зависит от их цены и доступности. В настоящее время окисление этилена до ацетальдегида в основном проводится на катализаторах  $PdCl_2$  и  $CuCl_2$  (процесс Вакера). Поскольку в будущем ожидается дальнейшее увеличение спроса на этилен в связи с растущими потребностями в производстве полимеров, то в этой связи необходимы новые и альтернативные процессы для производства ацетальдегида.

Ацетальдегид может быть синтезирован различными методами, включая частичное окисление этанола или этилена (реакции (1.2) и (1.3)), гидратацию ацетилена (реакция (1.4)) и дегидрирование этанола (реакция (1.5)) [26].



Окисление этанола до ацетальдегида играет важную роль в синтетической химии и разработке сенсоров для обнаружения этанола в газовой фазе [27, 28]. Методами газофазного анализа и диффузного отражения инфракрасного спектра Фурье, спектроскопией с преобразованием DRIFTS, была исследована реакция окислительного дегидрирования этанола до ацетальдегида при комнатной температуре в присутствии композита  $Pt/WO_3$ . Способы приготовления катализатора и определение характеристик его различных образцов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили определить степень окисления активных частиц платины в виде  $Pt(0)$ , а не  $PtO$ . Замечено, что освещение очень мало влияет на поверхность, реакционную способность и

селективность, но способствует образованию газовой фазы ацетальдегида. Композит на основе платины показал высокую каталитическую активность.

Ванадиевые катализаторы на основе SBA-15 и фумидированного кремнезема, приготовленные методом пропитки и содержащие 1, 5 и 10 масс. % ванадия, были охарактеризованы с помощью РФА, N<sub>2</sub>-БЭТ, СЭМ, температурно-программированного восстановления (H<sub>2</sub>-TPR), УФ-видимой и рамановской спектроскопии для определения основных видов ванадия, присутствующих в этих катализаторах [29]. Эти катализаторы были использованы для окисления этанола кислородом при 250 и 300 °C. Мономерные соединения ванадия демонстрировали самую низкую активность и обеспечивали высокую селективность по отношению к этилену по сравнению со всеми другими катализаторами. Самая высокая относительная активность и селективность по ацетальдегиду, близкая к 90%, была получена для образцов, содержащих преимущественно тетраэдрически координированные полимерные частицы VO<sub>x</sub>.

Фотокаталитическое частичное окисление этанола до ацетальдегида на монометаллических катализаторах RuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> и биметаллических RuO<sub>x</sub>-VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> было изучено в фотопрессоре с псевдоожиженным слоем при высокой эффективности освещения [30]. Для RuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> при увеличении концентрации рутения конверсия этанола снижалась с 60 до 37 %, а селективность по ацетальдегиду увеличилась примерно до 97 % при загрузке RuO<sub>2</sub> 0,4 мас. %. При использовании биметаллического катализатора RuO<sub>x</sub> – VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> селективный выход ацетальдегида на монометаллических катализаторах на основе Ru усиливался за счет высокоактивного ванадия, что приводило к повышению фотокаталитической эффективности. При увеличении загрузки ванадия конверсия этанола увеличилась до 100 % при почти полной селективности по ацетальдегиду.

Было изучено катализическое дегидрирование этанола до ацетальдегида на никелевых катализаторах. В качестве носителей были использованы SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [26]. Реакции проводились в катализической проточной системе, работающей в диапазоне температур 200 и 350 °C при атмосферном давлении. Были исследованы различные параметры, такие как содержание Ni, природа носителя, время контакта на конверсию этанола и селективность по ацетальдегиду. Основным продуктом во всех случаях является ацетальдегид, а вторичными продуктами - этилацетат и диэтиловый эфир. Было обнаружено, что использование Ni/SnO<sub>2</sub> приводило к самой высокой конверсии этанола с высокой селективностью по ацетальдегиду. Катализатор с 10 вес.% Ni/SnO<sub>2</sub> демонстрировал самый высокий выход ацетальдегида при 300 °C с низким временем контакта (0,05 г·мин/мл). Дезактивация 10 вес.% Ni/SnO<sub>2</sub> наблюдалась после 200 минут работы в потоке из-за образования сплавной фазы Ni-Sn.

В работе [31] авторами было показано, что окисление этанола до ацетальдегида имеет значение для синтетической химии и разработки датчиков для обнаружения этанола в газовой фазе. С помощью анализа газовой фазы и инфракрасной Фурье-спектроскопии с диффузным отражением (DRIFTS) было показано, что композит Pt/WO<sub>3</sub> проявляет значительную активность в окислительном дегидрировании этанола до ацетальдегида при комнатной

температуре. Метод DRIFTS также позволяет установить, какие процессы происходят на поверхности катализатора, приводящие преимущественно к образованию этилацетата. Степень окисления наиболее активных частиц Pt определяется как Pt(0), а не PtO, путем изучения вариаций в методологии приготовления катализатора и анализа, различных образцов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исследовано использование Ir для активации O<sub>2</sub> с целью селективного окисления этанола до ацетальдегида [32]. Совместная пропитка хлоридов Au и Ir на SiO<sub>2</sub> с последующим восстановлением позволила получить небольшие биметаллические наночастицы с различным соотношением Au/Ir. Все наночастицы катализаторов, включая монометаллические Au и Ir, имеют размеры в диапазоне 2-3 нм. Наночастицы Au-Ir демонстрировали повышенную активность в окислении этанола до ацетальдегида, превосходя свои монометаллические аналоги, с минимальной потерей селективности по C<sub>2</sub>-оксигенатам по сравнению с катализатором из чистых наночастиц Au. Максимальная активность получена для композиции Au-Ir<sub>3</sub>. Полученные результаты можно объяснить тесным контактом между участками Au для (диссоциативной) адсорбции этанола и участками Ir, покрытыми адатомами O, которые катализируют расщепление связи C-H для получения ацетальдегида.

Реакция окисления этанола на катализаторах Pd<sub>2</sub>Ru/C и Pd/C в щелочной среде всесторонне изучена с помощью циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, *in situ* ИК-Фурье спектроскопия, теста на одном топливном элементе и электрохимической импедансной спектроскопии [33]. Результаты показывают, что по сравнению с Pd/C, катализатор Pd<sub>2</sub>Ru/C благоприятствует образованию ацетальдегида и препятствует его дальнейшему окислению. На основании данных рентгеновского поглощения, которые свидетельствуют о том, что Ru способствует увеличению электронной вакансии полосы Pd 4d, ожидается, что образование адсорбированного этоксида происходит на Pd<sub>2</sub>Ru/C с последующим его окислением до ацетальдегида, чему способствуют оксигенированные виды, обеспечиваемые Ru. В отличие от этого, окисление ацетальдегида на Pd<sub>2</sub>Ru/C происходит труднее, чем на Pd/C, вероятно потому, что энергия адсорбции реакционноспособных видов увеличивается. Ацетальдегид был основным промежуточным продуктом в процессе окисления этанола. Было обнаружено небольшое количество формальдегида и уксусной кислоты в присутствии кислорода. Полное окисление этанола протекает по механизму Марса-ван Кревелена.

Наночастицы золота (AuNP), нанесённые на шпинель MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладают высокой активностью и селективностью при окислении этанола молекулярным кислородом до ацетальдегида (конверсия 100%; выход ~95%). Показано [34], что катализатор стабилен в течение не менее 500 ч. Беспрецедентная каталитическая эффективность объясняется сильной синергией между металлическими AuNPs и поверхностными Cu<sup>+</sup>. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает, что Cu<sup>+</sup> образуется уже во время приготовления катализатора и становится более доминирующим на поверхности во время реакции окисления этанола. Эти виды Cu<sup>+</sup> стабилизируются на поверхности тройного MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

шпинельного носителя. Дальнейшие кинетические измерения показывают, что частицы Cu<sup>+</sup> действуют как центры для активации O<sub>2</sub>.

Полное окисление этанола, ацетальдегида и смеси метанола и этанола на нанесённых катализаторах из оксида меди, оксида хрома и оксида меди/оксида хрома было исследовано авторами [35] с помощью безградиентного реактора с внешней рециркуляцией. Катализаторы были охарактеризованы с помощью измерения площади поверхности по БЭТ, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Было изучено влияние типа и состава катализатора, температуры реакции и состава сырья.

Серия катализаторов Au-Cu/SiO<sub>2</sub> с общим содержанием металла менее 0,5 мас. %, была синтезирована окислительно-восстановительным методом [36]. Катализаторы были протестированы в селективном окислении этанола до ацетальдегида. Наибольшая каталитическая активность наблюдалась для катализаторов с наименьшим содержанием металла, благодаря присутствию наноразмерных частиц Au и синергетическому эффекту взаимодействия Au-Cu<sup>2+</sup>. Необычное поведение при восстановлении было обнаружено для катализаторов с содержанием Cu 0,2 вес. %. Для определения характеристик катализаторов были использованы методы рентгеновской дифракции (XRD), метод полного физического реагирования (TPR), расширенная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей (EXAFS).

Были синтезированы наночастицы Pt с размерами 2, 4 и 6 нм и протестираны в реакции окисления этанола молекулярным кислородом при 60 °C до ацетальдегида и диоксида углерода, как в газовой, так и в жидкой фазах [37]. Наблюдались значения TOF в ~80 раз больше, а энергия активации в ~5 раз выше на границе раздела фаз газ-твердое тело по сравнению с границей раздела фаз жидкость-твердое тело. Кatalитическая активность сильно зависела от размера наночастиц Pt, а селективность не зависела от размера. Ацетальдегид является основным продуктом в обеих средах, в то время как в газовой фазе наблюдалось образование углекислого газа вдвое больше по сравнению с жидкой фазой. Различия в кинетике реакции на границах раздела фаз твердое тело-газ и твердое тело-жидкость можно объяснить отклонением молекулярной ориентации молекул этанола на поверхности Pt в газовой и жидкой фазах, о чем свидетельствует колебательная спектроскопия с генерацией суммарной частоты.

Кatalитическое окисление этанола при условиях подачи 1 % O<sub>2</sub> и 0,14 % этанола изучалось при 100 – 450 °C в работе [38]. В качестве катализаторов использовались Pt, Pd, Rh, Ag и оксиды переходных металлов первого ряда, все они были нанесены на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub>. Основным продуктом был CO<sub>2</sub>, а соединения CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>CHO присутствовали в незначительных количествах. Скорость полного окисления до CO<sub>2</sub> увеличивалась с повышением температуры реакции, в то время как скорость частичного окисления до CH<sub>3</sub>CHO проходила через максимум, а затем снижалась до нуля. В целом, Pt и Pd катализаторы значительно превосходили оксиды неблагородных металлов, демонстрируя более высокую активность в конверсии этанола в CO и меньшую в образование

ацетальдегида. Добавление 2%  $H_2O$  во входящий газ вызывало ингибиование окисления этанола.

Каталитическое окисление этанола и ацетальдегида на 4,45% Pt/TiO<sub>2</sub> катализаторе в сверхкритическом диоксиде углерода было изучено в реакторе с неподвижным слоем [39]. Эксперименты по окислению этанола проводились при температурах от 423 до 573 К и давлении 8,96 МПа при молярном соотношении кислорода и этанола в сырье 5:1. Окисление ацетальдегида проводилось при температуре от 423 до 548 К и давлении 8,96 МПа при молярном соотношении кислорода и ацетальдегида в сырье примерно 4,7:1. Помимо CO<sub>2</sub>, продукта полного окисления, при окислении этанола образовывался ацетальдегид и следовые количества CO, в то время как следовые количества CO были единственным продуктом парциального окисления при окислении ацетальдегида. Для окисления этанола был предложен параллельный и последовательный механизм реакции, а для окисления ацетальдегида – диссоциативная адсорбция ацетальдегида на поверхности катализатора и контроль скорости поверхностной реакции.

Были разработаны экологически чистые нехромовые катализаторы для получения ацетальдегида путем дегидрирования биоэтанола, состоящие из меди и силиката кальция [40]. Селективность ацетальдегида была выше на медно-кальциевых силикатных катализаторах с содержанием CuO 40 мас. % и более, поскольку количество кислотных участков на силикате кальция было уменьшено, что помогло предотвратить образование побочных продуктов. Было обнаружено, что высокая конверсия этанола (39 – 57%) и высокая селективность по ацетальдегиду (91 – 95%) могут быть достигнуты одновременно при высокой температуре и высокой массовой часовой скорости. Кроме того, было показано, что стабильное производство ацетальдегида может поддерживаться в течение 20 часов в потоке. Эти катализаторы были приготовлены из коммерчески доступных прекурсоров и могут быть использованы вместо обычных медно-хромитовых катализаторов.

В работе [41] проведено сравнение аэробной и анаэробной трансформации этанола с использованием катализаторов FeVO<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Несмотря на разную структуру, эти два оксида показали очень похожие каталитические характеристики, а их основным продуктом был ацетальдегид. Однако в отсутствие кислорода катализаторы приводили к эквимолярному количеству этана и ацетальдегида, и этот аспект мало изучен в литературе. Исследования *in-situ* рентгеновской фотоэлектронной (XPS) и DRIFT спектроскопии показали, что активным видом для диспропорционирования спирта на этан и альдегид является восстановленный ион V<sup>3+</sup>. Тем не менее, Fe в катализаторах FeVO<sub>4</sub> отвечал за направление восстановления металлов к образованию фазы шпинели Fe-V-O, которая была однородной и более стабильной, чем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В работе предлагается новый механизм переноса водорода для анаэробного диспропорционирования этанола до этана и ацетальдегида.

### **1.2.2 Каталитическое окисление изо-пропанола**

Ацетон является важным материалом для многих лабораторных и промышленных применений. Он широко используется в качестве промежуточного продукта в фармацевтике и растворителя для виниловых и акриловых смол, лаков, алкидных красок, чернил и косметики. Он также применяется при приготовлении бумажных покрытий, клеев и теплоизоляционных покрытий, а также применяется в качестве исходного материала в синтезе многих соединений. Ацетон получают промышленным способом по двум маршрутам: первый - окисление гидропероксида кумена и второй - дегидрирование изо-пропилового спирта. Согласно экспертным оценкам, в настоящее время почти 85% мировых мощностей по производству ацетона основаны на гидропероксидном окислении кумола для совместного производства ацетона и фенола. На тонну полученного фенола производится около 0,62 тонны ацетона. Производство ацетона только из кумола потребует балансировки рынка с фенольным продуктом этого процесса. Поэтому необходимы альтернативные пути производства ацетона, отличные от кумольного процесса. Дегидрирование изо-пропанола на металлических, металлооксидных или солевых катализаторах является вторым маршрутом для производства ацетона [42].

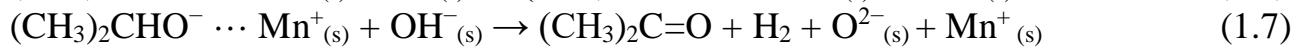
В работе авторами [43] был приготовлен нанолист  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с нанесенными нанокатализаторами 0,38, 0,81 и 1,36 мас.% Au (средний размер частиц = 4,0 нм), исследованы их характеристики и механизм селективного каталитического окисления изо-пропанола в ацетон. В присутствии 1,2 об.% изо-пропанола и 40 об.%  $\text{O}_2$  1,36 мас.% Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  демонстрируют высокую каталитическую активность, благодаря умеренным кислотным центрам и лучшим окислительно-восстановительным свойствам, при этом селективность и выход ацетона достигают 99% и 95% при 220 °C, соответственно. Помимо ацетона, обнаружено также образование небольшого количества пропилена, уксусной кислоты, ацетальдегида, метилвинилкетона, 2 – бутанона, изо – пропилового эфира, изопропилацетата, 3 – пентен – 2 – она, изо – пропилакрилата, изо-пропилпропионата и 2,4-диметилфурана.

Результаты исследования полного окисления изо-пропанола в жидкой фазе при низкой температуре в присутствии оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) приведены в работе [44]. Оксид цинка, полученный методом осаждения, проявляет хорошую каталитическую активность в реакции окисления изо-пропанола в ацетоне в качестве медиатора. Кинетическое исследование реакции окисления изо-пропанола показало, что эта реакция протекает согласно последовательному механизму.

Количество активных центров поверхности и их природа, окислительно-восстановительная или кислотная, для катализаторов на основе оксидов металлов для окисления изо-пропанола определены авторами работы [45]. Окисление изо-пропанола было проведено на следующих оксидах металлов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В среднем число активных центров поверхности диссоциативной адсорбции изо-пропанола на этих катализаторах

составляло 2-4 моль/м<sup>2</sup>. Число активных участков поверхности позволило количественно определить частоту оборота (TOF) для этих катализаторов. Значения TOF для различных чистых оксидов металлов были рассчитаны при 200°C. Значения TOF для катализаторов, демонстрирующих окислительно-восстановительную активность, изменяются на шесть порядков (от 10<sup>2</sup> до 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>). Для катализаторов, демонстрирующих кислотную активность, значения TOF варьировались более, чем на восемь порядков (от 10 до 10<sup>-7</sup> с<sup>-1</sup>). Продукты реакции окисления изо-пропанола при низких конверсиях отражали природу активных центров на этих катализаторах – окислительно-восстановительные или кислотные. На окислительно-восстановительных участках поверхности образуется ацетон, а на кислотных участках – пропилен.

В работе [46] авторы предполагают, что частицы, связанные мостиком, способствуют формированию пропилена, а концевые виды приводят к образованию ацетона. Поверхностные реакции (1.6 – 1.8) по образованию ацетона и пропилена приведены ниже:



где Mn<sup>+</sup> – положительный катион металла, с которым связаны поверхностные виды изо-пропоксида.

В реакции окислительного превращения изо – пропилового спирта в ацетон на модифицированном цеолитном катализаторе было обнаружено, что природный морденит, содержащий 0,5% (мас.) Cu<sup>2+</sup> и 0,1% (мас.) Pd<sup>2+</sup>, проявляет наибольшую активность [47]. На основе литературных и полученных экспериментальных кинетических данных была предложена упрощенная схема ступенчатого механизма реакции и развитая теоретически обоснованная кинетическая модель для этого процесса.

Авторами данной работы [48] были приготовлены наноподложки α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенными 0,38, 0,81 и 1,36 мас.% Au (средний размер частиц = 4,0 нм) нанокатализаторов и исследованы их характеристики и механизм селективного катализитического окисления изо-пропанола в ацетон. В присутствии 1,2 об. % изо-пропанола и 40 об. % O<sub>2</sub> нанокатализаторы 1,36 мас. % Au/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляли отличные катализитические характеристики, благодаря умеренным кислотным центрам и лучшим окислительно-восстановительным свойствам, при этом селективность по ацетону и выход достигали 99% и 95% при 220 °C соответственно. В качестве конечных продуктов помимо ацетона были обнаружены пропилен, уксусная кислота, ацетальдегид, метилвинилкетон, 2 – бутанон, изо-пропиловый эфир, изо-пропилацетат, 3 – пентен – 2 – он, изо-пропилакрилат, изо-пропилпропионат и 2,4-диметилфуран. Возможные превращения, протекающие во время селективного катализитического окисления изо-пропанола в ацетон на существующих катализаторах, представлены на рисунке 2.

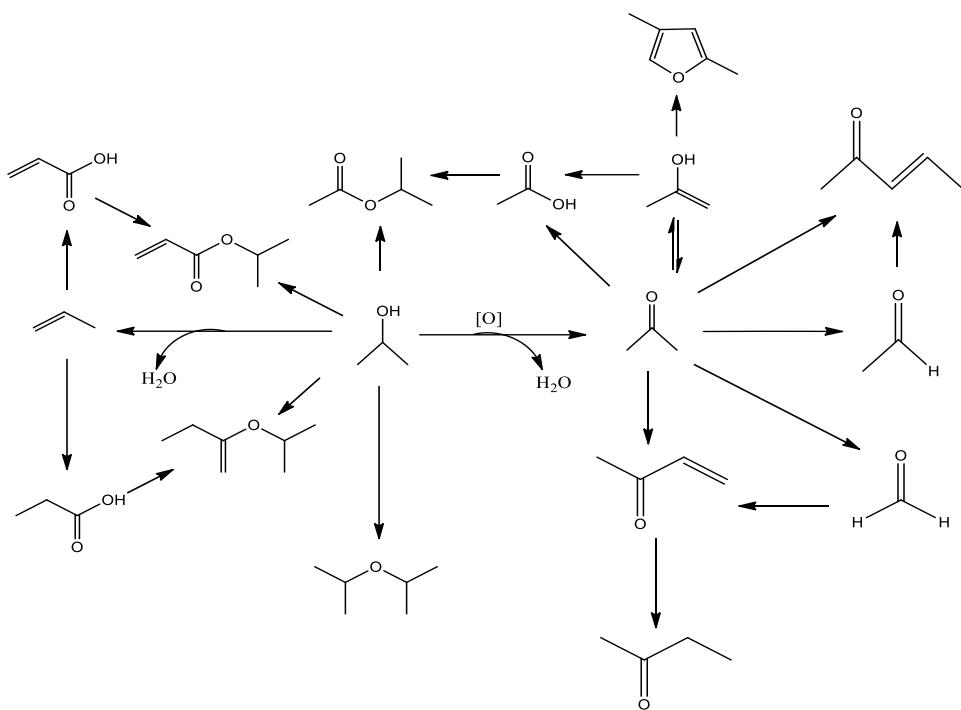


Рисунок 2 – Реакции, протекающие при селективном катализитическом окислении изо-пропанола в ацетон на  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  и 1,36 мас.% Au/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$

Подложки  $\alpha$  –  $Fe_2O_3$  и 1,36 мас.% Au/ $\alpha$  –  $Fe_2O_3$  проявляли высокую селективность по отношению к ацетону, хотя было установлено образование ряда других продуктов. Так, пропилен ( $CH_2=CHCH_3$ ) образуется в результате внутримолекулярной реакции дегидратации изопропанола ( $(CH_3)_2CHOH$ ), а изопропиловый эфир ( $(CH_3)_2CHOHC(CH_3)_2$ ) образуется в результате межмолекулярной дегидратации изопропанола.

Катализическое окисление изо – пропилового спирта остается одним из самых популярных методов удаления летучих органических соединений из помещений. Так, было изучено катализическое окисление изо – пропилового спирта на катализаторах на основе платины, осажденной на муллите ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), известном своей превосходной термической стабильностью [49]. Катализаторы Pt/ $Al_6Si_2O_{13}$  были приготовлены путем пропитки с метилцеллюлозой (МЦ) и без нее и были протестированы для изучения влияния МЦ на дисперсию частиц платины на опоре. Катализитическая реакционная способность сравнивалась с Pt/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  и Pt/ $SiO_2$ . Полученные материалы были охарактеризованы методами БЭТ, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопией и  $H_2$ -хемосорбции. Исследование показало, что платина лучше диспергируется на глиноземе, чем на кремнеземе. Это может быть связано с сильным взаимодействием между платиной и глиноземом, приводящим к более высокой дисперсии платины. Кроме того, добавление МЦ усилило дисперсию Pt на муллите, что привело к улучшению каталитических характеристик.

Катализическое окисление изо-пропанола и о – ксиола по отдельности и в смеси было исследовано на основных цеолитах ( $CsX$  и  $NaX$ ) и кислом цеолите (HY) [50]. При заданной температуре конверсия смеси летучих органических

соединений (ЛОС) в  $\text{CO}_2$  увеличивается с увеличением основности цеолита. Результаты показывают, что ЛОС окисляются по основному механизму на  $\text{NaX}$  и по кислотному механизму на  $\text{HY}$ . На  $\text{HY}$  присутствие изо-пропанола увеличивает окисление о-ксилола, вероятно, из-за образования изо-пропилдиметилбензолов, полученных по кислотному механизму. Добавление платины на цеолиты увеличивает скорость окисления ЛОС, причем это поведение более выражено на  $\text{PtHY}$ , возможно, из-за более высокой дисперсии Pt.

Окисление изо-пропанола в жидкой фазе при атмосферном давлении и низкой температуре было изучено в присутствии оксидов переходных металлов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), приготовленных методом осаждения [51]. Оксид хрома имеет гораздо более развитую текстуру, с удельной площадью поверхности и объемом пор в 5 раз больше, чем у оксида железа. Оба оксида показали хорошую удельную активность и приводили к образованию ацетона и диоксида углерода в качестве единственных продуктов окисления изо-пропанола. Однако оксид хрома более активен по сравнению с оксидом железа. Начальная каталитическая активность для последнего изменяется между  $4,87 \cdot 10^{-6}$  и  $5,79 \cdot 10^{-6}$  моль/(г·с) при температуре от 40 до 80°C. Кинетическое исследование показывает, что реакция протекает по схеме: изо-пропанол  $\rightarrow$  ацетон  $\rightarrow \text{CO}_2$  по окислительно-восстановительному механизму. Низкое значение кажущейся энергии активации ( $E_{\text{акт}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,87$  кДж/моль <  $E_{\text{акт}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,37$  кДж/моль) оправдывает относительно более высокую активность, наблюдавшуюся для оксида хрома.

Серия нанопроволок шпинели  $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) была синтезирована авторами в работе [52] методом нанолитья с использованием кремнезема SBA-15 в качестве твердого шаблона и охарактеризована с помощью рентгеновской порошковой дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Шпинели  $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  были применены в аэробном окислении водных растворов 2-пропанола для систематического изучения влияния открытых катионов Co и Fe на каталитические свойства. Было установлено, что активность катализаторов сильно зависит от содержания Co и демонстрировала экспоненциальное увеличение скорости реакции с увеличением содержания Co. В качестве активных центров для селективного окисления 2-пропанола были определены ансамбли  $\text{Co}^{3+}_{\text{cub}}$  (координационно ненасыщенных) центров, которые, как предполагается, состоят более, чем из шести ионов Co. Для окисления 2-пропанола над  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в жидкой фазе была определена кажущаяся энергия активации 94 кДж/моль, что хорошо согласуется с газофазным окислением в присутствии водяного пара. В отличие от газофазных условий, катализаторы показали высокую стабильность и возможность повторного использования в водной фазе с постоянной конверсией в трех последовательных циклах.

Была исследована эффективность каталитического окисления изо-пропанола в цеолитном мембранным реакторе на основе катализаторов Mn/ZSM-5/PSSF [53]. Характеристика всех образцов была проведена с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), адсорбции/десорбции  $\text{N}_2$ , рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (XPS) и  $\text{H}_2$ -температурного программированного восстановления ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ). Экспериментальные результаты показали, что 0.5 М Mn/ZSM-5/PSSF катализатор проявлял наилучшую каталитическую активность с 90% конверсией изо – пропанола при 222°C с концентрацией сырья 4,5 мг/л и GHSV 7643 ч<sup>-1</sup>, что было намного ниже, чем у гранулированного катализатора Mn/ZSM-5 (297°C). Катализаторы Mn/ZSM-5/PSSF обладают превосходной стабильностью реакции окисления изо-пропанола в течение 50 ч, а конверсия изо-пропанола оставалась выше 97% при 280°C с концентрацией сырья 4,5 мг/л и газовой часовой объёмной скоростью 7643 ч<sup>-1</sup>.

Изучено каталитическое окисление изо – пропилового спирта на гравии, покрытом смешанными оксидами металлов [54]. Катализаторы были приготовлены методом пропитки с различными мольными соотношениями металлов. Наиболее эффективный катализатор был выбран на основе выхода диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Наблюдалась стабильность активности катализатора, подтвержденная сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), элементным анализатором (ЭА) и уравнением Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Результаты показали, что 10 вес.%  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$  катализатор был наиболее эффективным, поскольку выход  $\text{CO}_2$  достиг 95% при следующих рабочих условиях; температура 350 °C, концентрация изо-пропанола на входе 1500 ppm, концентрация кислорода 21%, и объёмная скорость 13500 ч<sup>-1</sup>. Кроме того, результаты испытаний на стабильность показали, что катализатор  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$  с содержанием 10 мас.%  $\text{Cu}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$  демонстрировал отличную стабильность как при низкой, так и при высокой конверсии изо – пропанола. Эта реакция важна с экологической точки зрения, поскольку медно-cobальтовый катализатор позволяет снизить температуру реакции изо-пропанола, и большая часть изо-пропанола удаляется каталитически.

Кatalитическая активность переходных металлов (Cr, Mn, Fe), поддерживаемых на промышленном катализаторе  $\text{Pt}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , была исследована для полного окисления 2-пропанола в работе [55]. Каталитические исследования проводились при атмосферном давлении в реакторе с неподвижным слоем. Для определения характеристик серии катализаторов использовались методы рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной с плазмой (ICP – AES). Результаты показали, что  $\text{Pt} - \text{Mn}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (3,88 масс.% Mn) при температуре прокаливания 300 °C является наиболее перспективным катализатором по активности, что может быть обусловлено количеством загрузки марганца, благоприятным синергетическим эффектом между Pt и Mn и хорошо дисперсной биметаллической фазой. Для прогнозирования эффективности процесса каталитического окисления на биметаллическом катализаторе  $\text{Pt} - \text{Mn}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  на основе экспериментальных данных была разработана модель искусственных нейронных сетей.

Авторами [56] установлено, что платина на кремнеземе, углероде и глиноземе катализирует окисление 2 – пропанола до ацетона диоксидом углерода в воде. Кинетика окисления в зависимости от условий соответствует

двум различным схемам: одна, в которой скорость реакции определяется скоростью переноса CO<sub>2</sub> к поверхности катализатора, и другая, в которой скорость определяется реакцией, протекающей на поверхности катализатора (вероятно, расщепление вторичной связи C-H 2 – пропанола). Наиболее эффективными катализаторами для этого окисления являются катализаторы с промежуточными значениями дисперсии D (доля атомов платины, присутствующих на поверхности платины): D ~ 10%. Платина на кремнеземе является более активным катализатором, чем платина на углероде или глиноземе, при одинаковых значениях дисперсии платины. Окисление катализически активной платины (0) до катализически неактивных оксидов платины диоксидом происходило быстрее для мелких частиц платины, чем для крупных, и быстрее в воде, чем на воздухе. Энергия активации Аррениуса для окисления 2-пропанола на Pt/C катализаторе составляет E<sub>акт</sub> = 9,1 ± 0,2 ккал/моль, в кинетическом режиме без ограниченного переноса массы.

Было установлено, что моноклинный ZrO<sub>2</sub> демонстрирует высокую каталитическую активность (68%) и селективность (100%) в окислении изо-пропанола до ацетона [57]. Цирконий был приготовлен методом осаждения и прокален при 723 К, 1023 К и 1253 К для получения моноклинного циркония. Моноклинный ZrO<sub>2</sub> в качестве катализатора был использован для газофазного окисления изо-пропанола до ацетона в реакторе типа Pyrex-glass-flow с диапазоном температур 443-473 К. Кинетическое исследование показывает, что окисление изо-пропанола до ацетона происходит по механизму L – H.

Нанокомпозитные катализаторы CuO – NiO были синтезированы методом осаждения оксалата [58]. Каталитическое превращение изо-пропанола в ацетон проводилось в обычном проточном реакторе с неподвижным слоем при 200 °C с использованием N<sub>2</sub> в качестве газа-носителя. Результаты показали, что добавление NiO к CuO значительно повышает электропроводность за счет образования новых носителей заряда (Cu<sup>+</sup> – Ni<sup>3+</sup>). Кроме того, результаты показали, что катализатор, содержащий 30 мас.% NiO, прокаленный при 400°C, обладает самой высокой каталитической активностью с 98% конверсией и 100% селективностью к ацетону. Хорошие каталитические характеристики синтезированных катализаторов объясняются уменьшением энергетического зазора, увеличением концентрации носителей заряда (Cu<sup>+</sup> – Ni<sup>3+</sup>) и созданием большего количества слабых и промежуточных основных участков.

Суспензии уранил – измененных цеолитов, смешанные с растворами изо – пропилового спирта и ацетонитрила, подвергались селективному фотокатализитическому преобразованию спирта в ацетон [59]. Фотоактивированное каталитическое окисление поддерживалось в течение более 300 ч. Эксперименты по тушению показали, что наиболее короткоживущие компоненты кристаллических цеолитов с уранил-измененным составом ответственны за это превращение в ацетон. Спектры эмиссии люминесценции при температуре жидкого азота и жидкого гелия свидетельствовали о расщеплении колебательно-вращательной тонкой структуры при понижении температуры. Эти расщепления указывают на симметрию активного центра, а в случае уранил-обменного HZSM-5 со смесью

изо – пропилового спирта представлены доказательства того, что изо-пропиловый спирт связывается с возбужденным ионом уранила.

В работе авторами [60] были приготовлены нанолисты  $\alpha$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на основе 0,38, 0,81 и 1,36 мас. % Au (средний размер частиц = 4,0 нм) и исследована их эффективность и механизм селективного каталитического окисления изо-пропанола до ацетона. В присутствии 1,2 об% изо-пропанола и 40 об%  $\text{O}_2$ , 1,36 мас. % Au/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  демонстрировали отличные каталитические характеристики, благодаря своим умеренным кислотным участкам и лучшим окислительно-восстановительным свойствам, при этом селективность и выход ацетона достигали 99% и 95% при 220 °C, соответственно. Помимо ацетона было обнаружено небольшое количество пропилена, уксусной кислоты, ацетальдегида, метилвинилкетона, 2 – бутанона, изо – пропилового эфира, изо – пропилацетата, 3-пентен-2-она, изо – пропилакрилата, изо – пропилпропионата и 2,4-диметилфурана. Авторы считают, что данный метод селективного каталитического окисления, в отличие от традиционного метода полного каталитического окисления, обеспечивает альтернативный и экономичный метод контроля выбросов ЛОС.

### 1.2.3 Каталитическое окисление н-бутанола

С каждым годом в мире требуется производство топлива и товарных химикатов из биомассы с помощью технически и экономически выгодных процессов. Использование биобутанола вместо синтез-газа и пропилена, получаемых из ископаемого топлива, для получения бутиральдегида должно быть возобновляемым и экологически безопасным. Масляный альдегид является ключевым промежуточным продуктом в химической промышленности и используется в производстве 2 – этилгексанола, поливинилбутираля и триметилолпропанола. Биотопливо является привлекательной альтернативой транспортному топливу, полученному из нефти. Биобутанол или н-бутанол является одним из альтернативных видов биотоплива, который может заменить бензин и дизельное топливо в транспортных средствах. Похожий на этанол, н-бутанол можно получить из биомассы путем ферментации сахаров, крахмалов и лигноцеллюз, полученных из сельскохозяйственного сырья. Бутанол нормального строения имеет ряд преимуществ перед этанолом как биотопливо, но детально процесс его сгорания изучен недостаточно.

Например, при селективном окислении бутиральдегида образуется масляная кислота, которая широко применяется в пищевой промышленности [61, 62]. Коммерческим способом получения бутиральдегида является гидроформилирование (оккосинтез) синтез газа и пропилена [63], представляющее собой гомогенную реакцию, протекающую при 2-50 МПа и 363-453 K [64]. Однако гидроформилирование имеет ряд недостатков: (1) требуется последующее разделение из-за образования изо-бутиральдегида, (2) гомогенные катализаторы необходимо регенерировать, и (3) существуют проблемы безопасности при работе под высоким давлением.

Частичное окисление н-бутанола – еще один подход к получению бутиральдегида. В отличие от гидроформилирования, частичное окисление н-

бутанола можно проводить с использованием гетерогенных катализаторов в мягких условиях реакции (0,1 МПа) [64, 65]. Нанесённые медные или рутениевые катализаторы продемонстрировали многообещающие результаты в непрерывной системе с неподвижным слоем. Частичное окисление спирта до альдегида происходит по восстановительно-окислительному (редокс) пути, который также называется механизмом Марса-ван Крелевена [66].

В работе [67] приведены результаты исследования по процессу окисления н-бутанола в реакторе со струйным перемешиванием при 10 атм. Наблюдался высокий выход угарного газа, двуокиси углерода, воды, водорода, метана, формальдегида, этилена и пропена. Экспериментальные данные использованы для детального химического кинетического механизма окисления н-бутанола, согласно которому возможно предсказание выхода основных видов продуктов при всех температурах и эквивалентности изученных соотношений.

Микрореакторы могут обеспечить более однородные условия работы, чем обычные реакторы, благодаря характерным преимуществам, связанным с переносом массы и тепла. Авторами [68] проводилось исследование по тестированию катализатора в микрореакторе газофазным парциальным окислением бутанола-1 до н-бутиральдегида и впоследствии для кинетических экспериментов и математического моделирования в этой области был выбран катализатор Au/TiO<sub>2</sub>. Энергия активации для парциального окисление бутанола-1 до н-бутиральдегида составила 77 кДж/моль. Результаты предложенного реактора численного моделирования согласуются с экспериментальными наблюдениями.

Проведено окисление н-бутанола с использованием благородных металлов (Pt, Pd, Rh и Au), нанесенных на структурированный мезопористый материал CMI-1 [69]. Катализаторы были охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа: сорбцией N<sub>2</sub>, ICP, хемосорбцией H<sub>2</sub>, XRD и TEM. Катализатор на основе Pt был наиболее активным, а катализаторы Pd/CMI-1, Rh/CMI-1 и Au/CMI-1 уступали ему по каталитической активности. Размер частиц, как оказалось, сильно влияет на каталитическую активность. Сравнение двух катализаторов Pt/CMI-1, приготовленных из различных солей-предшественников (с хлором и без него) показали, что окисление н-бутанола чувствительно к природе металлической соли.

В работе [70] время задержки воспламенения н-бутанола/кислорода, разбавленного аргоном, измеряли отраженными ударными волнами. Эксперименты проводились в интервале температур 1200-1650 К, при 2 и 10 атм и при коэффициентах эквивалентности 0,5, 1,0 и 2.0. Корреляции времен задержки воспламенения строились на основе измеренных данных методом множественной линейной регрессии. Была разработана модифицированная кинетическая модель окисления н-бутанола при высокой температуре на основе предыдущих моделей путем добавления и изменения некоторых ключевых реакций. Было обнаружено значительное улучшение моделирования альдегидов (ацетальдегида и масляного альдегида) по сравнению с исходной моделью.

В настоящее время коммерчески выгодным методом получения масляного альдегида является гидроформилирование пропилена. Значительно более

экологичным подходом было бы производство масляного альдегида путем селективного окисления био-бутанола, а также, получение путем ацетон-бутанол-этанольной (АБЭ) ферментации биомассы. Следовательно, биобутанол может стать ключевым блоком в будущих биоперерабатывающих заводах, если его себестоимость производства снизится за счет улучшения промышленных микробных штаммов, технологий ферментации и процессов разделения. В работе [71] показано, что наночастицы Pt на носителе проявляют активность и селективность по отношению к масляному альдегиду в безосновной среде. Образование масляной кислоты (рисунок 3) как побочного продукта способствовало выщелачиванию Pt, и, следовательно, активность катализаторов снижалась при повторном использовании.

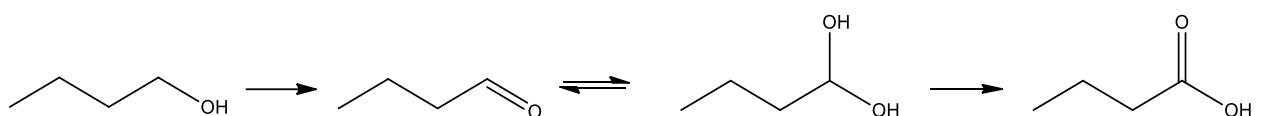


Рисунок 3 – Селективное окисление н-бутанола до масляного альдегида и масляной кислоты нанесением наночастиц Pt на активированный уголь

Катализатор был активный и стабильный (< 1% выщелачивания металла) в водной среде. Наночастицы Pt на активированный уголь были нанесены методом газохимической пропитки. Присутствие н-бутанола в водной среде необходимо для ингибирования переокисления масляного альдегида в масляную кислоту. Следовательно, высокая селективность по отношению к масляному альдегиду может быть достигнута только при промежуточной конверсии н-бутанола.

Каталитическое окисление спиртов является важным процессом преобразования энергии, производства тонких химикатов и фармацевтических промежуточных продуктов. Несмотря на то, что он широко используется в промышленности, основное понимание каталитического окисления спирта на молекулярном уровне, особенно в газовой и жидкой фазах, по – прежнему, отсутствует. В работе [72] авторы привели результаты по каталитическому окислению спирта на наночастицах Pt контролируемого размера. В работе приводятся данные по скорости реакции различных спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол и 2-бутанол) на наночастицах Pt, а также кажущаяся энергия активации в газо- и жидкофазных реакциях. Вода показала очень разные эффекты на окисление спирта в газовой и жидкой фазах: либо в качестве ингибитора, либо в качестве промотора в зависимости от типа спирта и фазы реакции.

Селективное безосновное каталитическое окисление н-бутанола  $\text{O}_2$  в водной фазе было изучено с использованием биметаллических наночастиц Au-Pd, нанесённых на оксида титана [73]. Катализаторы Au-Pd/TiO<sub>2</sub> были приготовлены методами мокрой пропитки, физическим смешиванием, осаждением и иммобилизацией в растворе. Метод иммобилизации в растворе, в котором в качестве стабилизирующего агента использовался поливиниловый спирт (ПВС), позволил получить катализатор с наименьшим средним размером

частиц и самой высокой стабильной активностью и селективностью по отношению к масляной кислоте. Увеличение количества ПВС привело к уменьшению размера наночастиц. Однако это также снижало активность, ограничив доступ реагентов к активным участкам. Нагревание катализатора до кипения с водой при 90 °C в течение 1 ч было наилучшим методом для усиления поверхностного воздействия наночастиц без изменения их размера, как было определено с помощью ТЭМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбционного анализа СО.

Нанесённые на оксиды церия, титания и циркония рутениеевые и медные катализаторы были протестированы в синтезе н-бутаналя путем окисления н-бутанола [64]. Эти катализаторы были охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции (XRD), изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>, температурно-программированного восстановления (TPR) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Испытания активности проводились в реакторе с неподвижным слоем при 0,1 МПа и 623 К с использованием воздуха и смеси н-бутанола в качестве реагентов (в стехиометрическом соотношении н-бутанол/O<sub>2</sub>) для получения бутиральдегида. При частичном окислении н-бутанола рутениеевые катализаторы показали более высокую активность и стабильность, чем медные. Однако медная система продемонстрировала более высокую селективность в отношении получения бутиральдегида путем окисления н-бутанола. Катализаторы, нанесённые на ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, обеспечили самый высокий выход бутиральдегида.

Частичное окисление бутанола до бутиральдегида на серии перовскитов LaBO<sub>3</sub> (B = Mn, Fe, Co) было исследовано в непрерывной системе с фиксированным слоем при атмосферном давлении [74]. Физико-химические свойства катализаторов были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, программируемой по температурам H<sub>2</sub> восстановления и окисления. Перовскит LaMnO<sub>3</sub> был более благоприятен для восстановления и окисления, чем LaFeO<sub>3</sub> и LaCoO<sub>3</sub>. Результаты каталитических исследований показали, что все катализаторы демонстрируют сходные конверсии бутанола и кислорода и селективность по бутиральдегиду более 90% при температуре ниже 300 °C. Было предложено восемь реакционных путей, основанных на окислительно-восстановительном цикле Марса-ван Кревелена. Расчетная энергия активации LaMnO<sub>3</sub> (15,0 ккал/моль) при принятии поверхностной реакции в качестве лимитирующего этапа была самой низкой среди всех перовскитов.

Структурированные микрореакторы, покрытые катализически активными пористыми слоями, стали перспективной заменой традиционным реакторам, поскольку они по своей природе безопасны и могут работать в почти изотермических условиях в кинетическом режиме [75]. Био 1 – бутанол обычно производится путем ферментации ацетон – бутанолэтанола (АБЭ) и считается важным химическим веществом-платформой, которое принесет пользу в производстве химических веществ с добавленной стоимостью, благодаря разработке новых катализических процессов. В данном исследовании монометаллические наночастицы золота (Au) и палладия (Pd), а также биметаллические наночастицы Au – Pd, нанесённые на оксид титана (TiO<sub>2</sub>), были

получены методом золь – иммобилизации, охарактеризованы, нанесены на структурированные пластины микрореактора и протестиированы на катализическую активность в газофазном парциальном окислении 1 – бутанола до бутиральдегида. Для тестирования катализаторов был использован микрореактор со структурированными пластинаами. Средний размер частиц благородного металла для катализических покрытий был определен приблизительно в 3,6 нм для Au и Au – Pd катализаторов, и наночастицы благородного металла были равномерно распределены. Исследуемые катализаторы с покрытием ( $\text{TiO}_2$ , Au/ $\text{TiO}_2$ , Pd/ $\text{TiO}_2$  и Au-Pd/ $\text{TiO}_2$ ) были активны в частичном окислении 1-бутанола. Катализатор Au/ $\text{TiO}_2$  (0,6 мас. %) показал самый высокий выход (20%) н – бутиральдегида при 300°C. Его можно было регенерировать *in situ*, и он показал воспроизводимую активность и выход продукции в более чем 50 испытаниях. Структурированные микрореакторы с покрытием из наночастиц золота на основе титана показывают перспективность в качестве многоразового и механически стабильного устройства для разработки процесса производства н-бутиральдегида в ферментационных установках АВЕ.

Исследовано частичное окисление н-бутанола до бутиральдегида, пропиональдегида и ацетальдегида на шпинельных оксидах  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  [76]. Физико-химические характеристики образцов, приготовленных методом соосаждения с различными количествами осаждающего агента, были изучены с помощью рентгеноструктурного анализа, изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ , ИК-Фурье, РЭМ и XPS. Соотношение между осаждающим агентом и прекурсорами оказывает значительное влияние как на структуру, что подтверждается XRD, в результате перехода от кристаллической структуры к аморфной, так и на поверхность (XPS) в виде явного изменения соотношения  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  и содержания кислородных вакансий. На скорость реакции не влияет давление кислорода, что подчеркивает, что окисление н – бутанола происходит по механизму Марса ван Кревелена. Конверсия н – бутанола и выход бутиральдегида прямо пропорциональны содержанию кобальта на поверхности, а выход пропиональдегида пропорционален соотношению  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

В работе [77] представлены результаты по исследованию полного окисления н-бутанола и монооксида углерода (СО) на 1 % катализаторах Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые были приготовлены методами диэлектрического барьера разряда (ДБР) и мокрой пропитки (МП). Все катализаторы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), инфракрасной спектроскопии с Фурье-трансформацией (FT-IR) и метода Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЭТ). Была измерена катализическая активность в полном окислении ЛОС (н-бутанола) и СО в газофазных условиях. Результаты показали, что палладиевые катализаторы, приготовленные методом ДБР, проявляют более высокую активность в полном окислении н-бутанола и СО, чем катализаторы, приготовленные методом МП. При загрузке 1 мас. % Pd полное окисление н-бутанола и СО было достигнуто при 300 °C и 175 °C с помощью метода ДБР.

Авторами [78] синтезирован новый гетерогенный катализатор, содержащий комплекс основания Шиффа меди (II), ковалентно иммобилизованный на

поверхности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с кремнеземным покрытием ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  – Schiff base – Cu (II)). Каталитический потенциал катализатора был исследован для окисления различных алkenов (стирол,  $\alpha$  – метилстирол, циклооктен, циклогексен и норборнен) и спиртов (бензиловый спирт, 3-метоксибензиловый спирт, 3-хлорбензиловый спирт, бензидрол и н-бутанол) с использованием гидропероксида третбутила в качестве окислителя.

Для производства ферментативного ацетон – бутанол – этанола (АБЭ) использовался раствор предварительной обработки зеленого и желтоватого силоса ячменя, хранившегося в кислоте [79]. Далее было изучено каталитическое окисление биобутанола на Pt катализаторах для исследования поведения бутанола в качестве топлива в двигателе внутреннего сгорания. После гидротермической обработки зеленого и желтоватого ячменного силоса с последующим ферментативным гидролизом было извлечено около 88% и 100% доступных сахаров, соответственно. При измерении каталитической активности конверсия биобутанола стала заметной в диапазоне 120–140°C, а при 200°C была получена конверсия более 95%. Селективность также была высокой, хотя наблюдалось образование побочных продуктов, таких как бутиральдегид.

Кинетическое исследование каталитического сжигания н-бутанола на Pt/ZSM – 5 было проведено в горелке с неподвижным слоем при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 390 – 470 K [80]. Для характеристики каталитического окисления н-бутанола были построены модель закона мощности и модель Ленгмюра-Хиншельвуда (L – H). Для прогнозирования скорости реакции в модели L-H были выбраны пять выражений скорости пути. Сумма квадратов разницы между экспериментальными и полученными данными показала, что поверхностная реакция и адсорбция кислорода, вероятно, являются определяющими этапами. Надежность выражений скорости была подтверждена путем сравнения экспериментальных и установленных скоростей.

### **1.3 Катализ ферментами и наночастицами металлов, иммобилизованными в матрицу гидрогелей и криогелей**

Эластичные высокопористые каркасные структуры с размером пор в десятки и сотни микрометров на основе высушенных полимерных криогелей используются как носители ферментов и иммобилизованных клеток в биокатализе и биотехнологиях. Чтобы приспособить свойства живых материалов к их биологическим функциям, были разработаны полиэлектролиты с уникальными физическими, химическими и механическими свойствами [81 – 83]. В свою очередь полиамфолиты могут служить подходящими веществами для моделирования феномена сворачивания белка и ферментативной активности большинства биологических макромолекул за счет наличия кислотных и основных групп. Способность линейных и сшитых амфотерных макромолекул принимать глобулярные, спиральные и вытянутые конформации и демонстрировать фазовые переходы клубок-глобула, спираль-клубок и золь-гель, коллапс-расширенные изменения объема по отношению к внутренним (природа и распределение кислоты и основания заместители, состав сополимера, гидрофобность) и внешним (pH, температура, ионная сила раствора,

термодинамическое качество растворителей) факторам очень важны и постоянно привлекают внимание учёных, потому что иерархия амфотерных макромолекул более или менее повторяет структурные организации белков. По этой причине полиамфолиты рассматриваются как объекты исследования в рамках нескольких дисциплин, таких как химия и физика полимеров, молекулярная биология, коллоидная химия, координационная химия и катализ.

Хорошо известно, что каталаза является самым мощным ферментом для разложения перекиси водорода на воду и кислород. Одна молекула белка может расщепить  $5 \cdot 10^6$  молекул перекиси водорода в минуту [84]. Физиологическое значение каталазы в сочетании с перекисью водорода в окислении спиртов было описано Кейлином и Хартри в работе [85]. Каталаза, иммобилизованная на различных носителях, проявляет высокое сродство к перекиси водорода, меньшую чувствительность к ингибиции, большую стабильность при хранении, возможность повторного использования и легкое отделение от продукта. Области, в которых может применяться инкапсулированная каталаза, включают, среди прочего, пищевую промышленность, биотехнологию, медицину, биоремедиацию, текстиль, бумагу и фармацевтику [86]. Ферментно-субстратные комплексы каталазы и пероксидов [87] могут катализировать две различные реакции: обычное разложение  $H_2O_2$  каталазой (первая реакция) и использование этого пероксида для вторичного окисления спиртов (вторая реакция) до альдегидов (в случае первичных спиртов) и кетонов (в случае вторичных спиртов) [88]. Адсорбция, улавливание, инкапсуляция, ковалентное связывание и сшивание, согласно литературным данным [89, 90], являются общепринятыми методами иммобилизации каталазы на матрице из синтетических и природных полимеров, а также на неорганических носителях.

В последние годы появилась форма обычных гидрогелей, названная «криогелями» с достаточно большой площадью поверхности, а также очень развитой пористой структурой. Они нашли большое применение в самых разных биомедицинских исследованиях [91]. Криогели являются благоприятными материалами по сравнению с обычными гидрогелями, благодаря их превосходным свойствам и высоким механическим характеристикам, таким как сила, быстрое время отклика и взаимосвязанная суперпористая структура. Взаимосвязанное сверхпористое расположение в криогелях обеспечивает более высокую площадь поверхности и быстрый отклик, благодаря более быстрому обмену вещества и энергии [92].

Способы приготовления, структурные, морфологические характеристики криогелей и аспекты их применения в биотехнологии и биомедицине описаны в работах [93, 94]. Из литературы известно, что криогели используются для синтеза металлических наночастиц [95], полимеров [96], а также при изготовлении композитов на основе оксидов графена [97] и даже иммобилизации биологических молекул [98].

Несколько исследований были посвящены иммобилизации амилоглюкозидазы и глюкоамилазы на поли(метилметакрилатглицидилметакрилате), здесь Р(ММА-со-ГМА), и полиглицидилметакрилат-этиленгликольдиметакрилат, здесь р(ГМА-со-ЭГДМА),

криогели, был использован в качестве проточного каталитического реактора для непрерывного производства глюкозного сиропа из крахмала [99, 100]. Пероксидаза, инкапсулированная в поли(акриламидные) криогели, используется для удаления фенола, бисфенола А, гвайкола, пирогаллола и катехола из водных растворов [101].

В последние годы появилось много исследований по иммобилизации энзимов [97, 98] и наночастиц металлов в матрицу суперпористых криогелей для разложения боргидрида натрия, начатые турецкими учеными [102 – 104]. В работах [97, 98] представлены результаты по изучению ферментативной активности  $\alpha$  – глюкозидазы, заключенной в различных криогелях, таких как нейтральный – поли(акриламид) и поли(2 – гидроксиэтилметакрилат), анионный – поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновую кислоту) и катионный – поли(3 – акриламидопропилтриметиламмонийхлорид) сверхпористые криогели, полученные в условиях полимеризации *in situ*. Активность и стабильность инкапсулированной  $\alpha$ -глюкозидазы оценивали как функцию pH, температуры и времени хранения. Криогели с регулируемой пористостью, размером пор и функцией улавливания ферментов были признаны эффективными инструментами в разработке новых биотехнологических процессов.

В последнее время появились данные по закаленным или сильно заряженным полиамфолитам на основе анионных мономеров АМПС и катионных АПТАХ, которые сохраняют свой заряд независимо от pH [105]. Поведение таких полиамфолитов в растворе [106] и состояние геля было изучено [107, 108], включая их способность к комплексообразованию с поверхностно-активными веществами, красителями и белками [108, 109]. Кроме того, они были протестированы как загустители [110] и трассирующие агенты [111] в нефтедобыче и мониторинге межскважинных соединений. Ранее монолитные макропористые криогели успешно применялись в качестве проточных каталитических реакторов для гидрирования нитроароматических соединений [112, 113].

Иммобилизация ферментов на носителе имеет очень важную роль для снижения эксплуатационных расходов ферментативных реакций и для повышения стабильности хранения [114]. Пять основных методов иммобилизации были описаны в работе [115]: 1) адсорбция ферментов на подложке, 2) ковалентное связывание ферментов с подложкой, 3) сшивание ферментов друг с другом, 4) инкапсуляция ферментов в мицеллах или оболочках, 5) захват ферментов внутри носителя материала. Учитывая последние публикации об иммобилизационных методах и уникальных свойствах криогелей, использование криогелей в качестве вспомогательного материала при иммобилизации ферментов имеет огромное преимущество. Фактически в литературе, во многих методах ранее сообщалось об иммобилизации ферментов, таких как адсорбция, ковалентные методы связывания, сшивания и инкапсуляции [116] и ни один из них не приводил к результатам, связанным с высвобождением ферментов с поверхности и потерей активных центров во время иммобилизации [117]. Поскольку температура синтеза криогеля аналогична условиям хранения многих ферментов, криогели обладают уникальным

преимуществом, представляя собой матрицу, которую можно потенциально использовать для улавливания ферментов порами и стенками пор их сверхпористых структур.

При этом криогели с разными зарядами, например, как нейтральный р(ААм) (мономер – акриламид), криогели анионного р(АМПС) (мономер - натриевая соль 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) и катионного р(АПТАХ) (мономер – (3 – акриламидопропил) триметиламмоний хлорид) типа были использованы в качестве поддерживающей матрицы для иммобилизации ферментов  $\alpha$ -Glu (альфа-глюкозидаза) для оценки эффекта матрицы, использующие метод улавливания ферментов в процессе синтеза [118]. Характеристика полученных ферментов  $\alpha$ -Glu, улавливающих криогели р(ААм), р(АМПС) и р(АПТАХ), была проведена с помощью набухания, пористости, объема пор, расчетов выхода геля, а также охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (FT-IR) и термогравиметрического анализа. Процент активности криогелей  $\alpha$ -Glu/p(ААм),  $\alpha$ -Glu/p(АМПС) и  $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ) сравнивали со свободным от фермента  $\alpha$ -Glu криогелем в широком диапазоне температур. Диапазон 15–60°C и диапазон pH 4–9. Кинетические параметры  $\alpha$ -Glu/p(ААм),  $\alpha$ -Glu/p(АМПС) и  $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ) и свободную  $\alpha$ -глюкозидазу оценивали с помощью построения зависимости Лайнуивера-Берка. Кроме того, были исследованы эксплуатационная стабильность и стабильность при хранении  $\alpha$ -Glu/p(ААм),  $\alpha$ -Glu/p(АМПС) и  $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ).

Согласно обзору литературы, адсорбция, захват, инкапсуляция, ковалентное связывание и сшивание являются доступными методами иммобилизации каталазы на матрице синтетических и природных полимеров, а также неорганических носителях. Области применения инкапсулированной каталазы включают пищевую промышленность, биотехнологию, медицину, биоремедиацию, текстильную, бумажную, фармацевтическую промышленность [119-121].

Современные проточные каталитические реакторы на основе иммобилизованных металлических наночастиц в порах нано – , микро- и макроэлементов полимерных гелей и на поверхности или в полостях полимерных мембран обсуждаются в работе [113]. Уникальные преимущества непрерывного проточного нанокатализа по сравнению с традиционным аналогом периодического действия отличаются высокой активностью, селективностью, производительностью, возможностью повторного использования, непрерывной работой, чистотой продуктов реакции. Методы изготовления полимерных носителей и техники иммобилизации металлических наночастиц не рассматривают поверхности пористых или полых структур. Авторами приведены примеры каталитических модельных реакций (рисунок 4), включающих гидролиз, разложение, гидрирование, окисление и ферментативные реакции в проточной системе.

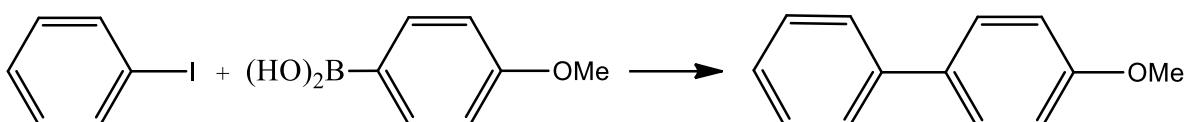


Рисунок 4 – Реакция Сузуки–Мияура (толщина полимерной мембраны 1,3 мкм, высота 40 мкм)

Реализация механизма переключения «вкл – выкл» для регулирования скорости каталитического процесса за счет управления массопереносом реагентов в жидкых средах продемонстрирована с помощью полимеров, реагирующих на раздражители.

Каталаза бычьей печени была иммобилизована полиакриламидом (G1), поли(акрилатом натрия) (G2) и гелем (акриламид-натрийакрилат) (G3), сшитым N,N' – метиленбисакриламидом. Авторами было обнаружено [122], что процент захвата составляет около 85%. Иммобилизованный в желудочно – кишечном тракте фермент G1 имеет очень низкую активность, фермент G3 проявляет наибольшую активность. Проведены исследования по влиянию матрицы на pH и температуру, а также стабильность иммобилизованной каталазы. Было обнаружено, что каталаза, иммобилизованная в G2 и в G3, имеет более высокую стабильность, чем свободная каталаза и каталаза в G1 при низком pH. Каталаза была иммобилизована в серии полимерных гидрогелей с целью изучения действия заряженных микросред на свойства каталазы. Метод иммобилизации гелевым захватом очень подходит для такого исследования, так структура фермента либо не изменяется, либо изменяется незначительно при улавливании геля. Главный вывод этой работы заключается в том, что соответствующее количество акрилата натрия в полимерный гидрогель может увеличивать активность, а также стабильность иммобилизованной каталазы в кислой среде. Однако заметного улучшения термической стабильности каталазы после иммобилизации гелевым захватом не наблюдалось.

В данной работе [123] авторами каталаза была иммобилизована термически обратимыми гидрогелями, сополимером изопропилакриламида и гидроксиэтилметакрилата (р(ИРАМ/ГЭМА)). Термореактивные гидрогели цилиндрической формы были приготовлены в водном буфере путем окислительно-восстановительной полимеризации. Было замечено, что после иммобилизации активность каталазы снижалась с 47 до 14%. Кинетическое поведение иммобилизованного фермента исследовали в реакторе периодического действия. Кажущаяся кинетическая константа иммобилизованного фермента была определена с применением модели Михаэлиса – Ментена и показала, что скорость реакции контролировалась скоростью диффузии субстрата через матрицу гидрогеля. Из-за термореактивного характера матрицы гидрогеля, максимальная активность достигается при 25°C с иммобилизованным ферментом. Значение K<sub>m</sub> для иммобилизованной каталазы (28,6 мМ) было выше, чем у свободного фермента (16,5 мМ). Оптимальный pH был одинаковым, как для свободного, так и для иммобилизованного фермента. Также, авторами было обнаружено, что

термическая стабильность и стабильность при хранении фермента возрастают с иммобилизацией.

Была проведена иммобилизация фермента каталазы (ЕС 1.11.1.6) путем захвата шариков из ацетата целлюлозы, который представляет собой органическую механически стабильную матрицу, что позволяет использовать её в различных условиях [124]. Изначально, были проведены исследования для изучения иммобилизационной способности каталазы на матрице, предварительно активированной серией реагентов. Наилучшие результаты были получены с активированными шариками с  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . В исследованиях оптимизации иммобилизованного фермента были найдены оптимальные  $\text{pH} = 7$  и  $35^\circ\text{C}$  в растворе трис(гидроксиметил)аминометана –  $\text{HCl}$  (50 мМ). Также, иммобилизованный фермент использовали для разложения перекиси водорода в пробах молока. Из всех результатов, полученных с помощью биосенсора, очевидно, что фермент каталазы, иммобилизованный в шариках из ацетата целлюлозы, очень полезен. Эффективный и иммобилизованный фермент можно использовать во всех ферментативных, биохимических и промышленных процессах.

Водные растворы натриевой соли п-нитробензойной кислоты (п-НБК) гидрировали в мягких условиях в присутствии палладия (PdNPs) и наночастиц золота (AuNPs), иммобилизованных в макропористый амфотерный криогель на основе N,N'-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) и метакриловой кислоты (МАК) [92]. Морфология макропористого катализатора ДМАЭМ-со-МАК/AuNP была охарактеризована с помощью СЭМ. Размеры пор губчатой пористой структуры криогелей составляют в диапазоне 5 – 40 мкм, тогда как средние размеры AuNPs, иммобилизованных в макропористом амфотерном криогеле, составляют  $80 \pm 20$  нм. Восстановление п-НБК до п-аминобензойной кислоты (п-АБК) и далее до побочных продуктов  $p,p'$ -азодибензоата и 4-(4-аминобензамидо) бензоат натрия был подтвержден раман- и ЯМР-спектроскопией. Гидрирование п-НБК посредством ДМАЭМ-со-МАК/PdNPs проходит без образования побочных продуктов и приводит к образованию только п-АБК с энергией активации 38,83 кДж/моль. Из-за зависимости молярное отношение субстрата к восстановителю, конверсия от п-НБК до п-АБК варьируется от 40 до 100%. Из рисунка 5 следует, что образцы амфотерного криогеля с иммобилизованными AuNPs и PdNPs находят свое применение как эффективные проточные установки для непрерывного гидрирования п-НБК.

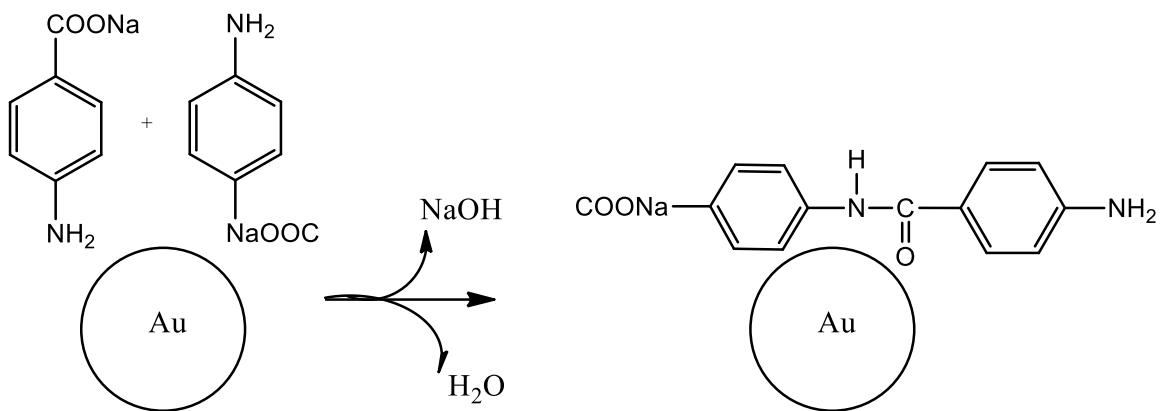


Рисунок 5 – Предлагаемый механизм образования натрий 4-(4-аминобензамидо) бензоата

Полученные результаты позволяют развить новую стратегию синтеза аминосоединений, азокрасителей или бензамидов из ароматических нитросоединений в присутствии наночастиц палладия и золота, иммобилизованных в матрице криогеля.

Ферменты являются уникальными катализаторами с очень высокой селективностью по отношению к желаемым продуктам, а их стоимость, низкая стабильность и нестабильное состояние реакции являются основными недостатками. Чтобы предотвратить вышеперечисленные недостатки и сделать жизнеспособными ферментативные реакции с повышенной прочностью и стабильностью, ферменты обычно иммобилизуют на самых разных криогелях. В работе [125]  $\alpha$ -глюкозидаза из *Saccharomyces cerevisiae* ( $\alpha$ -Glu) в качестве модельного фермента была иммобилизована на нейтральных, анионных и катионных синтетических криогелях, таких как полиакриламид ( $\alpha$ -Glu/p(AAm)), поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота ( $\alpha$ -Glu/p(АМПС)) и поли-3-акриламидопропилtrimетиламмоний хлорид ( $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ)) в процессе синтеза. Приготовленные  $\alpha$ -Glu/p(AAm),  $\alpha$ -Glu/p(АМПС) и криогели  $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ) использовали в качестве проточного реактора, и было обнаружено, что их ферментативная активность составляет  $80,9 \pm 3,5$ ,  $61,5 \pm 2,2$  и  $50,9 \pm 3,1\%$  по отношению к свободному ферменту в оптимальных для него условиях, pH 6,8 и 37°C, соответственно. Интересно, что в щелочной среде криогели  $\alpha$ -Glu/p(АМПС) проявляли 100% активность (pH = 8), криогели и  $\alpha$ -Glu/p(АПТАХ) показали 100% активность при pH 5, тогда как свободный  $\alpha$ -Glu почти полностью терял свою катализическую активность при тех же значениях pH. Исследования стабильности при эксплуатации и хранении показали, что иммобилизация  $\alpha$ -Glu в криогелях приводила к гораздо большей операционной стабильности и стабильности при хранении, чем свободный фермент  $\alpha$ -Glu. Кинетические параметры, такие как  $K_m$  и  $V_{max}$   $\alpha$ -Glu/криогеля, также были рассчитаны с использованием метода построения зависимости Лайнувера-Берка и сравнивали поведение иммобилизованного в криогель фермента и свободного фермента  $\alpha$ -Glu [126].

Криогель поли-2-гидроксиэтилметакрилата (р(ГЭМА)) был приготовлен в присутствии 0,48, 0,96 и 1,92 мл растворов фермента  $\alpha$  – глюкозидазы (0,06 единиц/мл) для получения иммобилизованного фермента (рисунок 6) [127].

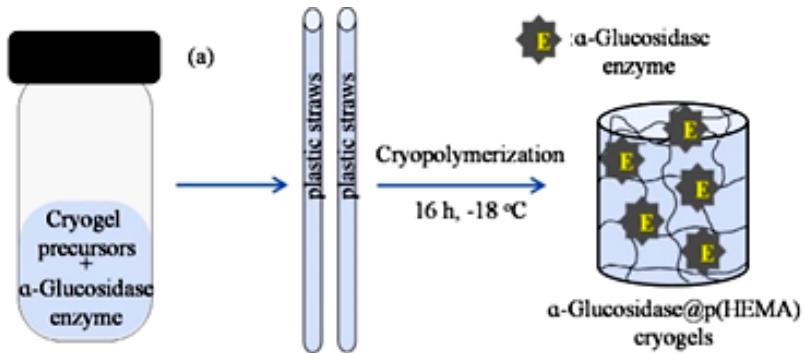


Рисунок 6 – Получение иммобилизованного фермента криогеля поли-2-гидроксиэтилметакрилата (р(ГЭМА)) в присутствии 0,48, 0,96 и 1,92 мл растворов фермента  $\alpha$ -глюкозидазы (0,06 ед/мл)

Суперпористые криогели р(ГЭМА), представленные как  $\alpha$  – глюкозидаза р(ГЭМА) – 1,  $\alpha$ -глюкозидаза р(ГЭМА) – 2, и  $\alpha$  – глюкозидаза р(ГЭМА) – 3, соответственно. Криогели р(ГЭМА) с иммобилизованным ферментом, не выявили прерывание гемолиза и свертывания крови, обеспечивающее жизнеспособное биомедицинское применение. Было обнаружено, что  $\alpha$ -глюкозидаза р(ГЭМА) – 1 сохраняет свою активность 92,3% и более высокий процент активности против свободных ферментов  $\alpha$ -глюкозидазы при температуре 15–60 °C и диапазоне pH 4–9. Значения  $K_m$  и  $V_{max}$  криогеля  $\alpha$ -глюкозидазы р(ГЭМА) – 1 были рассчитаны как 3,22 мМ и 0,0048 мМ/мин, соответственно, против 1,97 мМ и 0,0032 мМ/мин для свободных ферментов. Криогель  $\alpha$ -глюкозидаза р(ГЭМА) – 1 поддерживает ферментативную активность более чем на 50% после 10 последовательных применений, а также сохранял свою активность более, чем на 50% после 10 дней хранения при 25°C, тогда как свободный фермент  $\alpha$ -глюкозидаза поддерживал только 1,9-0,9% активности в тех же условиях.

Криогели – это материалы, синтезированные при температурах ниже точки замерзания растворителя гелеобразующих материалов. Водный раствор, содержащий предшественников криогеля, мономер, сивающий агент, инициатор и ускоритель опускаются ниже точки замерзания растворителя (воды), где кристаллы льда образуются в условиях реакции, приводящей к взаимосвязыванию сверхпористого сетчатого образования. Размеры пор, диапазон от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров, и возможность подключения к сети также зависит от степени и количества ледяного кристалла среди других параметров, можно легко спроектировать с использованием соответствующего количества компонентов материала. По сравнению с обычными гидрогелями криогели обладают превосходными свойствами, с точки зрения высокой эластичности, механической прочности и

быстрого отклика. Условия синтеза криогелей в криогенных условиях делают их исключительно перспективными материалами для иммобилизации ферментов. В последние годы только несколько сообщений о криогелях с иммобилизованными ферментами для различных типов ферментов и реакции опубликованы в литературе [128]. Криогель Р(ГЭМА) является одним из наиболее широко используемых синтетических полимеров во многих областях, включая биомедицинские области, например, при изготовлении контактных линз, перевязочных материалов и контролируемых системах высвобождения лекарств, и даже зарегистрированных как совместимые с поверхностью крови. Кроме того, Р(ГЭМА) и его композиты использовались в качестве поддерживающего материала для иммобилизации ферментов с использованием различных методов.

Фермент а-глюкозидаза катализирует гидролиз α-1,4-связанных остатков глюкозы из арил (или алкил)-гликозидов, дисахаридов или олигосахаридов и находится на щетинистой поверхности тонкого и среднего кишечника. Кроме того, иммобилизованные ферменты а – глюкозидазы использовались в качестве биосенсора для мальтозы [129]. Ингибиование ферментов играет важную роль. Например, ферменты, участвующие в переваривании углеводов, очень важны для контроля лечения гипергликемии и диабета II типа. Согласно предложенной гипотезе, уровень сахара в крови может быть значительно снижен после смешанной углеводной диетой с ингибиением таких ферментов, как а-глюкозидаза и амилаза [130]. Проведение каталитического окисления было вызвано необходимостью понять функцию природных ферментов, а затем и его значения в химической промышленности [131].

Таким образом, в приведённом обзоре литературы по окислению октена-1 и алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) были рассмотрены различные виды гомогенных и гетерогенных катализаторов, а также описаны биокатализаторы на основе ряда ферментов и наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу амфотерных криогелей и гидрогелей. Недостатками описанных в данном разделе процессов окисления в присутствии катализаторов являются жесткие условия проведения приведённых процессов (высокие температуры и высокое давление), использование дорогих благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Au) и необходимость проведения процессов в специализированных реакторах. Также приведены публикации по перспективному направлению в окислении спиртов различными ферментами. Показана возможность применения иммобилизованных ферментов во многих ферментативных, биохимических и промышленных процессах.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном разделе приведены способы приготовления катализаторов двух типов металл-полимер для процессов окисления октена-1 и алифатических спиртов в проточном и традиционном непроточном лабораторных реакторах в мягких условиях. Синтезированные комплексы металл-полимер изучены рядом физико-химических методов исследования, приведены методики проведения каталитических реакций окисления октена-1 и спиртов разными окислителями

( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , кислородом, воздухом). Даны методики обработки полученных экспериментальных данных, описаны физико-химические методы анализа комплексов и продуктов реакций окисления в водно-органических растворах.

Исследование реакций окисления октена-1 и спиртов в присутствии катализаторов металл-полимер в анаэробной и аэробной средах проводили по следующей схеме:

- синтезированы металл-полимер на основе хлоридов переходных металлов ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ) и гидрофильного полимерного лиганда ПЭГ;
- синтезированы полимерные катализаторы в виде иммобилизованной каталазы в матрицу макропористого амфотерного криогеля АПТАХ-АМПС;
- потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием, а также методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследованы состав и морфология полученных комплексов;
- проведено окисление октена-1 в присутствии смешанных катализаторов;
- проведено окисление алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) в присутствии иммобилизованной в амфотерный криогель каталазы в лабораторных проточном и непроточном каталитических реакторах;
- методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии идентифицированы и проанализированы основные продукты реакции;
- на основе экспериментальных и литературных данных были рассчитаны кинетические и термодинамические параметры процессов окисления;
- исследована стабильность разработанных каталитических систем;
- приведены гипотетические механизмы изученных процессов окисления.

## 2.1 Материалы

Поливинилпирролидон (молекулярная масса 40000, AppliChem, Германия), полиэтиленгликоль (молекулярная масса 30000, Sigma Aldrich, США), хлорид палладия  $\text{PdCl}_2$  (степень чистоты 59,32%), хлорид меди(II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , хлорид железа(III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , неорганические соли  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ , гидроксид натрия, хлорид натрия, соляная кислота, азотная кислота, сульфат магния, октен-1 (Sigma-Aldrich, США), диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетонитрил, этилацетат (AppliChem, Германия) марки «х.ч.», дистиллированную воду использовали без предварительной очистки. Этанол, изо-пропанол и н-бутанол чистотой 99,5–99,9% (Sigma-Aldrich, США) были использованы в качестве субстратов без предварительной очистки.

Анионные и катионные мономеры, включая 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонат натрия (АМПС, 98 мас.%) и (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорид (АПТАХ, 75 мас.% водн.), сшивающий агент  $\text{N,N}'$ -метиленбисакриламид (МВАА, чистота > 99%), персульфат аммония (ПСА, чистота > 99%) и  $\text{N,N,N}',\text{N}''$ -тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД, чистота > 99%) были использованы без дополнительной очистки (Sigma-Aldrich, США). Каталаза, выделенная из бычьей печени, с каталитической активностью 2000 мкл/мл была также приобретена в Sigma-Aldrich (США). Для приготовления буферных растворов использовали одноосновный фосфат калия (98-100%, Sigma

Aldrich), двухосновный фосфат натрия (98-100%, Sigma Aldrich), гидроксид натрия (NaOH, 99,9%, Sigma Aldrich) и соляную кислоту (HCl, 36,5%, Sigma Aldrich). Перманганат калия (KMnO<sub>4</sub>, чистота >99%), перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,06 М), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 мас.%) и фосфатный буфер (смесь 0,2 М водных растворов K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) с pH 7,0 использовали для определения активности каталазы перманганометрическим методом.

## 2.2 Синтез катализаторов

Были синтезированы катализаторы металл-полимер двух типов на основе хлоридов палладия(II) с полимерами ПВП и ПЭГ в качестве катализаторов и со-катализаторов (NaNO<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) и иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ]-*ко-*-[АМПС]. Катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и поливинилпирролидона (ПВП) готовили по известным методикам [132-135].

### 2.2.1 Синтез комплексов ПЭГ-PdCl<sub>2</sub>, ПЭГ-CuCl<sub>2</sub>, ПЭГ-FeCl<sub>3</sub>

Катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) готовили по следующим методикам.

**Синтез комплекса PdCl<sub>2</sub>-ПЭГ.** Комплекс PdCl<sub>2</sub>-ПЭГ был синтезирован по методике, описанной в работе [135]. Комплекс H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] был синтезирован согласно литературе [136]. Хлорид палладия (II) (1 г, 5,6 ммоль) был добавлен к раствору 30 мл воды и 1 мл концентрированной соляной кислоты (36%) в одногорлой круглодонной колбе объёмом 100 мл. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником до полного растворения хлорид палладия(II). Полученный темный красновато-коричневый раствор H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] охлаждали до комнатной температуры. Затем отбирали 20 мл H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (0,5 ммоль) и смешивали с 20 мл водного раствора ПЭГ (0,124 г, 2,0 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре для полного связывания полимера с ионами Pd (II). Полученный комплекс в виде вязкой пасты тёмно-коричневого цвета сушили досуха вакуумом и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 0,17 г (95 %).

**Синтез комплекса CuCl<sub>2</sub>-ПЭГ [137, 138].** В одногорлую круглодонную колбу объёмом 100 мл к 20 мл водного раствора CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1 г, 5,9 ммоль) приливали 20 мл водного раствора ПЭГ (0,73 г, 11,8 ммоль). Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течении 30 минут до полного связывания полимера с ионами Cu(II). Полученный комплекс зелёного цвета сушили и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 1,25 г (96 %).

**Синтез комплекса FeCl<sub>3</sub>-ПЭГ [139].** В одногорлой круглодонной колбе объёмом 50 мл растворяли FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (1 г, 3,7 ммоль) и полимер ПЭГ (0,92 г, 14,8 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течении 30 минут до полного связывания полимера с ионами Fe(III) при комнатной температуре. Полученный комплекс зеленовато-оранжевого цвета сушили вакуумом и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 1,16 г (93 %).

Выходы и состав комплексов ПЭГ – MeCl<sub>x</sub> (где MeCl<sub>x</sub> – PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>), подтверждённые данными элементного анализа на углерод и водород, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выходы и результаты элементного анализа комплексов ПЭГ – Me

Комплекс	Брутто – формула	Молек. вес, г/моль	Выход, %	Содержание	
				вычислено	найдено, %
				C	H
Pd(ПЭГ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub>	353,54	95,0	<u>27,18</u> 27,31	<u>4,56</u> 5,31
Cu(ПЭГ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub>	222,56	96,0	<u>21,59</u> 24,56	<u>3,62</u> 4,70
Fe(ПЭГ) <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> FeCl <sub>3</sub>	338,41	93,0	<u>28,39</u> 34,13	<u>4,77</u> 6,32

## 2.2.2 Синтез монолитного криогеля р(АПТАХ-со-АМПС) и имобилизация каталазы

Катионный мономер АПТАХ (0,9 г, 3,27 ммоль) и анионный мономер АМПС (0,5 г, 1,09 ммоль) сначала растворяли в 8 мл дейонизированной воды в круглодонной колбе объёмом 100 мл при комнатной температуре на воздухе. После этого к раствору добавляли 1,5 или 10 мг каталазы и 67,1 мг МБАА (0,435 ммоль) и перемешивали в течение 20 минут. После добавления 10 мг АМПС раствор перемешивали и затем продували аргоном в течение 20 минут. Затем добавляли 0,1 мл раствора ТЕМЕД и смесь энергично перемешивали в течение нескольких минут. Полученный раствор помещали в предварительно охлажденную (-12 °C) стеклянную трубку диаметром 10 мм и высотой 10 мм и помещали в криостат на 24 часа. Полученный образец криогеля, имеющий форму реакционного сосуда, промывали дейонизированной водой в течение 72 часов, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение ночи и, наконец, помещали в вакуумную печь при комнатной температуре до постоянной массы.

Монолитные криогели р(АПТАХ-со-АМПС), содержащие различные количества каталазы, были синтезированы при начальном мольном соотношении мономеров [АПТАХ]:[АМПС] = 75:25 мол.% (АПТАХ – катионный мономер, (3-акриламидопропил) триметиламмонийхlorида; АМПС – анионный мономер, натриевая соль 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) в присутствии 10 мол.% сшивющего агента, N,N-метиленбисакриламида (МБАА), персульфата аммония (ПСА), используемого в качестве инициатора, и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (ТЕМЕД) в качестве ускорителя в криоусловиях -12 °C (рисунок 7).

АМПС

АПТАХ

МБАА

Кatalаза

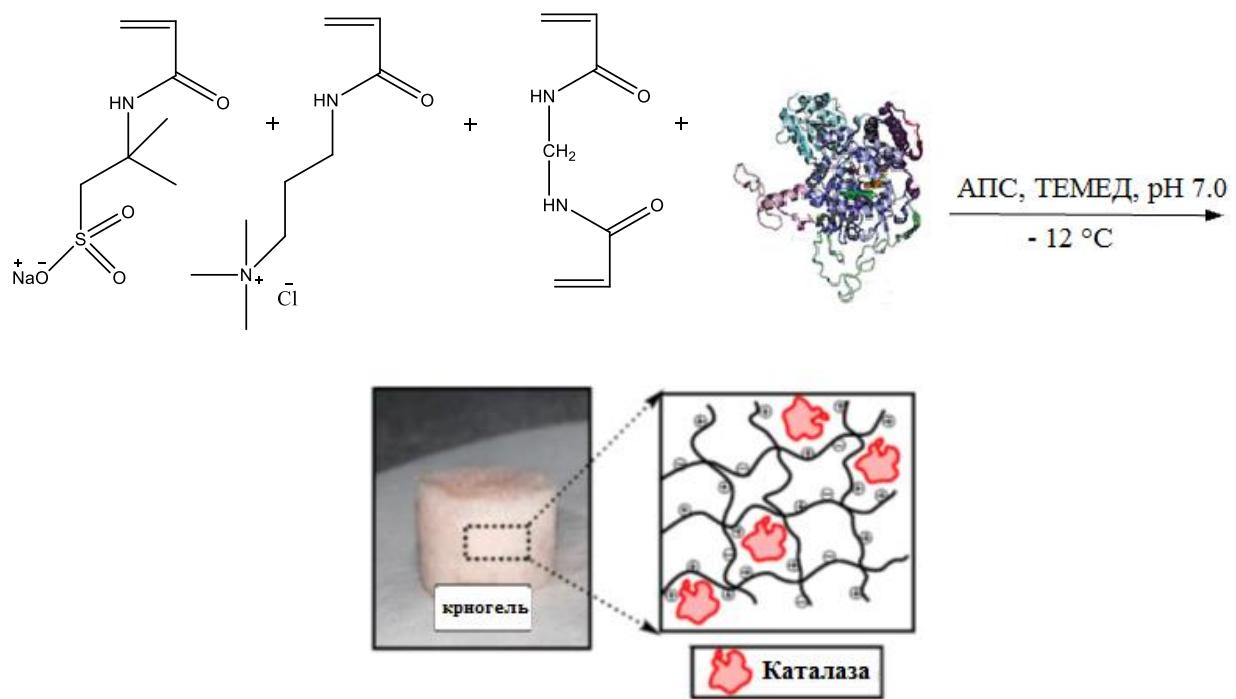


Рисунок 7 – Иммобилизация каталазы в матрицу монолитного криогеля р(АПТАХ-со-АМПС) (75:25 мол.%) с небольшим избытком положительных зарядов

Стабилизация каталазы в матрице криогеля р(АПТАХ-со-АМПС) происходит за счет электростатического притяжения между отрицательно заряженным белком и избытком катионных групп [113, 140]. Окислительная активность амфотерной каталазы, иммобилизованной в криогель, выше при низких температурах, но ниже при высоких температурах, что, вероятно, может быть объяснено экзотермическим характером реакции окисления.

## 2.3 Методы исследования катализаторов

### 2.3.1 Определение состава комплексов ПЭГ-Ме потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием

Процессы комплексообразования ионов палладия (II), меди (II) и железа (III) с ПЭГ исследованы потенциометрическим и кондуктометрическим методами при нескольких значениях ионной силы и температуры [141]. Кондуктометрическое и потенциометрическое титрования проводили одновременно, контролируя в одной ячейке изменение pH и электропроводность в исследуемых системах. Полимерные комплексы были получены методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном соотношении, pH среды и температуре.

Потенциометрия наиболее широко применяется для исследования процессов комплексообразования с участием как низко-, так и высокомолекулярного лиганда. Для определения состава и констант

устойчивости образующихся комплексных соединений в работе был использован модифицированный метод Бьеरрума [142, 143].

С этой целью было проведено потенциометрическое титрование ПЭГ в отсутствие и при наличии металла-комплексообразователя кислотой. Из кривой потенциометрического титрования ПЭГ в отсутствие металла найдена константа кислотной диссоциации его функциональных групп. Отсюда константу диссоциации функциональных групп ПЭГ по кислотному типу можно представить следующим образом (2.1):

$$K_\alpha = [L][H^+]/[LH^+] \quad (2.1)$$

Логарифмируя это выражение с учетом полимерной природы лиганда, получаем уравнение Гендерсона-Гассельбаха (2.2):

$$pH = pK_\alpha + mlg[L]/[LH^+] \quad (2.2)$$

где  $m$  – эмпирический коэффициент, учитывающий межзвеньевое взаимодействие полимерной цепи.

Выражая концентрации  $[L]$  и  $[LH^+]$  через степень протонирования ( $\alpha$ ) и исходную концентрацию ПЭГ ( $C_0$ ), получаем следующее уравнение 2.3:

$$pH = pK_\alpha + mlg(1 - \alpha)/\alpha \quad (2.3)$$

Величину  $pK_\alpha$  находят из графика по тангенсу угла наклона  $\operatorname{tg}\gamma=m$ . Константу диссоциации функциональных групп ПЭГ при определенных значениях  $\alpha$  и  $pH$  можно определить, подставляя найденные значения  $m$  в уравнение Гендерсона-Гассельбаха (2.4):

$$pH = pK_\alpha + mlg(1 - \alpha)/\alpha \quad (2.4)$$

Таким образом, зная величины  $pK_\alpha$  и  $m$ , можно найти константы устойчивости полимерметаллических комплексов модифицированным методом Бьеरрума. Константы устойчивости комплексов медь-ПЭГ рассчитаны на основании модифицированного метода Бьееррума [144].

Нейтральный лиганд ПЭГ, может реагировать как с ионами металла, так и с ионами водорода. И данный метод определения  $K_{\text{уст}}$  основан на конкуренции ионов металла и ионов водорода за лигандные места. Общая концентрация лигандных групп в ходе процесса комплексообразования определяется суммой концентраций, связанных в комплекс  $[L]_k$ , протонированных  $[LH^+]$  и свободных, не вступивших в комплексообразование,  $[L]$  лигандных групп (2.5):

$$[L]_{\text{общ}} = [LH^+] + [L] + [L]_k \quad (2.5)$$

Зная количество кислоты для протонизации и значение pH в каждой точке кривой титрования, определяют концентрацию протонированных лигандных групп (2.6):

$$[\text{LH}^+] = [\text{L}]_{\text{общ}} \cdot \alpha - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  - степень протонирования.

Концентрацию свободных лигандных групп рассчитывают по уравнению (2.7) Гендерсона - Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{mlg}(\text{L}/[\text{LH}^+]), \quad (2.7)$$

$$\text{mlgL} = \text{pK}_a - \text{pH} - \text{mlg}[\text{LH}^+] \quad (2.8)$$

Разделим правую и левую части уравнения на  $m$  и получим (2.9):

$$\text{pL} = (\text{pK}_a - \text{pH})/m - \text{lg}[\text{LH}^+] \quad (2.9)$$

Количество лигандных групп в комплексе определяют по уравнению (2.10):

$$[\text{L}]_k = [\text{L}]_{\text{общ}} - [\text{LH}^+] - [\text{L}] \quad (2.10)$$

Функцию образования Бьеерума определяют по формуле 2.11:

$$n = [\text{L}]_k / C_m, \quad (2.11)$$

где  $n$  – среднее число лигантов, связанных в растворе определенного состава с одним металлом;  $C_m$  – исходная концентрация металла, моль/л.

Таким образом, найдя функцию образования  $n = f(p[\text{L}])$  с учетом полимерной природы лиганда, строили кривую образования комплексов в системе координат  $n - p$  ( $[\text{LH}^+/\text{H}^+]$ ), или  $n - p[\text{L}]$ , из которой при половинных значениях  $n$  определяли ступенчатые константы устойчивости. Общую константу устойчивости рассчитывают из соотношения 2.12:

$$K_{ycm} = \prod_{n=1}^N K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_N \quad (2.12)$$

а в логарифмической форме определяют как сумму логарифмов ступенчатых констант устойчивости (рисунок 8), которые обработаны методом математической статистики:  $\lg \beta_{\text{общ}} = \lg \beta_1 + \lg \beta_2 + \lg \beta_3$ . На рисунке 8 представлена кривая образования комплексов.

При расчете констант устойчивости полимерметаллического комплекса данным методом были приняты во внимание следующие допущения:

1) полиэлектролит должен быть гомогенной системой, равновесия в которой описываются законом действующих масс в концентрационной форме [145]. В

данной работе для поддержания высокой и постоянной ионной силы раствора был использован  $\text{NaNO}_3$  марки “х.ч.”

2) функциональные группы полиэлектролита однородны и имеют одинаковую константу диссоциации;

3) константы диссоциации функциональных групп не изменяются во всем интервале их протонирования и степени заполнения металлом.

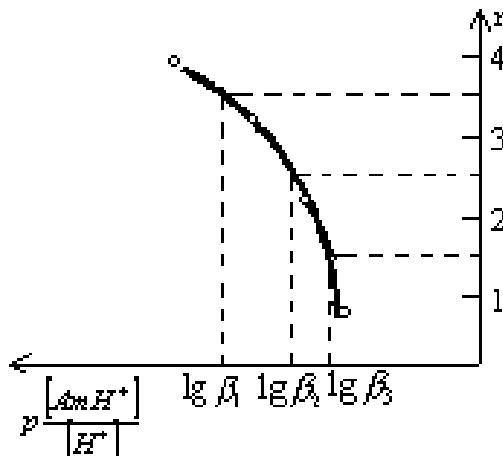


Рисунок 8 – Кривая образования комплексов

По этой причине точность рассчитанных констант устойчивости комплексных соединений определяются условиями проведения эксперимента, то есть насколько равновесия и константы исследуемых систем близки к условиям, принятым в допущениях.

Все потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения pH составила 0,02 единицы pH. При этом особое внимание уделяли подготовке электродов к работе [146]. У стеклянного электрода чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана, поэтому её сначала выдерживали 24 часа в 0,1N  $\text{HNO}_3$ , а затем 24 часа - в дистиллированной воде. Хлорсеребряный электрод готовили к работе трехкратным кипячением в дистиллированной воде в течение 30 минут, затем заполняли насыщенным раствором  $\text{KCl}$  и выдерживали его в этом растворе 24 часа, и сутки - в дистиллированной воде.

Точность результатов потенциометрического исследования также зависит от правильности выбора стеклянного электрода, потенциал которого определяется по следующему уравнению 2.13 [147]:

$$E_{\text{ст.}} = E_{\text{ст.}}^0 - 2,303 \cdot v_0 \text{ pH}, \quad (2.13)$$

где  $E_{\text{ст.}}^0$  – стандартный потенциал стеклянного электрода, который зависит от сорта стекла и определяется калибровкой электрода по буферным растворам;  $v_0$

$= RT/F = 8,61 \cdot 10^{-4} \text{ В}$ , при  $298 \text{ К}$   $v_0 = 0,059 \text{ В}$ . Тогда потенциал стеклянного электрода можно представить уравнением  $E_{\text{ст.}} = E_{\text{ст.}}^0 - 0,059 \text{ pH}$ .

Данное уравнение представляет собой уравнение прямой (в узком интервале pH), где  $\operatorname{tg}\varphi = (E_1 - E_2) / (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) = \Delta E / \Delta \text{pH} = 0,059 \text{ В}$ . На рисунке 9 приведена зависимость потенциала стеклянного электрода от pH среды.

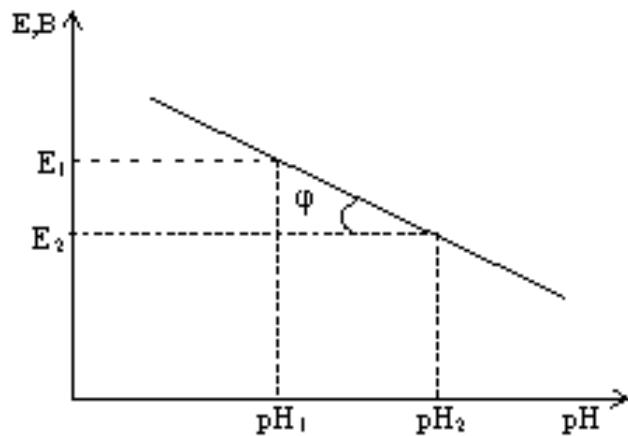


Рисунок 9 – Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH

При подборе стеклянного электрода необходимо, чтобы  $\operatorname{tg}\varphi$  был равен  $0,059 \text{ В}$ .

Метод кондуктометрического титрования основан на изменении электропроводности раствора в зависимости от прибавления к нему другого раствора известной концентрации. Кондуктометрические исследования проводили на приборе ConductivityMeter 13701/93 (фирма «PHYWE») в терmostатированных условиях [148]. Все эксперименты проводились при температурном контроле с точностью  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 Определение ферментативной активности инкапсулированной в криогель каталазы при разложении перекиси водорода и расчёт выхода иммобилизации каталазы в образцах криогелей

Активность инкапсулированной в криогель каталазы в разложении пероксида водорода была рассчитана перманганатометрическим методом (титрование остатка перекиси после ее разложения) и представлена на рисунке 10 (уравнение 2.14).



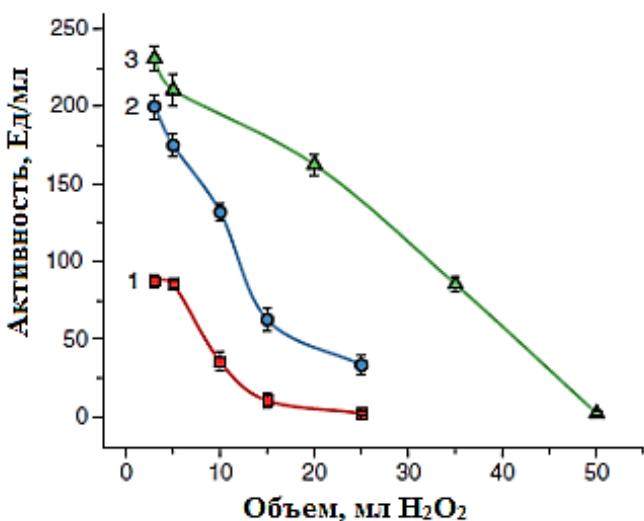


Рисунок 10 – Активность иммобилизованной в криогель каталазы в разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Количество каталазы, иммобилизованной в монолитном амфотерном криогеле р(АПТАХ-со-АМПС), равно 1,0 (кривая 1), 5,0 (кривая 2) и 10,0 мг (кривая 3), что соответствует активности каталазы 40,32 (кривая 1), 90,0 (кривая 2) и 99,45% (кривая 3)

Начальная активность каталазы, инкапсулированной в образцах криогеля (диаметр 10 мм и высота 10 мм), составляет 89,6, 200 и 221 Ед/мл, что соответствует количеству инкапсулированной каталазы 1, 5 и 10 мг или выходу инкапсуляции 40,32%, 90,0% и 99,45%. Наилучшую каталитическую активность продемонстрировал образец каталазы с выходом иммобилизации 99,45%, поскольку он становится инактивированным только после разложения 50 мл перекиси водорода, и поэтому был выбран для окисления этанола, изо-пропанола и н-бутанола.

Ферментативную активность каталазы определяли перманганометрическим методом, которая пропорциональна разнице объемов 0,025 М раствора  $\text{KMnO}_4$ , использованного для титрования контрольного ( $V_{\text{контр.}}$ ), без добавления фермента, и тестового ( $V_{\text{тест.}}$ ) образцов и рассчитывается по формуле (2.15):

$$[\text{Каталаза}] = 4.17 \cdot (V_{\text{контр.}} - V_{\text{пров.}}) \cdot n / V_{\text{prov.}} \quad (2.15)$$

где  $n$  - коэффициент разбавления исходного раствора каталазы, а 4,17 - коэффициент преобразования каталазы в произвольную единицу [149].

Выход иммобилизации каталазы, захваченной в образцах криогелей диаметром 10 мм и высотой 10 мм, определяли с использованием процедуры, описанной в [150] и рассчитывается по формуле (2.16):

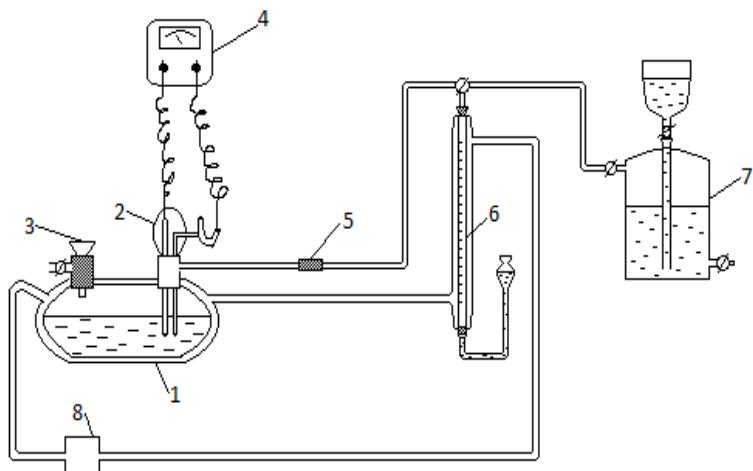
$$\text{Выход (\%)} = 100 \left( \frac{\text{иммобилизованная активность}}{\text{начальная активность}} \right) \quad (2.16)$$

## 2.4 Методика проведения лабораторных экспериментов

Реакции окисления октена-1 и алифатических спиртов разными окислителями ( $H_2O_2$ , воздухом, 100%  $O_2$ ) в присутствии катализаторов двух типов металл-полимер в мягких условиях проводили в лабораторных каталитических реакторах традиционного непроточного и проточного типов (рисунки 11 и 12).

#### 2.4.1 Окисление октена-1 в традиционном непроточном реакторе в анаэробных и аэробных условиях

Окисление октена-1 проводили на термостатированной лабораторной установке с интенсивно встряхиваемым традиционным реактором непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «катализическая утка», соединенным с газометрической бюреткой, заполненной кислородом/или воздухом/или аргоном. Лабораторная установка для проведения кинетических экспериментов по окислению октена-1 в аэробных условиях представлена на рисунке 11.



1 – реактор типа «утка», 2 – платиновый электрод в паре с насыщенным каломельным полуэлементом, 3 – устройство для отбора проб реакционного раствора, 4 – милливольтметр pH-121, 5 – хлоркальциевая трубка, 6 – термостатированная бюретка, 7 – газометр, 8 – терmostат

Рисунок 11 – Лабораторная установка для проведения кинетических экспериментов по окислению октена-1 и спиртов пероксидом водорода, кислородом (100%) и воздухом

Реакции проводились при 70 °C в нестационарных условиях, в которых кинетический контроль обеспечивался до тех пор, пока октен – 1 полностью не расходовался. Кинетический режим обеспечивался встряхиванием реактора с частотой 250-300 качаний в минуту. Заданную температуру реактора и бюретки поддерживали с помощью термостата U-10.

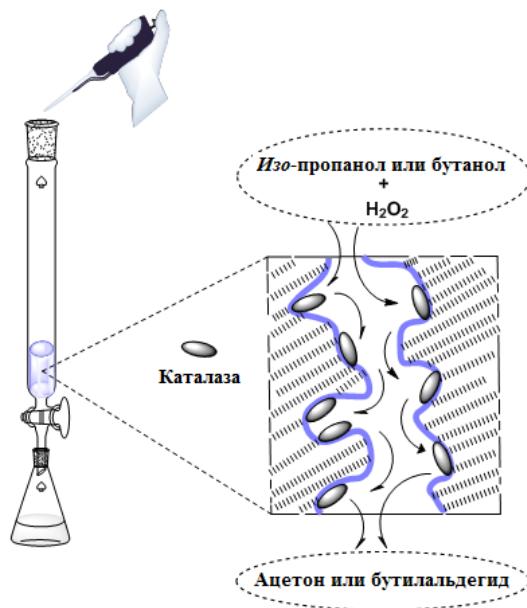
Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор, объемом 150 мл заливали растворитель (ДМСО, ацетонитрил, ДМФА и воду), общим объемом 10 мл, добавляли навеску катализатора, со-катализатора и продували

неподвижный реактор аргоном/или кислородом для поддержания желаемого парциального давления аргона/или кислорода в газовой фазе, и нагревали реактор и бюретки до температуры опыта до тех пор, пока катализатор не растворится полностью. Нагревали реактор и бюретку до температуры опыта. Затем в токе аргона/или кислорода/или воздуха вначале вносили растворитель, дистиллированную воду, октен-1, и результирующий раствор продували аргоном/или кислородом в течение 5 мин, а затем и включали электромотор. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  с помощью термостата. После опыта раствор из реактора сливали и анализировали на газовом хроматографе. Момент включения электромотора принимали за начало опыта.

При проведении реакции в аэробных условиях в ходе опыта измеряли скорость поглощения  $\text{O}_2$  реакционным раствором  $W_{\text{O}_2}$  (моль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>), количество поглощенного кислорода  $Q$  (моль·л<sup>-1</sup>) в момент времени  $\tau$  (мин). Парциальное давление  $\text{O}_2$ /или воздуха ( $P_{\text{O}_2}$ ) в реакторе в течение опыта поддерживали постоянным. Эксперимент считали завершенным при скорости поглощения кислорода из бюретки ниже 0,1 мл/мин.

#### **2.4.2 Окисление алифатических спиртов каталазой, иммобилизованной в матрицу криогеля р(АПТАХ-со-АМПС) макропористого полиамфолита, в проточном и непроточном реакторах**

а) *Проточный реактор:* Окисление спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) проводили в проточном катализитическом реакторе при  $20 - 25^{\circ}\text{C}$ , который состоял из стеклянной трубки с внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 мм, содержащей образец монолитного криогеля (рисунок 12).



**Рисунок 12 – Схематическое изображение проточной части каталитического реактора с инкапсулированной каталазой в матрицу криогеля для каталитического окисления спиртов перекисью водорода**

Для поддержания постоянной температуры реактор снабжали термостатированной рубашкой. В реактор помещали высушенный цилиндрический кусок криогеля диаметром 10 мм и высотой 10 мм. Затем через образец криогеля пропускали 2 мл дейонизированной воды. Плотное прилегание между внутренней стенкой стеклянной пробирки и набухшим образцом достигалось за счёт быстрого набухания криогеля. Такая простая конструкция способствовала свободному вытеканию смеси субстрата (спирта) и окислителя (перекиси водорода) под действием силы тяжести через поры криогеля и создавала достаточный контакт между каталазой и реакционной смесью.

Концентрация перекиси водорода, использованная во всех экспериментах, составляла 0,06 моль/л. Смесь спирта и перекиси водорода объёмом 10 мл (1:1 об.) пропускали через катализитический реактор, содержащий инкапсулированную в криогеле каталазу, что приводило к выходу иммобилизации 99,45%. Общий объем раствора, налитый в реактор, создает достаточное гидростатическое давление жидкости для вытекания его через криогель [151]. Собранный продукт экстрагировали этилацетатом, а затем анализировали с помощью газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии газового хроматографа. Чтобы исключить влияние буферных солей, pH смеси изопропанол-пероксид водорода регулировали добавлением 0,1 М HCl или 0,1 М KOH.

а) *Способ 2:* Окисление алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола, н-бутанола) проводили на термостатированной лабораторной установке с интенсивно встряхиваемым реактором непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «катализитическая утка», снабжённым потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической burette, заполненной кислородом или воздухом (рисунок 11). В случае использования пероксида водорода в качестве окислителя, burette наполнялась аргоном и реактор продувался инертным газом 2 – 3 раза. Кинетический режим реакции достигался встряхиванием реактора с частотой порядка 250-300 качаний/мин.

Эксперименты проводили по следующей методике. Реактор и burette термостатировали до 20 – 25°C. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  с помощью термостата. В реактор объемом 150 мл помещали высушенный порошкообразный (массой 86,0 – 93,2 мг) или монолитный (массой 89,6 – 98,8 мг) криогель с иммобилизованной каталазой. В реактор добавляли 5 мл спирта и тщательно продували аргоном в течение 5 мин. Затем через капельную воронку в реактор под сильным током аргона добавили 5 мл пероксида водорода (0,06 моль/л). Смесь спирта и пероксида водорода составила 10 мл (1:1 по объему). Гексан объемом 5 мл добавлялся в реакционную смесь при окислении этанола газообразным окислителем в виде  $\text{O}_2$  или воздуха по двум причинам. Первая - для поддержания общего объема раствора на уровне 10 мл, вторая - для использования его в качестве экстракционного растворителя, предотвращающего попадание влаги в хроматографическую колонку. Общее время эксперимента составляло 5 или 30 мин. Контроль за накоплением продуктов осуществлялся путем проверки их состава методом ГХ – анализа.

## **2.5 Анализ продуктов реакции методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии**

Количественный анализ продуктов окисления проводили на газовых хроматографах Shimadzu GC-17A и Varian 3900 в программированном режиме с 70 °C до 280 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин с использованием капиллярных колонок Supelco SMS (30м × 0,25мм) фирмы «Shimadzu» (Япония) и CS-Chromatography Service типа FS-OV-1-CB-0.25. Также ГХ анализы проводили в программированном режиме с 40 °C до 300 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин с использованием капиллярной колонки DN-200, (30м × 0,32мм), фирмы «DANI GC Capillary Columns» (Италия). ГХ анализы и масс-спектры снимали на газовом хроматограф/масс-спектрометре Agilent 6890 N/5973 N (США) в программированном режиме с 40 °C до 240 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин с использованием капиллярной хроматографической колонки DB-WAXetr (60 м × 0,25 мм). Масс-спектры также снимали на масс-спектрометре марки Varian Saturn 2100T в аналитической лаборатории Райланд-Пфальцского Технического университета Кайзерслаутерн-Ландау (Германия).

Пробы на ГХ анализ и масс-спектроскопию готовили согласно методике, описанной в литературе [152]. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. О завершении реакции судили по окончанию поглощения кислорода. Смесь помещали в делительную воронку и добавляли сначала 10-15 мл рассола, затем водный слой экстрагировали этилацетатом или гексаном (3×5 мл). Полученный органический слой промывали водой (3×10 мл) и рассолом (25 мл) и затем сушили моногидратом MgSO<sub>4</sub>. После фильтрования сырой раствор концентрировали под вакуумом и очищали колоночной хроматографией. Полученную фракцию анализировали методами ГХ и масс-спектроскопией.

Конверсия продукта была рассчитана по разнице между концентрациями на входе и выходе по формуле (2.17):

$$X_{\text{ЛОС}} = \frac{C_{\text{ЛОС(вх)}} - C_{\text{ЛОС(вых)}}}{C_{\text{ЛОС(вх)}}} \times 100\% \quad (2.17)$$

где C<sub>ЛОС(вх)</sub> (мг/л) и C<sub>ЛОС(вых)</sub> (мг/л) концентрации летучего органического соединения (ЛОС) на входе и выходе, соответственно [153].

## **2.6 Анализ комплексов металл-полимер, полимеров и криогелей методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии**

ИК-спектры снимали на приборе FT IR-4100 типа А JASCO в диапазоне 4000-450 см<sup>-1</sup> в Техническом университете г. Кайзерслаутерн (TUK, Германия).

Снимки СЭМ полимеров и комплексов металл-полимер были получены на приборе JSM-6490LA, снабжённом детектором энергии дисперсионного рентгеновского излучения (EDX) для элементного анализа (JEOL, Япония) в аналитической лаборатории Технического университета г. Кайзерслаутерн

(Германия). Морфологию криогелей наблюдали с помощью SEM JSM-6390 LV (JEOL, Япония).

## 2.7 Методика обработки экспериментальных данных, полученных на непроточном реакторе

По экспериментальным данным, полученным на традиционном непроточном реакторе «кatalитическая утка», после проведения лабораторных тестов по окислению октена-1 строили конверсионные ( $W - Q$ ) и кинетические ( $W - \tau$ ) кривые, где  $W$  – скорость поглощения кислорода, моль/л·мин;  $Q$  – количество вступившего в реакцию кислорода, моль/л;  $\tau$  – время опыта, мин.

Скорость поглощения  $O_2$  реакционным раствором и количество прореагированного кислорода рассчитывали по формулам 2.18 и 2.19:

$$W = V_r / A \cdot V_p, \quad (2.18)$$

$$Q = q / A \cdot V_p, \quad (2.19)$$

где  $V_r$  – объемная скорость поглощения кислорода, л/мин;  $q$  – объем поглощенного кислорода, л;  $V_p$  – объем раствора в реакторе, л;  $A$  – объем 1 моля кислорода, при температуре и давлении опыта, л/моль.

$$A = (22,4 \cdot 760 \cdot T) / 273 \cdot P \quad (2.20)$$

Расчет концентрации растворенного кислорода проводили по закону Генри, с учетом поправочного коэффициента ( $\beta'$ ) на изменение растворимости  $O_2$  в зависимости от состава раствора, парциального давления  $O_2$  в газовой фазе и температуры проведения процесса [154]:

$$C_{O_2} = \beta \cdot \beta' \cdot P_{O_2}, \text{ моль/л}, \quad (2.21)$$

где  $\beta$  – коэффициент абсорбции Бунзена.

Каждую энергию активации реакции ( $E^\ddagger$ , кДж/моль) вычисляли по тангенсу угла наклона прямой в координатах Аррениуса  $\lg k - 1/T$  по формуле 2.22:

$$E^\ddagger = 4,19(4,57 \operatorname{tg}\alpha), [\text{кДж/моль}] \quad (2.22)$$

Изменение энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)) процесса определяли по уравнению 2.23:

$$\Delta S^\ddagger = 4,19 \cdot [4,57 \cdot \lg(k/T) + (E^\ddagger/T) - 49,21] \quad (2.23)$$

Для расчетов были использованы справочные значения стандартных редокс-потенциалов ( $E^\circ$ , В) реагентов в водных растворах, без учета влияния комплексообразования и органической среды.

Число катализитических циклов ТОН (turnover number или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора (Кт), рассчитывали по формуле 2.24:

$$TON = \frac{v(\text{продуктов})}{v(\text{катализатора})}, \text{ моль продуктов}/(\text{моль Кт}) \quad (2.24)$$

Число оборотов в единицу времени ТОФ (turnover frequency), осуществляемых одной молекулой катализатора, рассчитывали по формуле 2.25:

$$TOF = \frac{TON}{\tau}, \text{ моль продуктов}/(\text{моль Кт}\cdot\text{ч}) \quad (2.25)$$

## **2.8 Расчёт кинетики Михаэлиса-Ментена процесса окисления спиртов в проточном реакторе**

Кинетические параметры для иммобилизованной каталазы также исследовали путем построения графиков Михаэлиса-Ментена с использованием ряда концентраций спирта, а также графиков Лайнуивера-Берка, построенных по уравнению (2.26) [155, 156]:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \frac{1}{[S]_o} \quad (2.26)$$

где  $V_0$  – начальная скорость, моль/мин;  $[S]$  – концентрация спирта (М),  $K_m$  – константа Михаэлиса, М;  $V_{max}$  – максимальная скорость ферментативного процесса, моль/мин.

## **2.9 Ошибки эксперимента**

Методика эксперимента позволяла непрерывно определять скорость реакции, количество прореагировавшего  $O_2$  в единицу времени. Для определения относительной ошибки измерения скорости реакции [157, 158] проводили повторные опыты на воспроизводимость результатов. Найдено, что относительная ошибка при экспериментальном определении скорости реакции равна 5 – 10%. При расчете кинетических констант ошибка в среднем составляла 10 – 15%, а при определении концентрации продуктов методом ГХ ошибки составляли 5 – 10%.

# **3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

## **3.1 Физико-химическое исследование состава и структуры комплексов палладия, железа и меди с полиэтиленгликолем (ПЭГ)**

Исследование взаимодействий ионов металлов с полимерами в растворах является актуальной задачей, решение которой позволит не только углубить знания о реакциях в растворах, но и найти новые решения некоторых технических проблем, таких как, например, повышение эффективности очистки воды от ионов металлов, создание новых сенсоров или биомедицинских диагностических меток и активных катализаторов. Свойства таких систем во многом определяются взаимодействием между ионами и полимером в водных растворах, которое включает гидратацию ионов и макромолекул полимера, комплексообразование и электростатическое взаимодействие [159]. Основной характеристикой взаимодействия ионов металла-комплексообразователя с полимерными лигандами является константа комплексообразования, которая, согласно основным положениям физической химии [160], связана со стандартным изменением энергии Гиббса в ходе реакции. Эта величина является интегральной и зависит от изменения, как энталпии, так и энтропии в процессе связывания. Вклады энталпии и энтропии в энергию Гиббса комплексообразования обычно специально не оцениваются. Даже для низкомолекулярных комплексов такие данные в литературе встречаются редко [161]. Между тем, для систем полимер/соль металла величины энталпии и энтропии комплексообразования представляют особый интерес, поскольку позволяют выяснить сложный механизм взаимодействия ионов с макромолекулами. Комpleксы палладия (II), меди (II) и железа (III) характеризуются высокой активностью и селективностью в различных процессах, благодаря взаимодействию металл-лиганд [162 – 164].

При разработке новых типов катализитических систем на основе комплексов металл-полимер важно правильно выбрать вводимые в полимер функциональные группы. Так, комплексы на основе палладия, меди и железа с полимерами ПЭГ и ПВП сегодня широко используются в качестве катализаторов для образования связи C-N, реакций кросс-сочетания, синтеза замещенных имидазолов и индолов, получения пероксида водорода из водорода и кислорода [165 – 170].

Нами ранее были синтезированы и изучены комплексы металл-полимер на основе палладия(II), хлорида железа(III) и поливинилпирролидона [132, 134]. Комплекс PdCl<sub>2</sub>-ПВП был протестирован в реакции окисления октена-1, в которой он продемонстрировал высокую катализитическую активность [171]. В литературе практически отсутствуют сведения по изучению комплексообразования ПЭГ с ионами палладия (II), меди (II) и железа (III) в водных растворах.

В данном подразделе представлены результаты исследований состава, констант устойчивости, термодинамических характеристик (энергия Гиббса, энталпия, энтропия), морфологии полимерных комплексов на основе хлоридов палладия (II), меди (II) и железа(III) – ПЭГ и оценена их стабильность. В работе были использованы такие физико-химические методы анализа как потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, ИК-спектроскопия и СЭМ [138, 139, 172 – 174].

Для определения состава ПМК использовался метод потенциометрического титрования. На рисунке 13 представлены кривые потенциометрического титрования ПЭГ и при наличии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ (а),  $\text{Pd}^{2+}$ (б),  $\text{Fe}^{3+}$  (в).

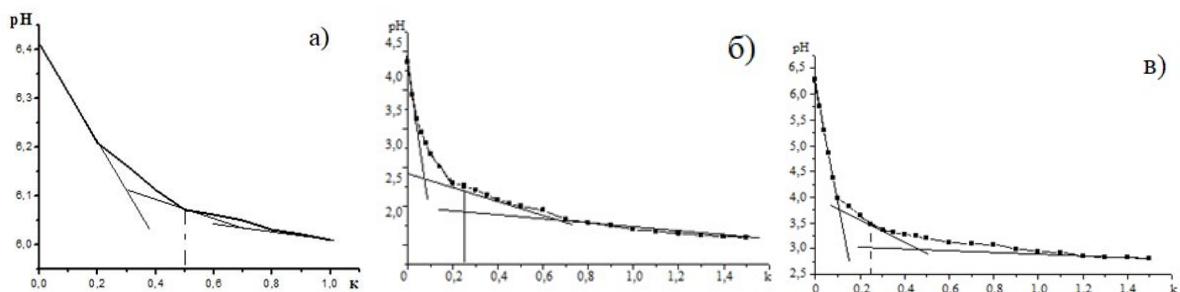


Рисунок 13 – Кривые потенциометрического титрования ПЭГ ( $10^{-2}$  М) солями хлорида меди ( $10^{-2}$  М) (а), палладия  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  ( $10^{-2}$  М) (б), и хлоридом железа ( $10^{-2}$  М) (в) при  $T = 298$  К,  $I = 0,10$  моль/л

Из кривых титрования были найдены оптимальные мольные соотношения реагентов ( $k = [\text{Me}^{n+}]:[\text{ПЭГ}]$ ). Для систем  $\text{Pd}^{2+}$  – ПЭГ и  $\text{Fe}^{3+}$  – ПЭГ соотношение  $[\text{Me}^{n+}]:[\text{ПЭГ}]$  составило 1:4, то есть одному иону металла-комплексообразователя соответствует четыре монозвеня полимерного лиганда, а для комплекса хлорида меди(II)  $\text{Cu}^{2+}$  – ПЭГ соотношение реагентов равнялось 1:2, т.е. один ион металла-комплексообразователя связывается с двумя монозвенями полимерного лиганда.

С целью подтверждения состава ПМК исследована зависимость удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 14).

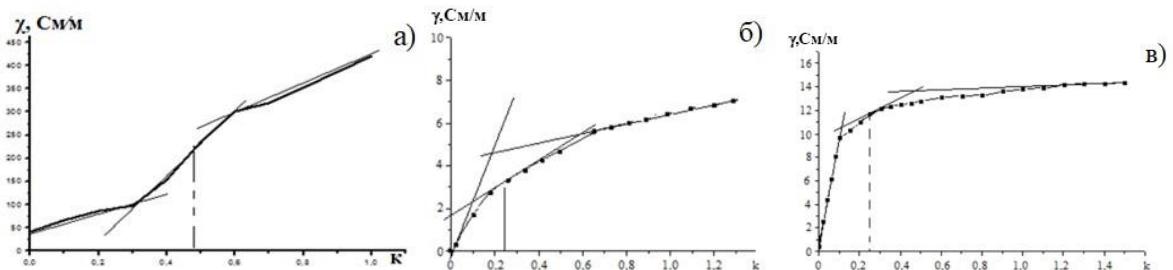


Рисунок 14 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ ( $10^{-2}$  М) солями хлорида меди ( $10^{-2}$  М) (а), палладия  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  ( $10^{-2}$  М) (б), и хлоридом железа( $10^{-2}$  М) (в) при  $T = 298$  К,  $I = 0,10$  моль/л  
 (где  $\text{Me}^{n+} = \text{PdCl}_4^{2-}, \text{Fe}^{3+}$ )

Рост электропроводности обусловлен выделившимися ионами  $\text{H}^+$  в ходе реакции между ПЭГ с ионами меди (II), палладия (II) и железа (III). Проведенные в работе кондуктометрические исследования указывают на то, что процесс комплексообразования сопровождается увеличением электропроводности систем и сопровождается выделением протонов. Также в процессе комплексообразования полимерного лиганда ПЭГ с ионами переходных d-

металлов происходит уменьшение его гидродинамических размеров (хелатный эффект). Полученные данные в ходе кондуктометрического титрования находятся в соответствии с результатами потенциометрических исследований.

Для интерпретации смещения кривых титрования был использован модифицированный метод Бьеरрума, данные которого представлены в таблице 2. Константы, определенные при заданной ионной силе можно считать, практически, постоянными для растворов с ионной силой, которые были взяты при выполнении экспериментов, что для большинства расчетов эти значения можно использовать без поправок на ионную силу [175] (в качестве индифферентного электролита был использован хлорид натрия). Расчетные данные подтверждают образование ПМК при соотношении 1:2 в системе  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭГ и 1:3 в системе  $\text{Cu}^{2+}$  - ПВП [133, 138].

Известно, что ионы переходных металлов, взаимодействующие с полимерами, могут не реализовать свое максимальное координационное число, поскольку ионы меди могут быть насыщены координацией за счет анионов или молекул растворителя [143]. Кроме того, стерическое отталкивание между крупными лигандами и электростатическое взаимное отталкивание лигандов-анионов при их замещении молекулами воды на положительно заряженном ионе металла, может препятствовать координации дополнительных лигандов [143, 176].

Таблица 2 – Рассчитанные величины функций образования Бьееррума систем ПЭГ- $\text{CuCl}_2$  и ПВП- $\text{CuCl}_2$  при  $T = 298\text{K}$  и  $I = 0,10 \text{ моль/л}$

Система	$[\text{LH}^+]$ , моль/л <sup>[а]</sup>	$[\text{L}]$ , моль/л <sup>[б]</sup>	$[\text{L}_\text{K}]$ , моль/л <sup>[в]</sup>	$p\text{L}$ <sup>[г]</sup>	$n$ <sup>[д]</sup>
ПЭГ – $\text{Cu}^{2+}$ [138, 172]	$2.26 \cdot 10^4$	$13.49 \cdot 10^4$	$1.76 \cdot 10^3$	2.87	1.13
	$5.37 \cdot 10^4$	$16.22 \cdot 10^4$	$1.17 \cdot 10^3$	2.79	0.75
	$8.37 \cdot 10^4$	$10.72 \cdot 10^4$	$1.42 \cdot 10^3$	2.97	0.91
	$11.46 \cdot 10^4$	$8.91 \cdot 10^4$	$1.29 \cdot 10^3$	3.05	0.83
	$14.56 \cdot 10^4$	$7.24 \cdot 10^4$	$1.15 \cdot 10^3$	3.14	0.74
	$17.64 \cdot 10^4$	$5.89 \cdot 10^4$	$0.98 \cdot 10^3$	3.23	0.63
	$20.74 \cdot 10^4$	$4.90 \cdot 10^4$	$0.77 \cdot 10^3$	3.31	0.49
	$23.95 \cdot 10^4$	$4.79 \cdot 10^4$	$0.46 \cdot 10^3$	3.32	0.29
ПВП – $\text{Cu}^{2+}$ [135]	$0.99 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-1}$	$9.00 \cdot 10^{-4}$	0.46	2.70
	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	$8.01 \cdot 10^{-4}$	0.55	2.40
	$2.99 \cdot 10^{-4}$	$0.76 \cdot 10^{-1}$	$7.02 \cdot 10^{-4}$	1.12	2.10
	$3.97 \cdot 10^{-4}$	$0.69 \cdot 10^{-1}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	1.16	1.80
	$4.97 \cdot 10^{-4}$	$0.71 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-4}$	1.15	1.50
	$5.96 \cdot 10^{-4}$	$0.68 \cdot 10^{-1}$	$4.03 \cdot 10^{-4}$	1.17	1.20

Примечание. <sup>[а]</sup>  $[\text{LH}^+]$  – концентрация протонированных лигандных групп. <sup>[б]</sup>  $[\text{L}]$  – концентрация свободных лигандов, не участвующих в процессе комплексообразования. <sup>[в]</sup>  $[\text{L}_\text{K}]$  – концентрация лигандных групп, связанных в комплекс. <sup>[г]</sup>  $p\text{L}$  или  $-\lg[\text{L}]$  – концентрация свободных лигандов, рассчитанная по уравнению Гендерсона-Гассельбаха (2.7)  $\text{pH} = \text{pK}_\alpha + m\lg[\text{L}]/[\text{LH}^+]$ , где  $m$  – эмпирический коэффициент, учитывающий

межзвеньевое взаимодействие полимерной цепи. <sup>[д]</sup> n – величина функции образования Бъеррума (n) или среднее число связанных лигандов в растворе определенного состава с одним атомом металла.

Термодинамические параметры комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами меди также были рассчитаны с использованием классических законов термодинамики для систем с полимерными лигандами.

Как показали результаты исследований, процесс комплексообразования в системах Cu<sup>2+</sup>-ПЭГ и Cu<sup>2+</sup>-ПВП характеризуется отрицательными энергиями Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса образования комплекса металл-полимер в этих системах (таблица 3).

Таблица 3 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионами Cu<sup>2+</sup> с ПЭГ и ПВП

Система	T, K	lgβ <sup>0</sup> <sup>[а]</sup>	- Δ <sub>r</sub> G <sup>0</sup> , кДж/моль <sup>[б]</sup>	± Δ <sub>r</sub> H <sup>0</sup> , кДж/моль <sup>[в]</sup>	±Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup> , Дж/моль·К <sup>[г]</sup>
ПЭГ-Cu <sup>2+</sup>	298	5.98±0.06	34.11±0.42	117.3±0.11	501.05±0.15
	318	6.10±0.07	35.98±0.41		
	343	7.25±0.09	44.13±0.45		
ПВП-Cu <sup>2+</sup>	298	14.50±0.19	82.72±0.09	175.7±0.30	218.62±0.94
	308	14.40±0.18	84.91±0.11	487.5±0.80	1307.13±0.57
	318	11.50±0.25	71.83±0.08	244.9±0.90	544.26±0.30

Примечание. <sup>[а]</sup> β<sup>0</sup> – термодинамическая константа стабильности комплексов. <sup>[б]</sup> Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup> – изменение энергии Гиббса реакции. <sup>[в]</sup> Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> – изменение энталпии реакции (тепловой эффект). <sup>[г]</sup> Δ<sub>r</sub>S<sup>0</sup> – изменение энтропии реакции.

Процесс связывания ионов функциональными группами полимера приводит к ограничению подвижности ионов, является энтропийно неблагоприятным и способствует уменьшению энтропии. Однако в исследуемых системах значения энтропии положительны. Это явление можно объяснить рядом причин: во-первых, это связано с дегидратацией ионов и функциональных групп, выступающих в качестве лигандов. В этом случае освободившиеся молекулы воды приобретают трансляционную подвижность, что приводит к увеличению энтропии [177]; во-вторых, это хелатирующий эффект при комплексообразовании, когда один ион связывается с несколькими функциональными группами.

Для низкомолекулярных систем было показано, что образование хелатных комплексов сопровождается увеличением энтропии. В качестве объяснения этого эффекта в литературе указывается, что занятие нескольких координационных центров комплексообразующего иона функциональными группами, принадлежащими одной молекуле лиганда, является энтропийно

выгодным, так как при дегидратации высвобождается больше молекул воды, чем при связывании молекул лиганда [178].

Реакция комплексообразования ионов меди с ПВП сопровождается экзоэффектом, о чем свидетельствует отрицательное значение энталпии. С повышением температуры стабильность этого комплекса снижается. В отличие от системы на основе  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП, комплексообразование ионов меди с ПЭГ сопровождается большими положительными значениями энталпии, которые свидетельствуют о том, что взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}$  с функциональными группами полимера энергетически неблагоприятно. Положительное значение энталпии для этой системы указывает на кооперативные структурные изменения в растворе, сопровождающиеся увеличением энтропии.

ИК-спектроскопия является одним из самых простых методов определения функциональных групп полимерного лиганда, которые участвуют в образовании координационной связи с комплексообразующим металлом. ИК-спектры ПЭГ и  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭГ представлены на рисунке 15.

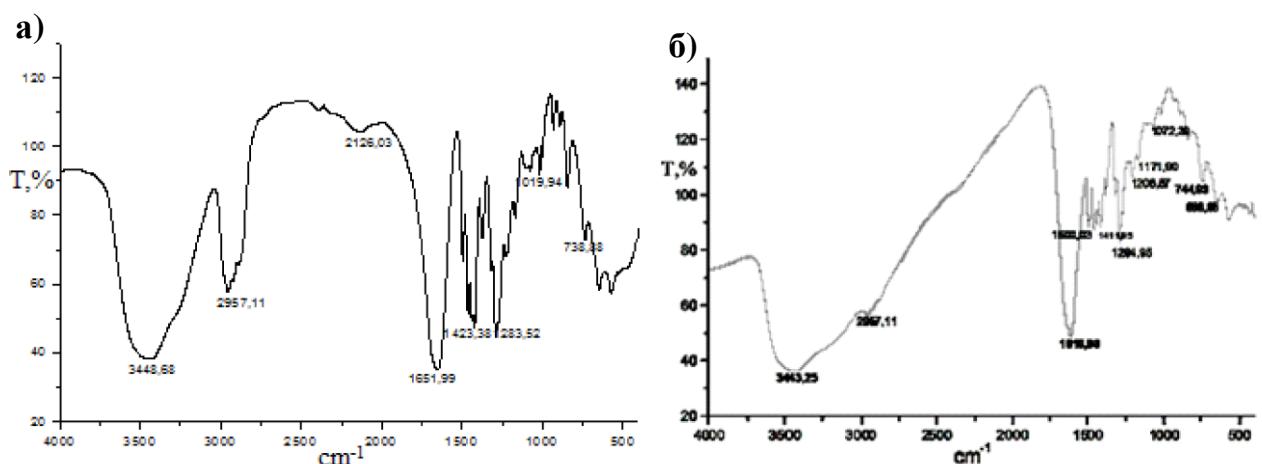


Рисунок 15 – ИК-спектры ПЭГ (а) и комплекса  $\text{CuCl}_2$ -ПЭГ (б)

Полосы, характерные для связи С-О,сливались в очень широкую полосу с центром на 1242 и 1089  $\text{cm}^{-1}$ , что обусловлено колебаниями связей С-О, С-О-С и С-О-Н при координации  $\text{CuCl}_2$  в ПЭГ [138, 179, 180]. ИК-спектры показали наличие ван-дер-ваальсовых взаимодействий между цепью ПЭГ и  $\text{CuCl}_2$ . Смещение пиков, соответствующих колебаниям карбонильной группы полимера, в область более низких частот обусловлено образованием координационной связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия между атомом О лиганда полимера ПЭГ и ионами  $\text{Cu(II)}$ .

ИК-спектры и СЭМ снимки комплексов  $\text{PdCl}_2$ -ПЭГ и  $\text{FeCl}_3$ -ПЭГ не были сняты ввиду повышенной гигроскопичности комплексов.

Предложенный механизм взаимодействия ионов меди с ПВП аналогичен (рисунок 16), и были предложены следующие стадии: образование мостика  $\text{Cu}-\text{Cl}$ -ПЭГ/ПВП и образование иона  $\text{Cu}$ , который координируется двумя атомами кислорода ПЭГ или тремя атомами кислорода ПВП и двумя ионами хлора [138].

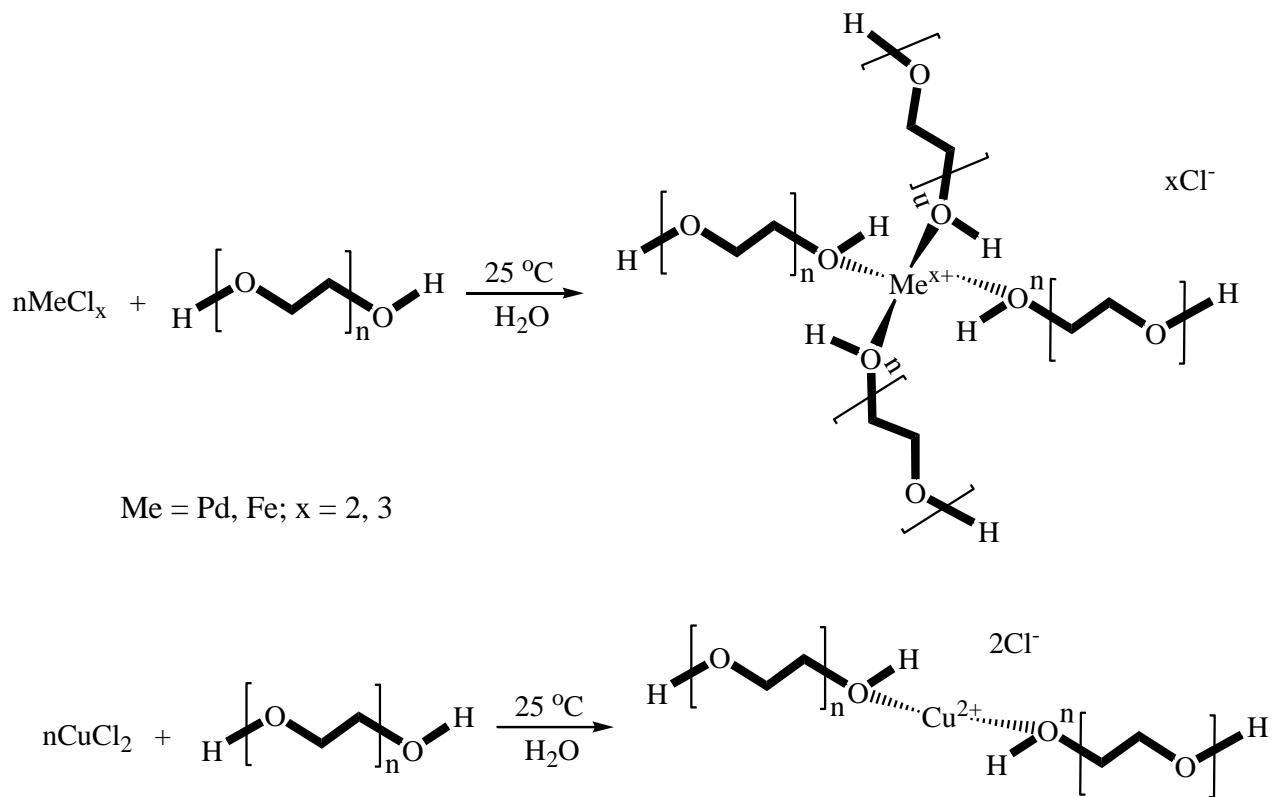


Рисунок 16 – Схемы образования комплексов ПЭГ –  $\text{MeCl}_x$   
( $\text{Me} = \text{Pd (II), Cu (II), Fe (III)}$ )

На основании результатов потенциометрического и кондуктометрического титрования образование комплексов палладия и железа с ПЭГ также проходит через образование мостиков  $\text{Me} - \text{Cl} - \text{ПЭГ}$  и дальнейшую координацию четырёх атомов кислорода полимерного лиганда.

Для изучения поверхности полимер – металлических комплексов меди(II) был использован метод сканирующей электронной микроскопии (рисунок 17).

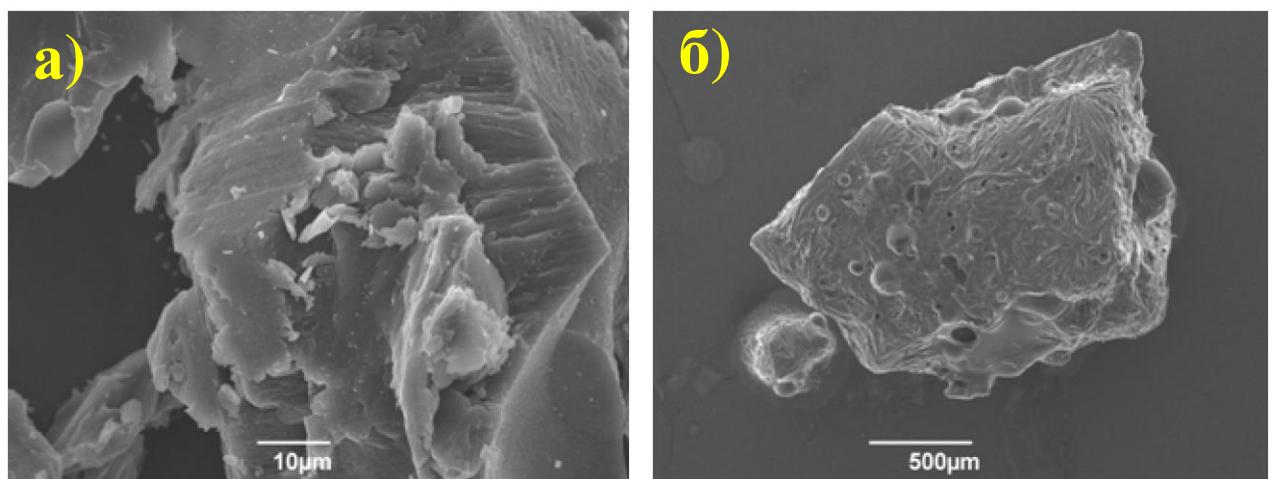


Рисунок 17 – Микрофотографии ПЭГ (а) и комплекса ПЭГ- $\text{CuCl}_2$  (б)

Анализ микрофотографий свидетельствует об образовании полимерных пленок с пористой неоднородной аморфной структурой.

Таким образом, методами потенциометрического и кондуктометрического титрования были установлены составы комплексов ПЭГ с хлоридами палладия(II), меди(II) и железа(III). Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии подтверждена координация полимерного лиганда ПЭГ в комплексах, изучена их морфология и особенности поверхности. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионами металлов-комплексообразователей. Результаты электронной микроскопии указывают на аморфную структуру комплексов. Рассчитаны термодинамические параметры комплексов, свидетельствующие о протекании процесса комплексообразования между ионами металлов и полимерного лиганда.

### 3.2 Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов Pd(II)(ПВП)/(ПЭГ) – Сокат

Синтезированные полимерные комплексы  $\text{PdCl}_2\text{-ПВП}$ ,  $\text{PdCl}_2\text{-ПЭГ}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-ПЭГ}$  и  $\text{FeCl}_3\text{-ПЭГ}$  были протестиированы в качестве катализитической смешанной системы в реакции окисления октена-1 кислородом, в которой соль палладия служила в роли катализатора, а соли нитрита натрия, меди и железа в качестве со-катализаторов. Реакции проводили в непроточном традиционном реакторе в мягких условиях ( $70^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}_{\text{O}_2} = 1$  атм) анаэробной атмосфере (в присутствии систем  $\text{PdCl}_2\text{-ПЭГ-}\text{NaBrO}_3$  и  $\text{PdCl}_2\text{-ПЭГ-}\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) и аэробной (в присутствии системы  $\text{PdCl}_2\text{-ПВП-}\text{NaNO}_2$ ). Продуктом реакции являлся октанон – 2, который был охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией.

#### 3.2.1 Окисление октена-1 неорганическими окислителями в присутствии катализатора Pd(II) – ПЭГ в инертной атмосфере

Полученный полимерметаллический комплекс Pd(II) – ПЭГ был протестиирован в качестве катализатора в реакции окисления октена-1 различными неорганическими окислителями (броматом натрия  $\text{NaBrO}_3$ , пероксадисульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) в ДМСО в мягких условиях ( $70^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}_{\text{N}_2} = 1$  атм) (рисунок 18).

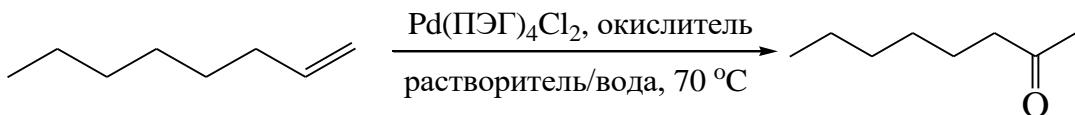


Рисунок 18 – Окисление октена-1 различными неорганическими окислителями в присутствии комплекса  $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$

Ранее нами был синтезирован полимерметаллический комплекс Pd(II)-ПВП, который был протестиирован в качестве катализатора в реакции окисления октена-1 различными неорганическими окислителями (периодатом калия  $\text{KIO}_4$ ,

броматом натрия  $\text{NaBrO}_3$ , пероксодисульфатами натрия и калия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) в ДМСО и ДМФА в мягких условиях ( $70^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}2} = 1$  атм) [171, 181].

Условия реакции и конверсия жидкофазного окисления октена-1 окислителями в водно-органических растворах приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Окисление октена-1 по Вакер процессу в присутствии  $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$  в растворах ДМСО- $\text{H}_2\text{O}$  <sup>[a]</sup>

Опыт	Окислитель	Конверсия, %	Выход октанона-2, % <sup>[б]</sup>
1	$\text{NaBrO}_3$	81	81
2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	62	62

Примечание. <sup>[a]</sup> Условия реакции: октен-1 (1 ммоль),  $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$  (0.057 ммоль), окислитель (3 ммоль), растворитель/вода (4:1, 10 мл), 120 мин,  $70^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{N}2} = 1$  атм. <sup>[б]</sup> Выходы продуктов были определены методом ГХ анализа.

Выход октанона-1 (или н-гексилметилкетона) был установлен газохроматографическим методом анализа и составил 62 – 81 %, что ниже по сравнению с выходами в присутствии комплекс  $\text{Pd}(\text{II})\text{-ПВП}$  [173, 174].

Наличие на масс-спектре чистого октанона-2 и октанона-2, выделенного из реакционного раствора идентичных интенсивных пиков с  $m/z$ : 41, 43, 58, 85, 129, подтверждает образование октанона – 2.

Были проведены опыты по изучению стабильности катализатора и результаты приведены на рисунке 19.

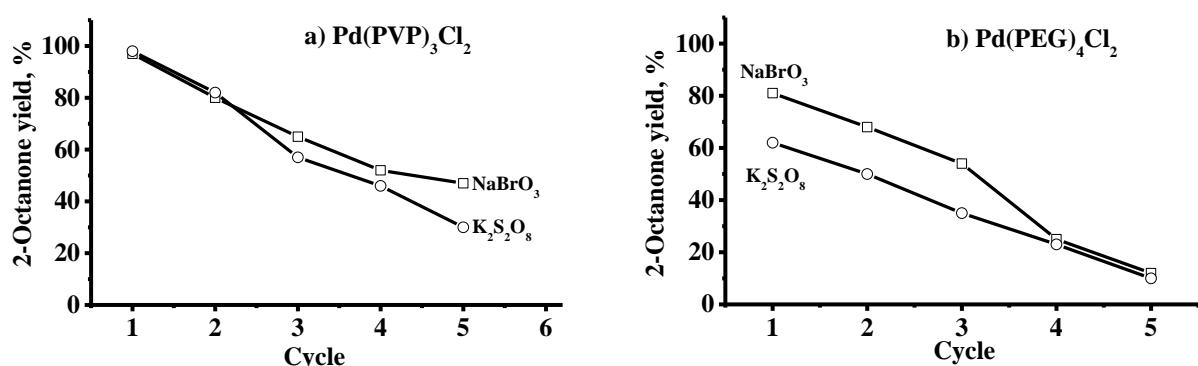


Рисунок 19 – Опыты на стабильность каталитических систем  $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$ -Сокат в ДМСО

В общем, катализическая активность  $\text{PdCl}_2$  снижается значительно, тогда, как в этой системе показано, что  $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$  можно использовать, по меньшей мере, пять раз.

Активность катализатора ПЭГ- $\text{PdCl}_2$  падает в начальных опытах в ДМСО выше для окислителя  $\text{NaBrO}_3$ , чем для  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Следует отметить, что потеря Pd происходит из-за того, что атом Pd связан одним лигандром ПЭГ. Как и в случае с ПВП стабильные центры Pd, вероятно, связаны двумя или тремя ПЭГ – лигандами или иммобилизованы в локальной полимерной конформации, которая

обеспечивает избыток лигандов ПЭГ. Таким образом, когда раствор желтого цвета нагревали при 70°C, раствор становился коричнево-черным, что указывало на формирование кластерного или коллоидного палладия как и в случае  $\text{Pd}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$ .

Дезактивация катализатора путем агрегации в неактивный металлический Pd служит основной проблемой в процессах с участием гомогенных катализаторов [182, 183]. Селективность реакции не изменяется, и октанон-2 наблюдался как единственный продукт, как и ранее в проведённых опытах.

Согласно известным значениям окислительно-восстановительных потенциалов в качестве окислителей были выбраны  $\text{NaBrO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Термодинамические параметры редокс полуреакций для  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Термодинамические параметры редокс полуреакций для  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Редокс-полуреакция	$E^\circ, \text{ В}$ <sup>[a]</sup>	Редокс-полуреакция	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}$
Катализатор Pd(II)			
Окислитель Pd(II)		Восстановление Pd(II) ( $\text{H}(\text{-I})$ )	
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}^0$	0.987	$\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} + \text{Pd}^0$	
Окисление Pd(0) ( $\text{H}(\text{-I})$ ) окислительным агентом			
$\text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}$	-0.620	$\text{Pd}^0 + \text{Ox} \rightarrow \text{Pd}^{2+}$ $\text{H}^- + \text{Ox1} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Red1}$	
Окислитель $\text{NaBrO}_3$			
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.440	$\text{Pd} + \text{NaBrO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 6\text{Cl}^- + \text{NaBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}^- + \text{NaBrO}_3 \rightarrow 3\text{OH}^- + \text{NaBr}$	-88
Окислитель $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$			
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010	$\text{Pd} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{HSO}_4^-$	-197

Примечание. <sup>[a]</sup>  $E^\circ, \text{ В}$  – окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах.

Окисление Pd (0) и восстановление  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  термодинамически разрешены, они протекают довольно легко и характеризуются отрицательными значениями  $\Delta G^\circ$  для этих процессов (-88 и -197 кДж, соответственно) (таблица 5). Учитывая переходы  $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ , следует отметить, что редокс-потенциал для окислителя  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (2,010 В) выше, чем для  $\text{NaBrO}_3$  (1,440 В) [184]. Рассчитанные значения свободной энергии свидетельствуют о том, что восстановление Pd (II) октеном-1 разрешено термодинамически.

Процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму, состоящему из двух ключевых этапов и аналогичному для системы Pd (II) (ПВП) [171]: восстановление Pd (II) (ПЭГ) октеном-1 до Pd (0) (ПЭГ) с образованием

октанона-2 и окисление Pd (0) (ПЭГ) до Pd (II) (ПЭГ) окислителем. В гипотетических уравнениях реакции окисления (уравнения 3.1-3.3) монозвено ПЭГ обозначает один связанный с полимерами пирролидоновый лиганд, координированный с палладием.

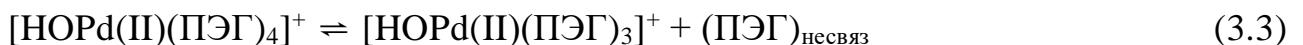
### *Активация*



### *Окисление броматом, протонирование*



### *Диссоциация одного ПЭГ лиганда*



На первой стадии октен-1 обратимо координируется с катионным фрагментом  $[(\text{ПЭГ})_2\text{PdOH}]^+$  с образованием циклического переходного соединения, в котором гидроксолиганд переносится в олефин по 2-положению. Далее 2-гидроксиоктильный лиганд приводит к циклическому переходному состоянию с последующим элиминированием  $\beta$ -гидрида с образованием двойной связи C=C. И наконец, образуется виниловый спирт октен-1-ол-2 и перестраивается путем миграции водорода от енола до более стабильного кетона октанона-2. А катионный фрагмент гидрата палладия(II)  $[(\text{ПЭГ})_2\text{PdH}]^+$  окисляется  $\text{NaBrO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  до исходного  $[(\text{ПЭГ})_2\text{PdOH}]^+$  катиона [171]. Окисление олефинов палладиевой солью в карбонильных соединениях происходит с высокой скоростью, а выход карбонильного соединения зависит от природы олефина. Во время окисления олефинов комплекс палладия как катализатор будет непрерывно регенерироваться окислителями, которые способны окислять восстановленную форму нульвалентного палладия до двухвалентного состояния.

Термодинамическую вероятность протекания окислительно-восстановительных стадий (уравнения 3.1-3.3) оценивали по значениям стандартных потенциалов окислителей и восстановителей и изменению свободных энергий данных процессов [185]. Для редокс реакций, протекающих в катализическом растворе свободную энергию ( $\Delta G^\circ$ , кДж) рассчитывали по формуле 3.4 [186]:

$$\Delta G^\circ = -z_e F \cdot (E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{восс}}), \quad (3.4)$$

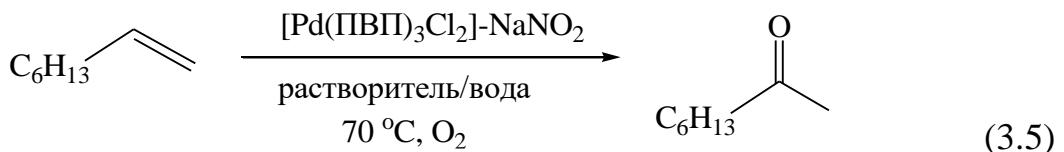
где  $z_e$  – число электронов, переданных от восстановителя окислителю;  $E^\circ_{\text{ок}}$  – стандартный потенциал окислителя, В;  $E^\circ_{\text{восс}}$  – стандартный потенциал восстановителя, В;  $F$  – константа Фарадея, равная 96 485 С.

Таким образом, синтезированный комплекс на основе палладия и полиэтиленгликоля был протестируирован на каталитическую активность в реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями ( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) в

анаэробных условиях в диметилсульфоксиде в мягких условиях. Продукт реакции представляет собой октанон-2, полученный с выходом (62 –81 %) и охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией. Катализаторы могут проводить пять последовательных циклов без существенной потери катализитической эффективности. Процесс окисления октена-1 протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых этапов. Известные значения окислительно-восстановительных потенциалов свидетельствуют о том, что окислители  $\text{NaBrO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  являются достаточно высокими редокс-потенциалами. Рассчитанные значения свободной энергии свидетельствуют о том, что восстановление  $\text{Pd}(\text{II})$  октеном-1 разрешено термодинамически.

### 3.2.2 Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного катализатора $\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})\text{-NaNO}_2$

В настоящей работе приведены результаты исследования реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанного катализатора  $\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})\text{-NaNO}_2$ . Кatalитическая система  $\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})\text{-NaNO}_2$  использована в качестве каталитической смешанной системы в реакции окисления октена-1 кислородом, в которой соль палладия служила в роли катализатора, а нитрит натрия в качестве со-катализатора (уравнение 3.5).



Реакции проводили в мягких условиях ( $70^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm). Конечным продуктом служил октанон-2.

Ранее была изучена реакция окисления октанона-2 при катализитическом мольном соотношении реагентов  $[\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})]:[\text{Сокат}]:[\text{C}_8\text{H}_{16}] = (0,5\text{-}1):(2,5\text{-}10):(22\text{-}66)$  в растворах растворитель - вода в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА) в атмосфере кислорода в мягких условиях ( $60\text{-}80^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1$  atm). В качестве со-катализаторов были использованы  $\text{Cu}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$  и  $\text{Fe}(\text{ПВП})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3$  [181, 187].

Изучение окисления октена-1 с целью получения октанона-1 в водно-органических бифазных растворах в кислородной среде в присутствии смешанного катализатора  $\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП}) - \text{NaNO}_2$ , ранее не проводилось. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции изучены методами кинетики, волюметрии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

**Система  $[\text{Pd}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2]\text{-}[\text{NaNO}_2]\text{-октен-1-O}_2$ .** Было установлено, что конверсия октена-1 и выход октанона в ДМСО в смешанных системах  $[\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})]\text{-Сокат}$  были ненамного выше, чем в системах  $[\text{Pd}(\text{II})(\text{ПЭГ})]\text{-Сокат}$  (таблица 6).

Таблица 6 – Окисление октена-1 в присутствии смешанных биметаллических катализитических систем в бифазном растворе ДМСО-вода при  $C_{O_2} = 100\%$ , времена опыта 40-100 мин

№ оп	Состав раствора, моль/л			Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$ , %
	[Кат] $\cdot 10^3$	[Сокат] $\cdot 10^2$	[ $C_8H_{16}$ ] $\cdot 10^2$		
Кат - $Pd(\Pi\mathcal{E}\Gamma)_4Cl_2$ , растворитель/ $H_2O$ = 4:1, 70 °C					
1	2,86	NaNO <sub>2</sub> 1.43	6.37	26	26
2	2,86	Cu( $\Pi\mathcal{E}\Gamma$ ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1.43	6.37	20	20
3	2,86	Fe( $\Pi\mathcal{E}\Gamma$ ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 1.43	6.37	27	27
Кат - $Pd(\Pi\mathcal{V}\Pi)_3Cl_2$ , растворитель/ $H_2O$ = 7:1, 60 °C					
4 <sup>[a]</sup>	2,86	NaNO <sub>2</sub> 1.43	6.37	23	24
5 <sup>[б]</sup>	2,86	Cu( $\Pi\mathcal{V}\Pi$ ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> 1.43	6.37	37	37
6 <sup>[б]</sup>	2,86	Fe( $\Pi\mathcal{V}\Pi$ ) <sub>4</sub> ( $H_2O$ ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> 1.43	6.37	35	35

Примечание. <sup>[a]</sup> 70 °C. <sup>[б]</sup> Данные взяты из [181].

Добавление октена-1 к раствору комплексов  $[Pd(\Pi\mathcal{V}\Pi)_3Cl_2]$  и NaNO<sub>2</sub> в ДМСО приводит к образованию октанона-2 с выходами 3-26 %. В качестве растворителей были использованы ДМСО, ацетонитрил, ДМФА. В большинстве проведённых тестов реакция длится в среднем 40-100 минут. Реакции окисления октена-1 проводились при катализитическом мольном соотношении реагентов  $[Pd(\Pi)(\Pi\mathcal{V}\Pi)]:[NaNO_2]:[C_8H_{16}] = 1:(5-10):(22,3-44,5)$  в растворах растворитель-вода при 70 °C. Роль со-катализатора сводилась к окислению металлического палладия, а его восстановленные формы окислялись бы кислородом. Объёмное отношение в каталитических тестах растворитель/ $H_2O$  составляло 7:1. В качестве растворителей были использованы ДМСО, ацетонитрил, ДМФА.

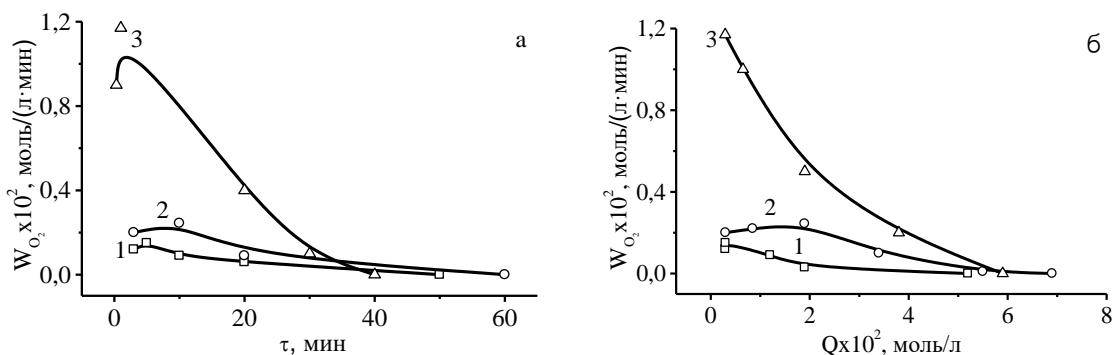
Было изучено влияние природы растворителя ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, CH<sub>3</sub>CN, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), природы катализатора ( $PdCl_2$ ,  $Pd(\Pi\mathcal{V}\Pi)_3Cl_2$ ) и последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры. Количество поглощенного кислорода обычно близко к стехиометрии реакции (3.1), следовательно, O<sub>2</sub> расходуется лишь на реакцию окисления октена-1.

С целью установления кинетики, ключевых стадий и оптимальных условий реакции было изучено влияние природы растворителя и стабильность каталитической системы на скорость процесса. Условия реакции и выходы продуктов окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах смешанного катализатора P (II)( $\Pi\mathcal{V}\Pi$ )-NaNO<sub>2</sub> представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного катализатора  $[Pd(\Pi\mathcal{V}\Pi)_3Cl_2]-[NaNO_2]$  в бифазном растворе органический растворитель-вода при 70 °C и  $C_{O_2} = 100\%$ , растворитель/ $H_2O$  = 7:1)

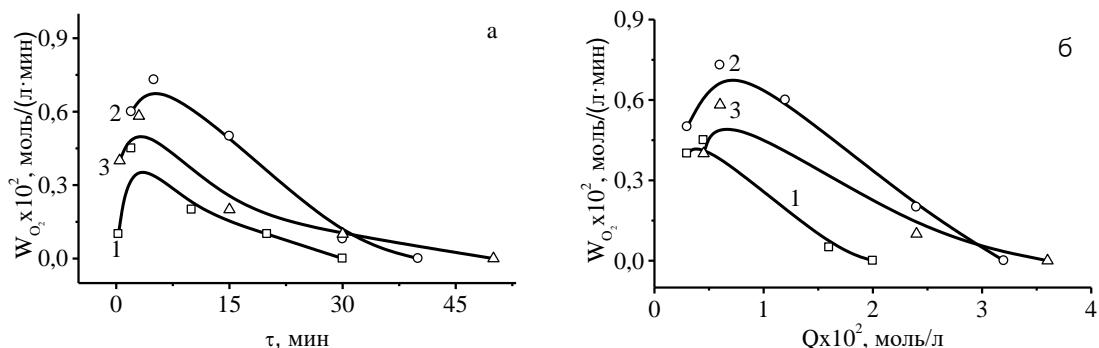
№ оп	Состав раствора, моль/л			Конверси я октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$ , %
	$[Pd(ПВП)_3Cl_2] \cdot 10^3$	$[NaNO_2] \cdot 10^2$	$[C_8H_{16}] \cdot 10^2$		
ДМСО					
1	2.86	1.43	6.37	23	24
			6.37	26	26
			6.37	26	26
2	2.86	2.86	6.37	25	25
			6.37	24	24
			6.37	24	24
Ацетонитрил					
3	2.86	1.43	6.37	3	3
			6.37	4	4
			6.37	4	4
4	2.86	2.86	6.37	3	4
			6.37	2	2
			6.37	2	2
ДМФА					
5	2.86	1.43	6.37	9	9
			6.37	10	10
			6.37	10	10
6	2.86	2.86	6.37	20	21
			6.37	23	23
			6.37	23	23

На рисунках 20-25 приведены типичные кинетические и конверсионные кривые процесса окисления октена-1 кислородом в растворах растворитель вода в присутствии смешанных катализаторов  $Pd(II)(ПВП)$ -Сокат.



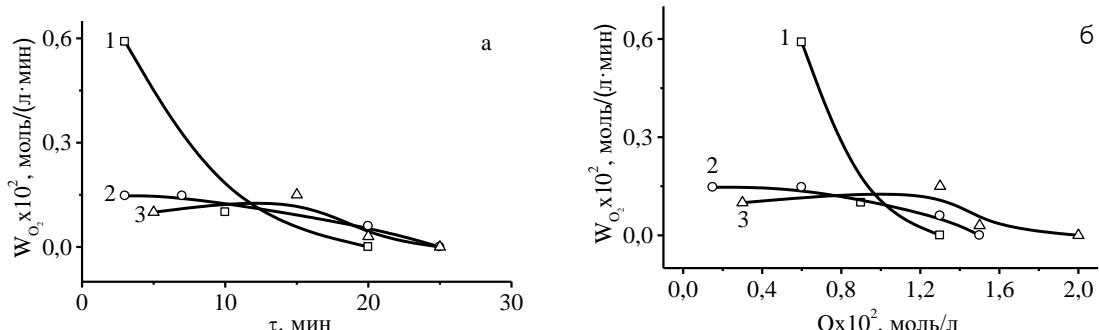
Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 1,43 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{ДМСО}] = 12,3$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 20 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО- $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$ - $\text{NaNO}_2$



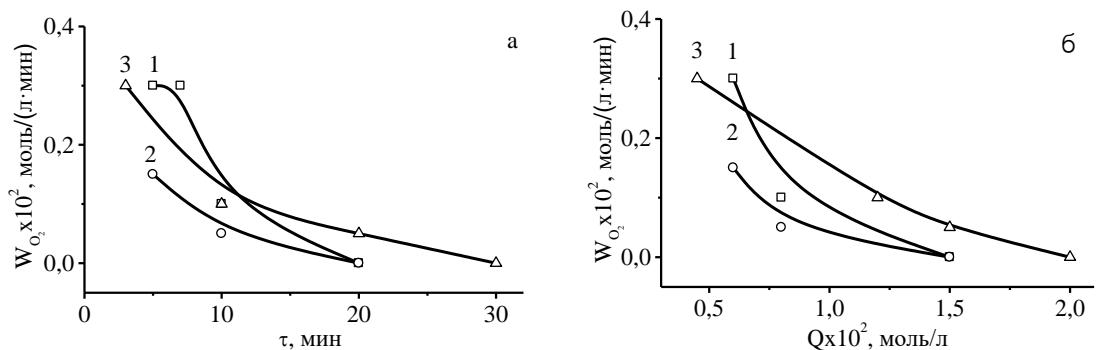
Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 2,86 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{ДМСО}] = 12,3$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 21 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО- $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$ - $\text{NaNO}_2$



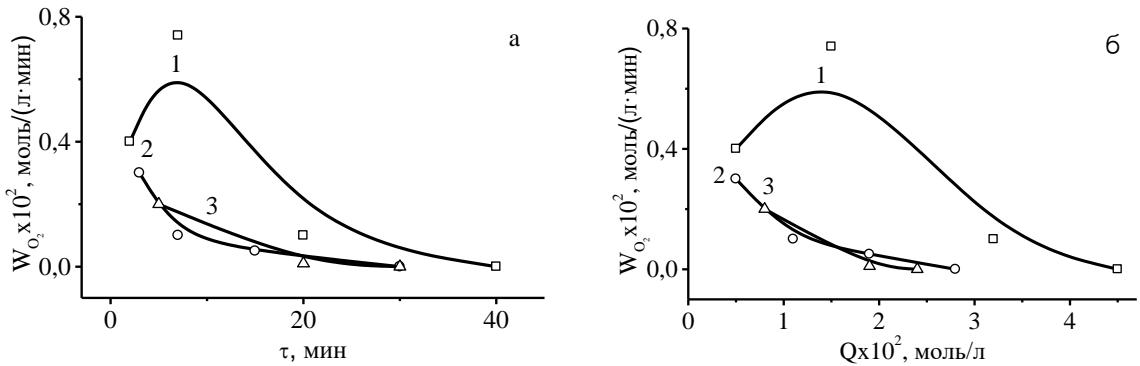
Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 1,43 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 16,8$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 22 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$ - $\text{NaNO}_2$



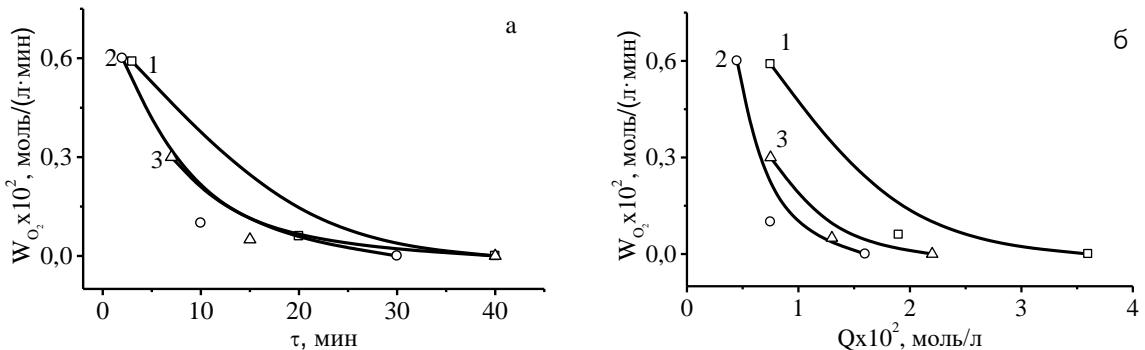
Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 2,86 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 16,8$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 23 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2-\text{NaNO}_2$



Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 1,43 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{ДМФА}] = 11,4$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 24 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА- $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2-\text{NaNO}_2$



Условия реакции, моль/л:  $[Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2] = 2,86 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{NaNO}_2] = 2,86 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 6,37 \cdot 10^{-2}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 7$ ;  $[\text{ДМФА}] = 11,4$ ;  $70^\circ\text{C}$ ; добавки  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ : 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 25 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА- $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2-\text{NaNO}_2$

Кривые  $W-Q$  и  $W-t$  в большинстве имеют ниспадающий вид. Это означает, что скорость окисления восстановленных форм палладия  $Pd(0)$  нитритом натрия  $\text{NaNO}_2$  или комплексом меди(II)-ПВП, выше скорости восстановления палладия(II) октено-1. Замена  $\text{Cu}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$  и  $\text{Fe}(\text{ПВП})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3$  на неорганическую соль  $\text{NaNO}_2$  в качестве со-катализатора в ДМСО к снижению конверсии октено-1 в ацетонитриле сильнее, чем в ДМСО и ДМФА (таблица 7, рисунки 20-25) [181]. Максимальная скорость поглощения кислорода и стабильность каталитической системы  $Pd(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2-\text{NaNO}_2$  наблюдались в

ДМСО при 70 °С. Стабильность каталитической системы Pd(II)(ПВП)-NaNO<sub>2</sub> в среде изучали путём повторного введения трёх порций октена-1 в реактор. Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью при 70 °С.

Для осуществления непрерывного процесса окисления олефинов, в котором соль палладия будет постоянно регенерироваться, и играть роль катализатора, нужны окислители, способные быстро окислять восстановленную форму палладия до двухвалентного. При отсутствии других веществ кислород весьма медленно окисляет палладий при обычных температурах.

Исходя из данных по окислительно-восстановительным потенциалам, в качестве со-окислителя был выбран нитрит натрия. Введение в систему такого со-окислителя приводит к быстрому окислению металлического палладия, а его восстановленная форма окислялась кислородом. В растворах галогенидов потенциал системы Pd (0) – Pd (II) становится менее отрицательным.

На диаграмме 26 показано, что соединения азота склонны к одноэлектронному восстановлению.

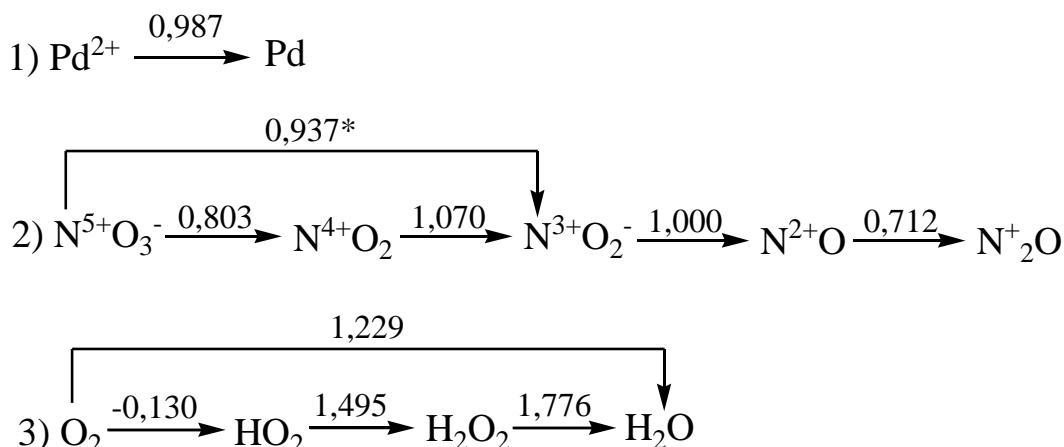


Рисунок 26 – Диаграммы Латимера для стандартных потенциалов (В) полуреакций восстановления Pd<sup>2+</sup>, N<sup>5+</sup>, O<sub>2</sub>

В частности, нитрит-ион является сильным одноэлектронным окислителем с редокс-потенциалом  $E^\circ_{\text{N}(V)/\text{N}(II)}$ , равным 1,000 В. Из значений стандартных потенциалов реакций восстановления O<sub>2</sub> (рисунок 26, диаграмма 3) видно, что особенности O<sub>2</sub> как окислителя определяются большим запасом свободной энергии, освобождающейся при восстановлении по реакции O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e → 2H<sub>2</sub>O, кинетической инертностью вследствие бирадикального состояния молекулы кислорода и эндотермичностью реакции присоединения первого электрона, ограничивающих возможности вовлечения O<sub>2</sub> в химические процессы без предварительной активации. Стандартный потенциал электродного процесса 2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e равен 1,229 В и термодинамическое окисление металлического палладия в двухвалентный возможно в присутствии любых анионов [184]. По термодинамическим причинам в активации O<sub>2</sub> часто

участвуют два катиона переходного металла [188]. Триплетная молекула  $O_2$  при координации на ионах Pd(II) становится синглетной, что приводит к быстрому окислению Pd(0) до Pd(II). Молекула NO имеет неспаренный электрон и поэтому легко окисляется бирадикальной молекулой кислорода. Некоторые значения  $E^\circ$ , отсутствующие в справочниках, были вычислены по правилу Лютера [185, 189] и помечены на диаграмме значком (\*):  $E^\circ_{N(V)/N(III)} = 0,937 \text{ В}$ .

Таким образом, было проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы Pd(II)(ПВП)- NaNO<sub>2</sub> при 70 °C в мягких условиях. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса, и составила 3-26%. Было изучено влияние природы растворителя на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе каталитической системы [Pd(II)(ПВП)]:[NaNO<sub>2</sub>]:[C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] = 1:(5-10):(22,3-44,5). Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 70 °C. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярного растворителя ДМСО. Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью.

### **3.3 Исследование окисления алифатических спиртов в проточном реакторе с использованием каталазы, инкапсулированной в монолитный криогель р(АПТАХ-со-АМПС)**

В работе представлены результаты исследований по ферментативной активности каталазы, инкапсулированной внутри монолитной макропористой криогелевой матрицы р(АПТАХ-со-АМПС) для окисления алифатических спиртов (этанола, изо-пропанола и н-бутанола) при комнатной температуре, атмосферном давлении и физиологическом pH. Полученные результаты были опубликованы в работах [190 –193].

Проточный каталитический реактор, содержащий монолитный криогель, имеет общий объём равный 25 мл и представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 мм. Для поддержания постоянной температуры реактор снабжён рубашкой. Режим течения жидкости, характеризуется низким критерием Рейнольдса (0,021), характерным для ламинарного движения. Наличие большого количества пустотных фракций минимизирует перепад давления ( $\Delta P = 21 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) [194]. Используя критериальное уравнение Нуссельта (Шервуда) ( $Nu(Sh) = \frac{k d}{D_e}$ ) и приняв величину критерия Nu(Sh), равную 2, для зажимного раствора [195] и величину коэффициента диффузии  $D_e$ , найденную для бинарной системы этанол-вода, составившую  $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [196], то коэффициент массопереноса ( $k = 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/((\text{м}^2 \cdot \text{с})(\text{кг}/\text{м}^3))$  рассчитывался как функция от диаметра частиц.

Было установлено, что избыток этанола или пероксида водорода дает низкий выход ацетальдегида. На рисунке 27 представлены результаты хроматографического анализа продуктов после первого пропускания смеси

спиртов и пероксида водорода в соотношении 50:50 об. % через проточный катализитический реактор при 20 °C.

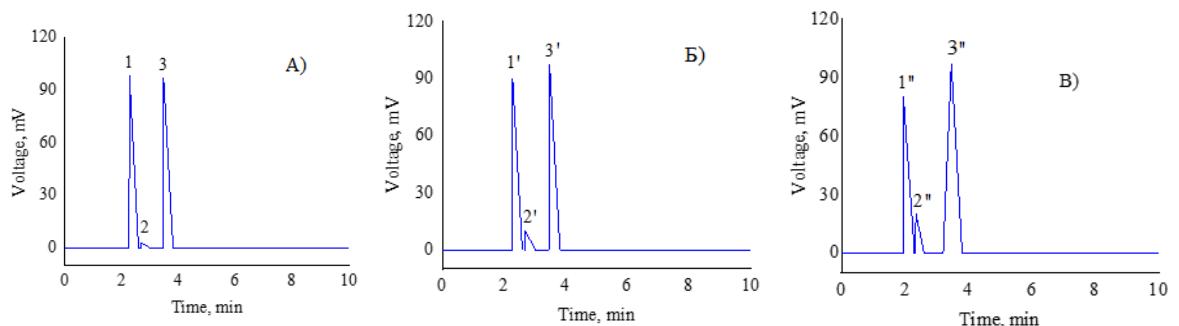


Рисунок 27 – Хроматограммы окисленных этанола (А), изо-пропанола (Б) и н-бутанола (В). Пики 1,1',1'' относятся к ацетальдегиду, ацетону и бутиральдегиду, пики 2,2',2'' относятся к этанолу, изо-пропанол и н-бутанолу. Пик 3 соответствует растворителю этилацетату

Оптимальная смесь спирта и перекиси водорода, прошедшая через образцы монолитного криогеля, оказалась 1:1 по объему, поскольку избыток спирта или перекиси водорода дает низкие выходы желаемых продуктов. По этой причине все дальнейшие эксперименты проводились при объемном соотношении субстрата и окислителя 1:1. Хроматографические пики при  $t = 3,3',3''$  на хроматограммах, которые появляются при  $t = 3,5$  мин, соответствуют этилацетату, используемому для экстракции продуктов из водного раствора. Пик 1 при  $t = 1,99$  мин соответствует ацетальдегиду, тогда как пик 2 при  $t = 3,0$  мин соответствует этанолу (рисунок 27 (А)). Пик 1' при  $t = 2,3$  мин соответствует ацетону, тогда как пик 2' при  $t = 2,7$  мин соответствует самому изо-пропанолу (рисунок 27 (Б)). Пик 1'' при  $t = 1,46$  мин характерен для масляного альдегида, а пик 2'' при  $t = 2,1$  мин - для н-бутанола (рисунок 27 (В)).

Было обнаружено, что окисление смеси этанол-пероксид водорода дает ацетальдегид с выходом 91,8%, а окисление смеси изопропанол-пероксид водорода дает ацетон с выходом 87,6%. В случае окисления смеси н-бутанол-пероксид водорода выход бутиральдегида равен 44%. Последовательное окисление смеси этанол/пероксид водорода приводит к снижению выхода ацетальдегида: 85,2% (2-й цикл) и 14,5% (3-й). Также, наблюдалось снижение выхода ацетона при последовательном окислении смеси изо-пропанол/пероксид водорода, которое приводит к снижению выхода ацетона: 25,8% (2-й цикл) и 13,2% (3-й). Эта потеря эффективности, вероятно, связана с разрушением амфотерного криогеля р(АПТАХ-ко-АМПС) в смеси вода-органический растворитель или вымыванием каталазы.

### 3.3.1 Влияние pH, температуры и объемного отношения субстрата к окислителю на степень превращения этанола и изо-пропанола

Было изучено влияние pH, температуры и объемного отношения спирта к пероксиду водорода на степень конверсии спирта. На рисунках 28 – 34

представлено влияние pH, температуры и объемного соотношения субстрата и окислителя на степень превращения этанола и изо-пропанола.

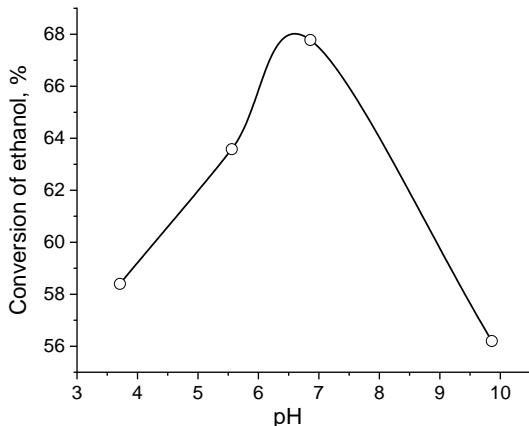


Рисунок 28 – Влияние pH реакции на конверсию этанола в присутствии каталазы, иммобилизованной в амфотерный криогель при 25 °C.  
[катализатор] = 10 мг

Важным параметром для окисления спиртов является pH среды. Исследования проводились при температуре 25 °C в диапазоне pH 4 – 10. Было установлено, что оптимальным значением pH раствора смеси этанола и пероксида водорода для криогеля p(APTAC-ко-AMPS), содержащего иммобилизованную каталазу, является значение pH 6,9, при котором наблюдается максимальная конверсия этанола (рисунок 28). Разложение пероксида водорода под действием иммобилизованной каталазы практически не изменяется при pH 6,4 [190, 191].

Было замечено, что окислительная активность каталазы, иммобилизованной в матрицу амфотерного криогеля, выше при низких температурах, но ниже при высоких, как в случае окисления изо-пропанола [190]. Этот факт можно объяснить экзотермическим характером окисления алифатических спиртов. Примечательно, что максимальная активность каталазы, иммобилизованной геллановым гелем [197], была продемонстрирована при pH = 6,5. Для деградации перекиси водорода иммобилизованная на гидрогеле p(NIPAM-ко-HEMA) каталаза имеет то же оптимальное значение pH, что и свободный фермент (около pH = 7) [198].

Максимальная конверсия изо-пропанола с использованием криогеля p(APTAX-ко-АМПС), содержащего инкапсулированную каталазу, наблюдается при pH 6,4, что соответствует начальному значению pH смеси изо-пропанол-перекись водорода (рисунок 29).

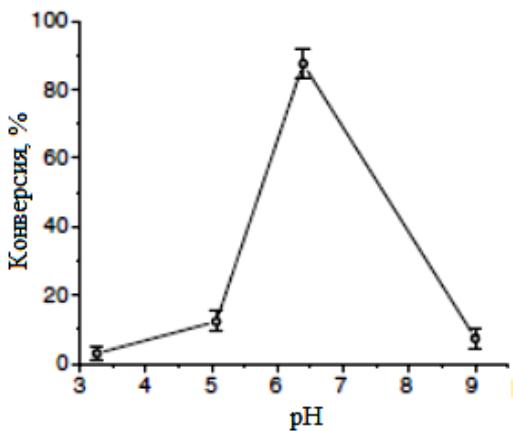


Рисунок 29 – Влияние pH реакции на конверсию изо-пропанола в присутствии каталазы, иммобилизованной в амфотерный криогель при 20 °C.  
[катализатор] = 10 мг

Это соответствует pH 6,5, при котором максимальное разложение перекиси водорода происходит при использовании каталазы, иммобилизованной в геллановом геле [197].

Для сравнения, максимальные эффективности каталазы, иммобилизованной в геллановом геле [197], и гидрогеле p(NIPAM-ко-HEMA) [198] наблюдались при 20 и 25°C, соответственно, которые значительно снижались как при более низких, так и при более высоких температурах.

Чтобы исключить влияние температурного градиента на равновесный процесс, температурно-зависимая эффективность инкапсулированной в криогель каталазы оценивалась для порошкообразных образцов, средняя масса которых составляла  $1,5 \pm 0,1$  г для каждого эксперимента. Установлено, что активность порошкообразных образцов криогелей ниже, чем у монолитных образцов, используемых в проточном реакторе.

Выход ацетальдегида выше при низкой температуре (рисунок 30).

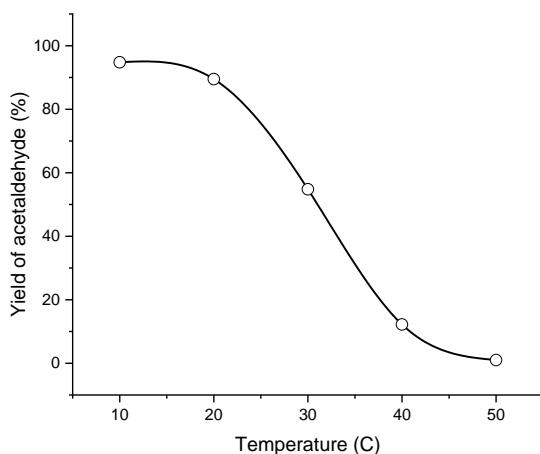


Рисунок 30 – Влияние температуры на выход ацетальдегида в окислении этанола

Вероятно, при низкой температуре криогель находится преимущественно в набухшем состоянии, и поры более доступны для субстрата и пероксида [198]. Повышение температуры может приводить к усадке матрицы криогеля, уменьшая эффективный коэффициент диффузии подложки к площади поверхности, вследствие увеличения внутреннего сопротивления массопереносу. Другой причиной может быть экзотермический характер окисления этанола пероксидом водорода.

Активность каталазы, инкапсулированной в криогель, выше при низкой температуре. Мы полагаем, что окисление этанола пероксидом водорода носит экзотермический характер.

В частности, в случае монолитного образца криогеля массой 1,5 г степень превращения изо-пропанола в ацетон при 20 °C была равна 87,6% (таблица 8, первый столбец), тогда как в случае порошкообразного образца той же массы, конверсия составила всего 72,3% (рисунок 31) при той же температуре.

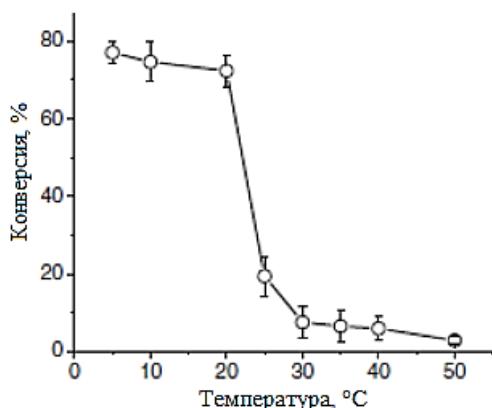


Рисунок 31 – Зависимость конверсии изо-пропанола каталазой, иммобилизованной в амфотерной криогель, от температуры, [каталаза] = 10 мг

Оптимальное объемное соотношение этанола и перекиси водорода при скорости потока 6 – 7,5 мл/мин составляет 50:50 об. %. Избыток, как спирта, так и перекиси водорода снижает конверсию. В этих условиях конверсия этанола до образования ацетальдегида составляла 89,5% (рисунок 32).

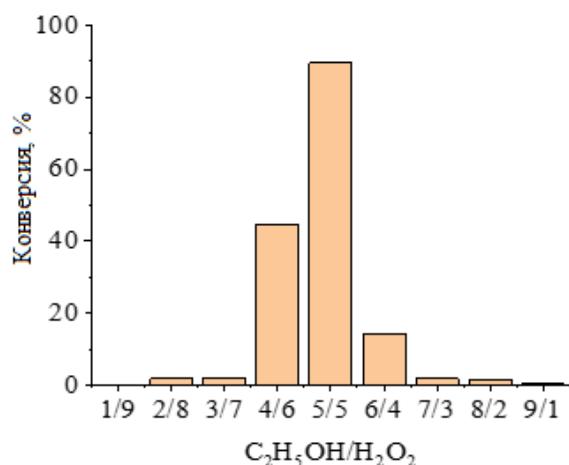


Рисунок 32 – Зависимость конверсии этанола при различном объемном соотношении этанол/ $\text{H}_2\text{O}_2$  при 20°C

Возможно, внутренние поры монолитного криогеля обеспечивают лучший контакт с реагентами благодаря своей сравнительно открытой структуре. Было обнаружено, что оптимальное объемное соотношение изопропанола и пероксида водорода составляет 50:50 об. % (рисунок 33).

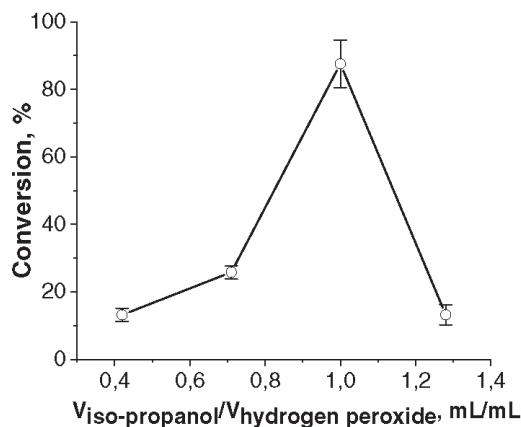


Рисунок 33 – Зависимость конверсии изо-пропанола при различных объемных соотношениях изо-пропанола и перекиси водорода при 20 °C, [катализатор] = 10 мг

Избыток изо-пропанола вызывает сжатие матрицы криогеля, тем самым затрудняя доступ к активным областям матрицы. Тогда как избыток перекиси водорода может привести к инактивации катализатора [199].

Выход ацетальдегида выше при низкой температуре (рисунок 34).

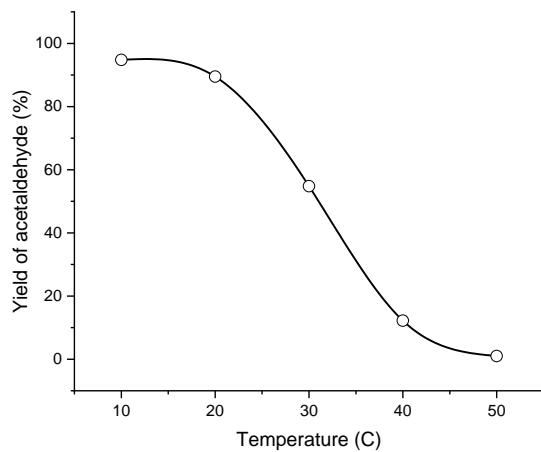


Рисунок 34 – Зависимость выхода ацетальдегида в окислении этанола от температуры

Вероятно, при низкой температуре криогель находится преимущественно в набухшем состоянии, и поры более доступны для субстрата и пероксида [198]. Повышение температуры может приводить к усадке матрицы криогеля, уменьшению эффективного коэффициента диффузии подложки к площади поверхности из-за увеличения внутреннего сопротивления массопереносу.

Другой причиной может быть экзотермический характер окисления этанола пероксидом водорода.

В процессе окисления этанола расход этанола и накопление ацетальдегида изменяются в противоположном направлении (рисунок 35).

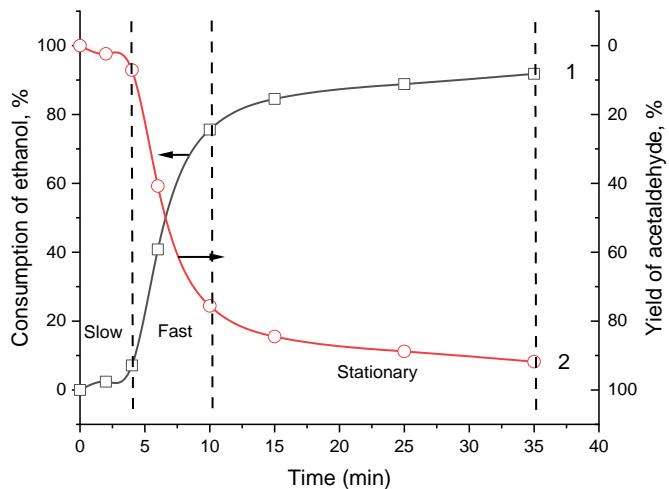


Рисунок 35 – Зависимость расхода этанола (1) и накопления ацетальдегида (2) от времени при 20°C

Процесс окисления этанола можно разделить на три стадии. Первая стадия длится до 4 мин, где процесс протекает медленно (индукционный период). Вторая стадия длится от 4 до 10 мин, на которой происходит быстрое окисление этанола. Третья стадия, в интервале 15 – 35 мин, связана со стационарным состоянием, когда степень конверсии постепенно стабилизируется. Учитывая, что температура кипения ацетальдегида составляет 20°C, можно предположить, что при более высокой температуре будут происходить некоторые потери ацетальдегида.

Была оценена катализитическая активность каталазы в окислении спиртов, заключенной как в положительно и отрицательно заряженных сильных гомополэлектролитах, включая p(АПТАХ) и p(АМПС), а также в эквимолярных амфотерных криогелях p(АПТАХ-со-АМПС) (50:50 мол.%) и p(АПТАХ-со-АМПС) (25:75 мол.%) (таблица 8).

Таблица 8 – Окисление этанола, изо-пропанола и н-бутанола в присутствии анионных, катионных и амфотерных монолитных макропористых криогелей с инкапсулированной каталазой при 20 °C,  $[H_2O_2] = 0,06$  моль/л, [каталаза] = 10 мг,  $V_{ROH} = 5$  мл,  $V_{H2O2} = 5$  мл

Ионные криогели с инкапсулированной каталазой	p(АПТАХ)	p(АМПС)	p(АПТАХ-со-АМПС)	p(АПТАХ-со-АМПС)
Состав, мол. %	100	100	50:50	25:75
Конверсия этанола, %	6,7	7,0	7,3	7,4
Конверсия изо-пропанола, %	3,4	3,5	4,0	3,6

Конверсия н-бутанола, %	0,3	0,5	0,5	0,3
-------------------------	-----	-----	-----	-----

Окисление этанола пероксидом водорода осуществлялось самими криогелями без иммобилизованной каталазы (таблица 8) и свободной каталазой (рисунок 36).

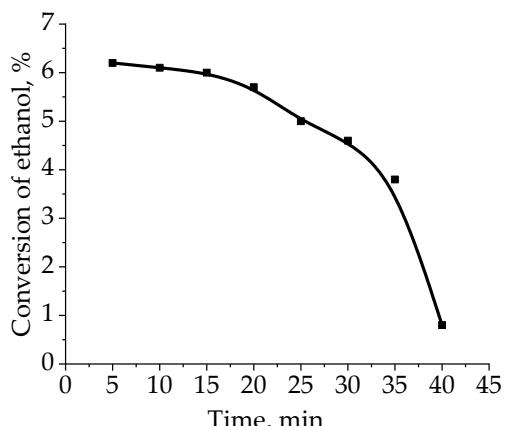


Рисунок 36 – Окисление этанола чистой каталазой при 20 °С.  $[H_2O_2] = 0,06$  моль/л, [каталаза] = 10 мг,  $V_{EtOH} = 5$  мл,  $V_{H_2O_2} = 5$  мл, время перемешивания – 5 мин

В обоих случаях конверсия достаточно низкая и не превышает  $7,0 \pm 0,3\%$ . Отсюда следует вывод, что анионные, катионные и амфотерные криогели без иммобилизованной каталазы не активны в окислении этанола. В то же время чистая каталаза без криогелевой матрицы также неактивна.

Во всех случаях степень превращения спиртов составила 0,3 – 7,4%. Повидимому, матрица криогеля полностью отрицательно заряженного р(АМПС) и частично отрицательно заряженного р(АПТАХ-ко-АМПС) (25:75 мол.%) отталкивает отрицательно заряженную каталазу и ограничивает ее стабилизацию, несмотря на pH 7,0 и условия криополимеризации. Эквимолярный криогель р(АПТАХ-ко-АМПС) (50:50 мол.%) также не способен связывать каталазу из-за взаимной компенсации положительно и отрицательно заряженных мономеров.

Ожидается, что катионный криогель р(АПТАХ) будет эффективно связывать отрицательно заряженную каталазу и, следовательно, будет проявлять лучшие катализитические свойства при окислении субстратов. Однако, как видно из таблицы 8, конверсия как этанола, изо-пропанола, так и н-бутанола с использованием катионного криогеля (АПТАХ) чрезвычайно низка. Вероятно, это объясняется сильным положительным зарядом поверхности криогеля, которая плотно окружает отрицательно заряженные молекулы каталазы, частично или полностью ограничивая доступ субстрата и окислителя к активным гемовым центрам. Таким образом, среди всех протестированных образцов криогелей амфотерный криогель с небольшим положительным зарядом р(АПТАХ-ко-АМПС) (75:25 мол.%) продемонстрировал самую высокую конверсию спиртов.

### 3.3.2 Повторное использование инкапсулированной в криогель каталазы при окислении этанола и изо-пропанола

Возможность повторного использования инкапсулированной в криогель каталазы оценивалась с использованием того же образца криогеля в 5 (пяти) последовательных реакциях окисления, при этом образцы криогеля промывались дистиллированной водой перед каждым использованием (таблицы 9, 10).

Таблица 9 - Повторное использование инкапсулированной в криогель каталазы в окислении этанола при 20 °С. [каталаза] = 10 мг, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,06 моль/л, V<sub>EtOH</sub> = 5 мл, V<sub>H2O2</sub> = 5 мл, pH = 7,1

<b>Число опытов</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Скорость пропускания, мл·мин <sup>-1</sup>	5.0	5.0	3.0	2.0	2.0
Время контакта, мин	2.0	4.0	9.0	20.0	25.0
Конверсия, %	91.8	85.2	14.5	0.7	0.3

Таблица 10 - Повторное использование инкапсулированного каталазой криогеля р(АПТАХ-ко-АМПС) при окислении изо-пропанола при 20°С. Условия реакции: [Каталаза] = 10 мг, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,06 моль/л, V<sub>i-PrOH</sub> = 7 мл, V<sub>H2O2</sub> = 7 мл, pH = 6,4

<b>Число опытов</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Скорость пропускания, мл·мин <sup>-1</sup>	12.5	9.0	7.5	7.5	7.5
Время контакта, мин	2.24	2.60	4.3	4.3	4.3
Конверсия, %	87.6	25.8	13.2	13.2	1.2

При исследовании повторного использования один образец криогеля использовался, как уже упоминалось, при 25°С, pH 6,9 и промывался в 10 мл дистиллированной воды для удаления продукта реакции. Иммобилизованная на криогеле каталаза сохраняла свою активность в течение пяти последовательных реакций окисления (таблица 9). Степень конверсии этанола в ацетальдегид под действием криогеля каталаза@р(АРТАС-ко-AMPS) снижалась менее, чем на 10% и после пяти последовательных использований становилась крайне низкой (0,3%). Это явление можно объяснить следующими предположениями. Первое предположение связано с усадкой образцов криогеля в смеси этанол-пероксид водорода (реактант) или ацетальдегид-вода (продукт), которые могут замедлять

доступность активных центров по отношению к субстрату. Кроме того, наличие органических веществ в матрице криогеля может дезактивировать или даже отравить гемовую структуру каталазы. Следует также учитывать вымывание каталазы в результате разрушения образцов криогеля.

Степень превращения этанола в ацетальдегид резко снижается после 3 (трёх) последовательных пропусканий и становится 0,7%. А в случае изо-пропанола в ацетон конверсия резко снижается в течение последовательных пропусканий, а после 5 (пяти) раз становится чрезвычайно низкой (1,2%). Это можно объяснить следующими причинами. Первая связана с разрушением образцов криогелей из-за добавления смесей изопропанол-пероксид водорода (реагент) или ацетон-вода (продукт), которые могут затруднить доступ к активным центрам по отношению к субстрату.

Возможность повторного использования или стабильность каталазы, иммобилизованной в криогель, тестировали для последовательного окисления нескольких порций этанола. Эти результаты показывают, что после первого цикла активность катализитической системы резко снижается, а пятый цикл дает только 0,7% конверсии.

Для объяснения этого явления было сделано несколько предположений. Первое предположение связано с разрушением образцов криогеля в смесях этанола с перекисью водорода (реагентов), что может затруднить доступность активных центров по отношению к субстрату. Более того, присутствие органических веществ в криогелевой матрице может дезактивировать или даже отравить гемовую структуру каталазы, отвечающую за генерацию активных радикалов. Следует также учитывать выщелачивание каталазы при разрушении образцов криогеля.

Это подтверждается сравнением объема бескатализного криогеля в водном растворе перекиси водорода (0,06 моль/л), восстановителя, и смеси изо-пропанол-перекись водорода (50:50 об. %), реагент и смесь ацетон-вода (50:50 об. %), продукт реакции. Установлено, что начальный объем криогеля уменьшился в 1,1-1,2 раза в смеси изо-пропанол-пероксид водорода (50:50 об. %). Тогда как в смеси ацетон-вода (50:50 об. %) исходный образец криогеля дает усадку в 1,4 раза. Постепенно пропускная способность снижается с 12,5 мл/мин (опыт 1) до 7,5 мл/мин (опыты 3-5), что сопровождается увеличением времени контакта, что подтверждает гипотезу. Следует учитывать, что входящие и выходные смеси водно-органических растворителей могут вызывать синергетический эффект, приводящий к значительному разрушению матрицы криогеля. Другая возможность состоит в том, что структура гема каталазы, которая отвечает за образование активных радикалов, может быть повреждена органическими веществами. Наиболее важной проблемой является выщелачивание каталазы из матрицы криогеля, которое оценивалось по уменьшающейся полосе Соре между 350 и 450 нм с максимальным поглощением при 405 нм [200].

Эта полоса относится к гемовым группам, возникающим при  $\pi-\pi^*$  переходах, и очень чувствительна к изменениям в микросреде вокруг простетической группы (нбелкового компонента, ковалентно связанного с

белком). На основании данных спектроскопии в УФ-видимой области и самой полосы Соре было показано, что каталаза не выщелачивается из матрицы криогеля. Таким образом, предположено, что снижение степени превращения изопропанола во время циклического окисления субстрата происходит из-за разрушения матрицы криогеля, а не выщелачивания каталазы.

Окисление изо-пропанола с использованием перекиси водорода также проводили с амфотерным криогелем р(АПТАХ-ко-АМПС) (75:25 мол.%) без иммобилизованной каталазы и со свободной каталазой, которая не была иммобилизована в матрицу криогеля (рисунок 37).

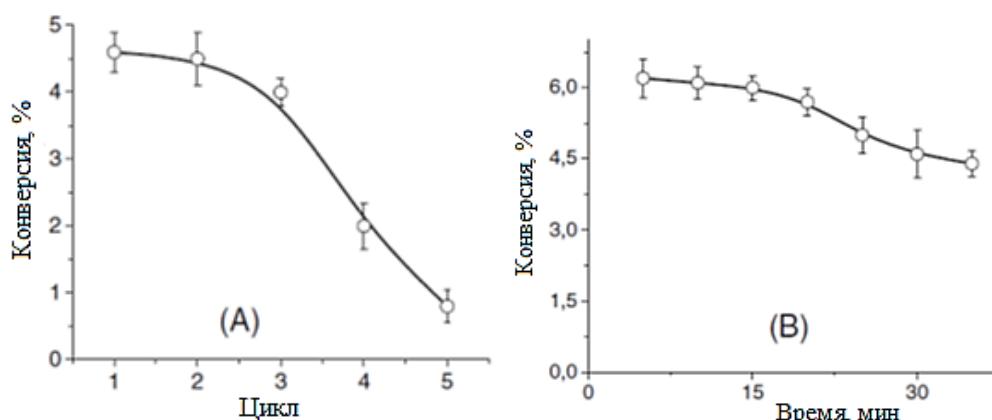


Рисунок 37 – (А) Повторное использование монолитного криогеля р(АПТАХ-ко-АМПС) (без каталазы) в окислении изо-пропанола при 20°C.  $[H_2O_2] = 0,06$  моль/л,  $V_{i-PrOH} = 7$  мл,  $V_{H_2O_2} = 7$  мл,  $pH = 6,4$ .

(Б) Зависимость степени прерашения изо-пропанола в окислении чистой каталазой при 20 °C.  $[H_2O_2] = 0,06$  моль/л, [Каталаза] = 10 мг,  $V_{i-PrOH} = 7$  мл,  $V_{H_2O_2} = 7$  мл,  $pH = 6,4$

В обоих случаях степень конверсии была крайне низкой и не превышала 5-6%. Этот результат показывает преимущество каталазы, иммобилизованной в криогель, при окислении изопропанола.

### 3.3.3 Морфология монолитных криогелей

Как видно на СЭМ-изображении, средний размер пор в образце исходного криогеля р(АПТАХ-ко-АМПС) варьируется от 5 до 55 мкм (рисунок 38).

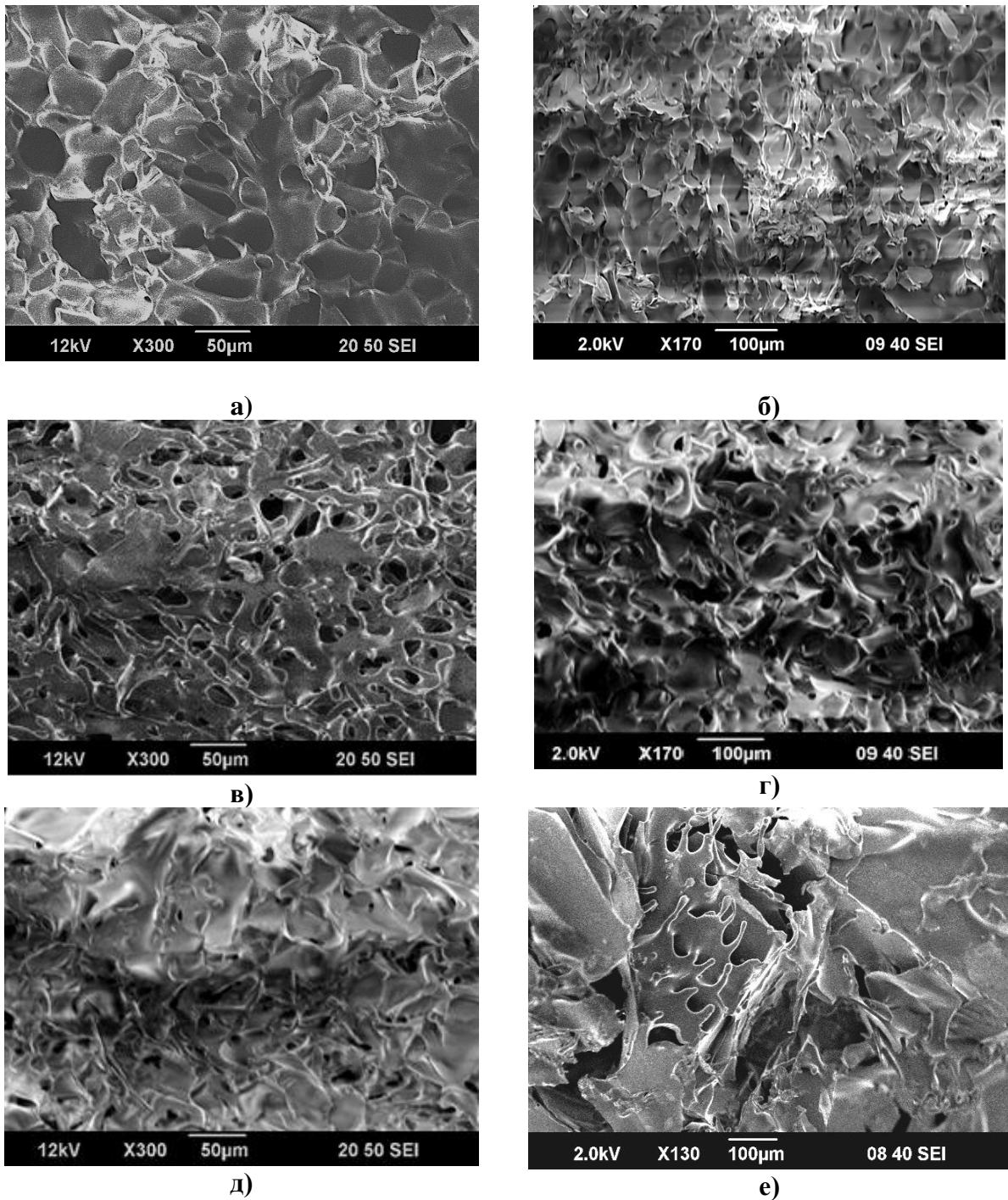


Рисунок 38 – СЭМ-изображения монолитных криогелей р(АПТАХ-*ко*-АМПС) до (а) и после инкапсуляции каталазы (б), после пяти последовательных пропусканий смеси изо-пропанола и пероксида водорода через чистый криогель (в,г), после 5 (д) и 10 (е) пропускания смеси изопропанола и перекиси водорода через криогели с иммобилизованной каталазой

Такие большие поры обеспечивают свободное течение жидкого субстрата и окислителя под действием силы тяжести и гидростатического давления.

Изображения СЭМ образцов первичного криогеля и инкапсулированной в криогель каталазы до и после окисления изопропанола показаны на рисунке 38. Видно, что поверхность исходного криогеля гладкая, со средним размером пор

5–55 мкм (рисунок 38 (а)). Морфология инкапсулированной в криогель каталазы немного отчёлее по сравнению с исходным образцом, и, хотя наблюдается небольшое различие, размеры пор аналогичны (рисунок 38 (в)). Это можно объяснить электростатической стабилизацией отрицательно заряженной каталазы положительно заряженными мономерами АПТАХ, небольшие избыточные заряды которых сохраняются [98]. Изоионная точка каталазы равна pH 5,35, таким образом, при pH 6,4 каталаза имеет отрицательный заряд [109].

После прохождения смеси изо-пропанола и пероксида водорода 5 (пять) раз через криогель размер пор значительно уменьшился максимум на 25 мкм по сравнению с исходным криогелем (рисунки 38 (в, г)). Однако матрица криогеля не повреждается смесью изопропанол-пероксид водорода.

Уменьшение размеров пор, вероятно, происходит из-за разрушения монолитного криогеля р(АПТАХ-ко-АМПС). После 5 (пяти) пропусканий смеси изопропанол-пероксид водорода через монолитный амфотерный криогель с иммобилизованной каталазой размер пор значительно уменьшился максимум на 5 мкм. Это можно объяснить коллапсом амфотерного криогеля в смеси изопропанола и перекиси водорода, которая вводилась в качестве реагента, и смеси ацетона и воды, образующейся в качестве продукта. Также наблюдался заметный уровень усадки гидрогеля р(АПТАХ-ко-АМПС) (75:25 мол.%) В смеси вода-ацетон (1:1 по объему) [107].

После 10 (десяти) пропускания смеси изопропанол-пероксид водорода через монолитный криогель морфология криогель инкапсулированной каталазы полностью изменилась, поры стали нерегулярными и крупнее, в то время как наблюдались сплющенные и потрескавшиеся области. Вероятно, это связано с окислительной модификацией связей CONH сшивающего агента и боковых цепей макромолекул атомами кислорода и/или гидроксильными радикалами, которые высвобождаются в результате разложения пероксида водорода каталазой. Содержание каталазы в продукте реакции после нескольких циклов пропускания смеси изопропанол-пероксид водорода через монолитный криогель определяли методом УФ-видимой спектроскопии при  $\lambda = 405$  нм [200, 201]. Было показано, что каталаза удерживается в матрице криогеля без признаков выщелачивания.

### 3.3.4 Кинетические и активационные параметры

Кинетические параметры для иммобилизованной каталазы также исследовали путем построения графиков Михаэлиса-Ментен с использованием ряда концентраций этанола в диапазоне 0,0343-0,0857 М, а также график Лайнуивера-Берка строили по уравнению (2.25) (рисунок 39) [155, 156, 202].

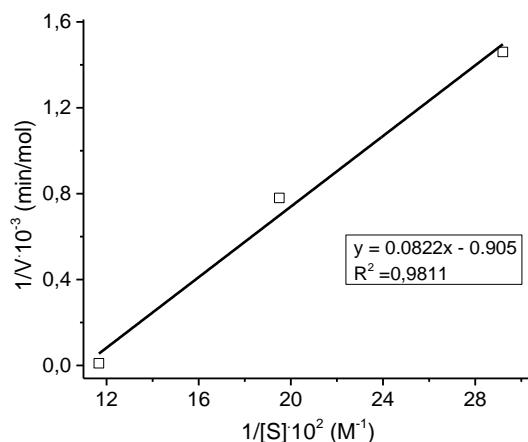


Рисунок 39 - График Лайнуивера-Берка для иммобилизованной каталазы

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\frac{1}{V_{max}}$ . Тангенс наклона прямой равен отношению  $\frac{K_m}{V_{max}}$ . Используя соотношение  $V_{max} = k_2[E]_0$ , можно определить катализическую константу (или число превращений)  $k_2$ , где  $[E]_0$  — начальная концентрация фермента.

Величина коэффициента детерминации ( $R^2 = 0,9813$ ) указывает на хорошую регрессию, которая может быть использована для объяснения 98,13% общей вариации ответа. Значение константы Михаэлиса  $K_m$  иммобилизованной каталазы составило  $K_m = 4,0$  М. Максимальная скорость ферментативного процесса  $v_{max} = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/(л·мин).

Катализическая константа (или число превращения) может рассматриваться как число молей продукта, образующихся в единицу времени одним молем чистого фермента, насыщенного субстратом и она составила  $k_2 = 1,1 \cdot 10^6$  1/мин = 1 100 000 1/мин. Известно, что число превращения для каталазы составляет  $5 \cdot 10^6$  1/мин [156, 203].

Энергия активации ( $E_{акт}$ , кДж/моль) рассчитывалась из наклона прямой линии в координатах Аррениуса  $lg k_1/T$  в интервале температур 5-20°C (рисунок 40).

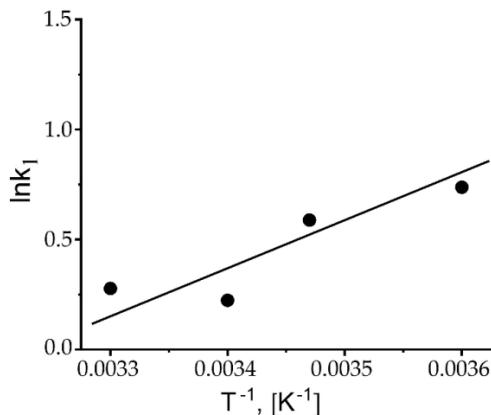


Рисунок 40 – График Аррениуса для расчета энергии активации  $E_{акт}$  распада каталазы при разложении  $H_2O_2$

Отрицательное значение  $E_{акт} = -7,31$  кДж/моль, что в два раза меньше значения энергии активации, рассчитанной для разложения  $H_2O_2$  ( $E_{акт} = -14$  кДж/моль), объясняется экзотермическим характером окисления этанола пероксидом водорода [202]. Физический смысл отрицательной энергии активации заключается в том, что для успешного протекания реакции энергия должна отводиться от реагирующих частиц, а не подводиться к ним.

Изменение энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) в интервале температур 5-20 °С лежит в пределе  $\Delta S^\ddagger = -250,0 - (-246,01)$  Дж/(моль·град). Отрицательные значения  $\Delta S^\ddagger$  указывают на уменьшение энтропии при образовании переходного состояния, что часто свидетельствует об ассоциативном механизме, при котором два реакционных соединения образуют единый активированный комплекс.

Рассчитанные значения числа оборотов (TON) и частоты оборотов (TOF) при окислении этанола достаточно высоки (таблица 11).

Таблица 11 – Расчетные значения TON и TOF для окисления этанола в проточном катализитическом реакторе в присутствии криогелевого монолита

[EtOH]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], мл	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
TON·10 <sup>-7</sup> <sup>[a]</sup>	0	0.14	0.23	6.75	16.86	3.23	0.45	0.48	0.10
TOF·10 <sup>-7</sup> <sup>[б]</sup>	0	0.15	0.28	9.00	22.48	4.31	0.89	1.07	0.51

Примечание. <sup>[a]</sup> TON, моль продукта/моль Кат; <sup>[б]</sup> TOF, моль продукта/моль Кат·мин.

### 3.3.5 Гипотетический механизм окисления алифатических спиртов пероксидом водорода

Согласно предложеному упрощённому механизму исходный спирт связывается с активным центром фермента, а именно с ионом железа(III) и окисляется путем депротонирования/гидридного переноса с образованием пероксида водорода. Далее пероксид водорода  $H_2O_2$  протонирует В: и превращает его в  $BH^+$  (рисунок 41).

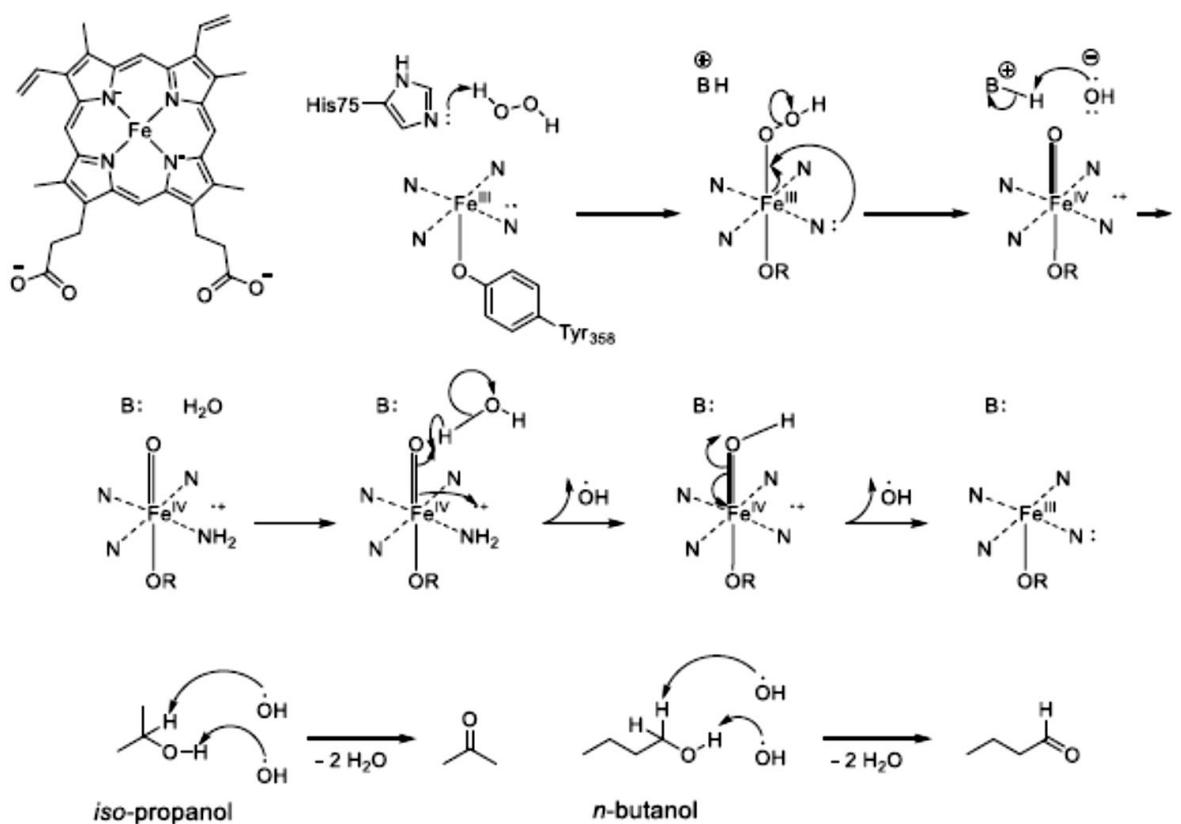


Рисунок 41 – Гипотетический радикальный механизм окисления спиртов инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии перекиси водорода [205]

Затем происходит координация с гемом  $\text{HOO}^\bullet$ , железом Fe (III), и его окисление до Fe (IV) состояния с  $\pi$ -катионным порфириновым радикалом и молекулой воды. Регенерация В: для следующего цикла происходит после окисления Fe (III) до Fe (IV) и депротонирования  $\text{BH}^\oplus$ . Порфириновый радикал генерирует активные гидроксильные радикалы  $\cdot\text{OH}$ , которые атакуют атомы водорода и гидроксильные группы спиртов, превращая их либо в кетон, либо в альдегид.

На основании имеющихся данных [204], предложен следующий механизм окисления этанола до ацетальдегида, изо-пропанола до ацетона и н-бутанола до бутиральдегида (рисунок 41). Сначала имидазольное кольцо гистидина (75His) с неподеленной парой электронов (обозначается В:), которое ориентировано перпендикулярно плоскости гема, действует как акцептор протонов от пероксида водорода [205]. Первый атом водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  протонирует В: и превращает его в  $\text{BH}^\oplus$ . Затем  $\text{HOO}^\bullet$  координируется с гемом, железом Fe (III), и окисляет его с образованием оксиферильной группы Fe (IV) с  $\pi$ -катионным порфириновым радикалом и молекулой воды. После окисления Fe (III) до Fe (IV)  $\text{BH}^\oplus$  депротонируется до В: и регенерируется для следующего цикла. В свою очередь, порфириновый радикал генерирует активные гидроксильные радикалы  $\cdot\text{OH}$ , которые атакуют атомы водорода и гидроксильные группы спиртов, превращая их в ацетон и бутиральдегид. Предлагаемый механизм не противоречит

общепринятым механизмам окисления спиртов свободной каталазой [201, 204, 206].

Таким образом, для селективного окисления этанола в ацетальдегид, изо-пропанола в ацетон, н-бутанола в бутиральдегид с хорошими выходами в мягких условиях в лабораторных условиях можно использовать биокатализическую систему на основе каталазы, заключенной в криогель, в проточном катализическом реакторе. Конверсия этанола в ацетальдегид в проточном катализическом реакторе достигает 91,8%, изо-пропанола в ацетон 87,6%, н-бутанола в бутиральдегид 80% при 20 °C и атмосферном давлении. Проведена оценка влияния температуры, pH и объемного соотношения субстрата и окислителя на степень конверсии этанола и изо-пропанола. Найдены следующие оптимальные условия окисления этанола и изо-пропанола пероксидом водорода: T = 10-20 °C, pH = 6,4 – 6,9, [спирт]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50:50 об.%. Катализическая активность анионных, катионных и амфотерных криогелей без иммобилизованной каталазы и свободной каталазы была крайне низкой и не превышала 0,3 – 9%. Стабильность криогель-иммобилизованной каталазы оценивали в ходе 5 последовательных окислений этанола. Резкое снижение катализической активности монолитной криогель-иммобилизованной каталазы между 3-5 циклами объясняется усадкой образцов криогеля в смеси вода – органический растворитель, частичной дезактивацией гемовой структуры каталазы и вымыванием каталазы из матрицы криогеля. Кинетические параметры, такие как константа Михаэлиса (K<sub>m</sub>) и V<sub>max</sub> для иммобилизованной каталазы на монолитном криогеле p(APTAC-ко-AMPS), определялись по графикам Лайнуивера-Бурка с использованием этанола в качестве субстрата. Энергия активации окисления этанола была в ~2 раза ниже, чем энергия активации разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Предложен гипотетический радикальный механизм окисления спиртов инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии перекиси водорода.

### **3.4 Исследование окисления этанола и изо-пропанола каталазой, инкапсулированной в матрицу криогеля из макропористого полиамфолита, в непроточном реакторе**

Было исследовано окисление этанола и изо-пропанола каталазой, инкапсулированной в матрицу криогеля из макропористого полиамфолита, в непроточном реакторе при 20°C перекисью водорода, кислородом (100%) и воздухом (таблицы 12, 13).

Таблица 12 – Окисление этанола каталазой, иммобилизованной в криогелевой матрице, на катализической утке при 20 °C перекисью водорода, кислородом (100%) и воздухом <sup>[a]</sup>

Время реакции, мин	Выход ацетальдегида, %		Масса образца, мг	
	Монолит	Порошок	Монолит	Порошок

(Объём поглощенного O <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Воздух	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Воздух		
30	97.0	-	-	95.2	-	-	98.8	86.0
30 (13 мл)	-	97.7	-	-	-	-	95.2	-
30 (11.8 мл)	-	-	-	-	96.7	-	-	95.6
30	-	-	59.8	-	-	60.5	95.2	93.2
5	96.7	-	-	-	-	-	89.6	-

Примечание. <sup>[a]</sup> Условия реакции: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,06 моль/л, V<sub>ЕтOH</sub> = 5 мл, V<sub>раств</sub> = 5 мл, 20 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 атм.

Окисление проводили в кинетическом режиме при интенсивном встряхивании, что значительно снижало диффузионное торможение и улучшало тепло- и массобмен. Выходы альдегида составили 86-99 % независимо от формы использованного криогеля в виде монолита или порошка. Время реакции составляло 5-30 мин.

Окисление этанола каталазой, заключенной в криогелевую матрицу из макропористого полиамфолита, изучалось в реакторе периодического действия при 20°С в присутствии пероксида водорода, молекулярного кислорода (100%) и воздуха (таблица 12). Реактор периодического действия состоял из внешнего и внутреннего кожухов, выполненных из стекла. Постоянная температура поддерживалась системой циркулирующей воды. Реактор периодического действия с полным объемом 150 мл называется каталитической “уткой”.

Одной из стратегий снижения массопереноса за счет пленочной диффузии является перемешивание (или встряхивание), которое позволяет минимизировать толщину пограничного слоя [203]. В лабораторном реакторе периодического действия частота перемешивания составляет около 250-300 качаний в минуту, что позволяет минимизировать сопротивление массопереносу.

Объем поглощенного кислорода при окислении этанола, с использованием порошкообразного криогеля с иммобилизованной каталазой составил 11,8 мл, в случае монолитного криогеля чуть больше 13,0 мл (таблица 12). Выход ацетальдегида, согласно данным ГХ анализа, был высоким как для порошкообразного криогеля (96,7%), так и для монолитного криогеля (97,7%). Следует отметить, что независимо от времени проведения процесса выход продукта практически не менялся и был близок к 100%. Выход и конверсия этанола снижались в 1,6 раза при проведении опытов в воздухе.

Эксперименты в реакторе периодического действия показывают, что выход ацетальдегида высок и не зависит от времени реакции, например, 5 или 30 мин. Выбор разного времени обусловлен тем, чтобы показать, что выход продукта не зависит от продолжительности эксперимента. Поскольку было отмечено, что окисление этанола является экзотермическим процессом, повышение

температуры окисления даже на 5 °С снижает выход продукта и конверсию этанола (рисунок 30) и увеличивает продолжительность эксперимента.

Полученные данные по окислению изо-пропанола перекисью водорода и кислородом в непроточном реакторе с использованием порошкообразного и монолитного криогеля (таблица 13) также указывают на высокие выходы ацетона, согласно данным ГХ анализа, как для порошкообразного криогеля (96,7%), так и для монолитного криогеля (97,7%).

Таблица 13 – Окисление изо-пропанола каталазой, иммобилизованной в криогелевой матрице, на каталитической утке при 20 °С перекисью водорода, кислородом (100%) и воздухом

Время реакции, мин (Объем поглощенного O <sub>2</sub> )	Выход ацетона, %				Масса образца, мг	
	Монолит		Порошок		Монолит	Порошок
	Перекись водорода	Кислород	Перекись водорода	Кислород		
30	95.4	-	93.2	-	98.8	86.0
30 (13 мл)	-	96.3	-	-	95.2	-
30 (11.8 мл)	-	-	-	96.5	-	95.6

Окисление этанола проводилось в кинетическом режиме при интенсивном встряхивании, что значительно снижало диффузионное торможение и улучшало тепло- и массообмен. При окислении этанола молекулярным кислородом в течение 5-30 мин выход ацетальдегида составлял 97-98% независимо от формы используемого криогеля - монолита или порошка. Объем кислорода, поглощенного при окислении этанола, составил 11,8 мл в случае порошкообразного криогеля с иммобилизованной каталазой и 13,0 мл в случае монолитного криогеля (таблица 12). Выход ацетальдегида, по данным ГХ-анализа, достаточно высок как для порошкообразного криогеля (96,7%), так и для монолитного криогеля (97,7%). Это объясняется тем, что процесс окисления, вероятно, происходит на внутренней поверхности криогелей, а именно в порах.

Таким образом, форма используемого криогеля не влияет на выход ацетальдегида и конверсию этанола. Однако при проведении экспериментов на воздухе выход ацетальдегида и конверсия этанола снижаются в 1,6 раза. Этот факт можно объяснить низкой концентрацией молекулярного кислорода в воздухе (23%) по сравнению с молекулярным кислородом.

Повторное использование одного образца криогеля каталаза@p(APTAC-со-AMPS) в реакторе периодического действия осуществлялось как в проточном реакторе при температуре 25 °С при pH 6,9 без промывки дистиллированной водой перед использованием (таблица 15).

Таблица 15 – Многократное использование каталазы, инкапсулированной в криогель, при окислении этанола при 25 °С. [каталаза] = 10 мг, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,06 моль/л, V<sub>EtOH</sub> = 5 мл, V<sub>H2O2</sub> = 5 мл, pH = 6,9

Число опытов	1	2	3	4	5
Время контакта, мин	40.0	30.0	30.0	20.0	15.0

Конверсия, %	65.8	63.8	60.4	57.9	57.3
--------------	------	------	------	------	------

Степень конверсии этанола в ацетальдегид с помощью криогеля каталазы@p(APTAC-ко-AMPS) снизилась после 5 последовательных запусков с 65,8 % (1-й цикл) до 57,3 % (5-й цикл). Постепенное уменьшение времени контакта для каждого цикла, вероятно, связано как с набуханием криогелей, так и с изменением внутренней структуры пор. В первом цикле поры криогеля должны быть набухшими, заполненными реакционной смесью и контактирующими с захваченной каталазой. В последующих циклах реакционная смесь более свободно проходит через макропоры, так как большая их часть уже набухла и занята реакционной смесью, что уменьшает время контакта.

Рассчитанные значения TON и TOF для окисления этанола в реакторе периодического действия приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Расчетные значения TON и TOF для окисления этанола в реакторе периодического действия в присутствии монолита и порошкового криогеля <sup>[a]</sup>

Окислитель	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>		воздух		
	Монолит	Порошок	Монолит	Порошок	Монолит	Порошок	
TON·10 <sup>-7</sup> <sup>[б]</sup>	18.3	18.2	17.9	18.4	18.2	11.3	11.4
TOF·10 <sup>-7</sup> <sup>[в]</sup>	0.6	3.7	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4

Примечание. <sup>[а]</sup> [EtOH]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], мл = 5:5; <sup>[б]</sup> TON, моль продукта/моль Кат; <sup>[в]</sup> TOF, моль продукта/(моль Кат·мин).

Значения TON и TOF для реактора периодического действия были рассчитаны для оптимального соотношения смеси этанола и пероксида водорода 50:50 об. % и времени реакции 5 и 30 мин с монолитом и порошком криогеля. Независимо от вида окислителя значения TON практически не отличаются и лежат в диапазоне 11,3-18,4 моль продукта/(моль Кат), а значения TOF в большинстве опытов близки (0,4-0,6 моль продукта/(моль Кат·мин) и зависят в основном от продолжительности реакции.

Значение TON для проточного каталитического реактора с криогелевым монолитом при оптимальном соотношении смеси этанол-пероксид водорода 50:50 об.%. (16,86 продукта/(моль Кат)) близко к значению TON для реактора периодического действия (18,3 продукта/(моль Кат)). Разница между значениями TOF для проточного и периодического реакторов в 22,48/0,6 = 37,5 (30 мин) и 22,48/3,7 = 6 раз (5 мин) свидетельствует о том, что проточный реактор более эффективен при окислении этанола.

Основные параметры окисления этанола в проточном реакторе и реакторе периодического действия для окисления этанола в присутствии криогелевого монолита приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Ключевые параметры окисления этанола в проточном и периодическом реакторах в присутствии монолитного криогеля

Параметр	Проточный реактор	Периодический реактор		
Окислитель	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2$	воздух
[EtOH], М	8.6	8.6	8.6	8.6
Конверсия, %	89.5	96.7	97.7	59.8
$t_{\text{пребыв}}$ , мин	0.75	5	30	30
$\text{TON} \cdot 10^{-7}$	16.9	18.2	18.4	11.3
$\text{TOF} \cdot 10^{-7}$	22.5	3.7	0.6	0.4
$\text{ПВВ} \cdot 10^{-2}$ , г/(л·ч)	48.6	8.8	8.9	5.4

Поскольку установки периодического и непрерывного действия имеют совершенно разную геометрию, то их сравнение по конверсии или выходу проводить нельзя [207]. В отличие от этого, расчет пространственно-временного выхода (ПВВ) позволяет провести корректное сравнение между различными системами. Сравнение проводилось на одном и том же уровне конверсии, так как образование продукта в периодическом и проточном режимах происходит по разной кинетике.

### 3.4.1 Гипотетический механизм окисления алифатических спиртов кислородом и воздухом

Упрощённый механизм окисления спиртов свободной каталазой в присутствии чистого кислорода и кислорода воздуха вместо пероксида водорода проходит по механизму, представленному на рисунке 42 [208].

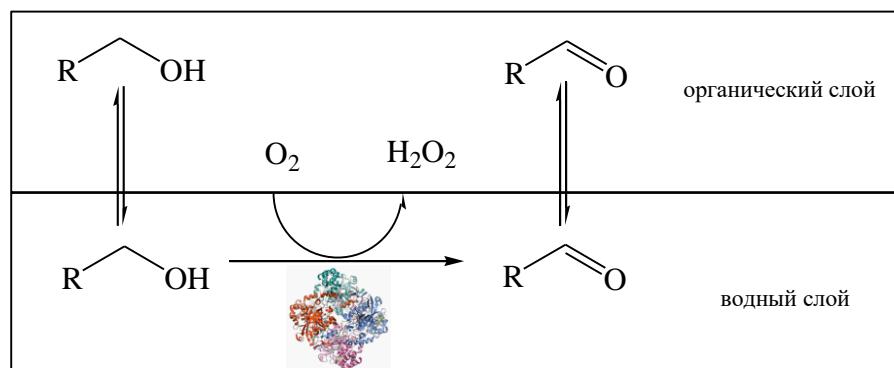


Рисунок 42 – Упрощённый механизм окисления спиртов инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии кислорода и воздуха [208]

Использование молекулярного кислорода в качестве терминального акцептора электронов является привлекательным с точки зрения термодинамической точки зрения движущей силы, а также с экологической точки зрения, поскольку в качестве побочного продукта образуется только вода.

В результате двух- или четырехэлектронного переноса в качестве побочного продукта может образовываться пероксид водорода ( $2 e^-$ ) или вода ( $4 e^-$ ) [209].

Таким образом, окисление этанола и изо-пропанола каталазой, заключенной в криогелевую матрицу из макропористого полиамфолита, изучалось в реакторе периодического действия при участии пероксида водорода, молекулярного кислорода и воздуха. Выход ацетальдегида независимо от формы криогеля, монолита или порошка, находился в диапазоне  $\sim 60\text{-}98\%$ . В реакторе периодического действия при окислении этанола пероксидом водорода и молекулярным кислородом выход ацетальдегида достигает  $\sim 97\text{-}98\%$ , а при окислении изо-пропанола выход ацетона составил  $\sim 95\text{-}96\%$ . Степень окисления этанола воздухом ниже ( $\sim 60\%$ ). Проведена оценка возможности многократного использования криогеля с каталазой в ректоре периодического действия. Установлено, что степень конверсии этанола в ацетальдегид незначительно снижается в течение пяти последовательных прогонов и после пятого прогона составляет  $57,3\%$ . Величина TOF для проточного каталитического реактора в 6 раз выше, чем для лабораторного реактора периодического действия. Предложен упрощённый механизм окисления этанола и изо-пропанола инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии кислорода и воздуха.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных и полученных экспериментальных данных сделаны основные выводы:

1. Методами потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и СЭМ было установлено образование полимерных комплексов, установлены составы комплексов ПЭГ с хлоридами палладия(II), меди(II) и железа(III). Методами ИК-

спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии подтверждена координация полимерного лиганда ПЭГ в комплексах, изучена их морфология и особенности поверхности. Результаты электронной микроскопии указывают на аморфную структуру комплексов. Рассчитаны термодинамические параметры комплексов, свидетельствующие о протекании процесса комплексообразования между ионами металлов и полимерного лиганда.

2. Синтезированный комплекс на основе палладия и полиэтиленгликоля был протестирован на каталитическую активность в реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями ( $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) в анаэробных условиях в диметилсульфоксиде в мягких условиях. Продукт реакции представляет собой октанон-2, полученный с выходом (62 – 81 %) и охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией. Катализаторы могут проводить пять последовательных циклов без существенной потери каталитической эффективности. Процесс окисления октена-1 протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых этапов. Известные значения окислительно-восстановительных потенциалов свидетельствуют о том, что окислители  $\text{NaBrO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  являются достаточно высокими редокс-потенциалами. Рассчитанные значения свободной энергии свидетельствуют о том, что восстановление  $\text{Pd}(\text{II})$  октеном-1 разрешено термодинамически.

3. Было проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})-\text{NaNO}_2$  при 70 °C в мягких условиях. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 3-26%. Было изучено влияние природы растворителя на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе каталитической системы  $[\text{Pd}(\text{II})(\text{ПВП})]:[\text{NaNO}_2]:[\text{C}_8\text{H}_{16}] = 1:(5-10):(22,3 – 44,5)$ . Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 70°C. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярного растворителя ДМСО. Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью.

4. Макропористые полиамфолитные криогели р(АПТАХ-*со*-АМПС), содержащие различные количества инкапсулированной каталазы, были синтезированы *in situ* при начальном мольном соотношении мономеров [АПТАХ]:[АМПС] = 75:25 мол.% в присутствии 10 мол.% сшивающего агента, N,N-метиленбисакриламида (МВАА), персульфата аммония (ПСА), используемого в качестве инициатора, и N,N,N',N'-тетраметилэтilenдиамина (ТЕМЕД) в качестве ускорителя в крио условиях -12 °C.

5. Для селективного окисления этанола в ацетальдегид, изо-пропанола в ацетон, н-бутанола в бутиральдегид с хорошими выходами в мягких условиях в лабораторных условиях можно использовать биокатализическую систему на основе каталазы, заключенной в криогель, в проточном каталитическом реакторе. Конверсия этанола в ацетальдегид в проточном каталитическом реакторе достигает 91,8%, изо-пропанола в ацетон 87,6%, н-бутанола в бутиральдегид 80% при 20 °C и атмосферном давлении. Проведена оценка

влияния температуры, pH и объемного соотношения субстрата и окислителя на степень конверсии этанола и изо-пропанола. Найдены следующие оптимальные условия окисления этанола и изо-пропанола пероксидом водорода: T = 10 – 20 °C, pH = 6,4 – 6,9, [спирт]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 50:50 об.%. Каталитическая активность анионных, катионных и амфотерных криогелей без иммобилизованной каталазы и свободной каталазы была крайне низкой и не превышала 0,3 – 9%. Стабильность криогель-иммобилизованной каталазы оценивали в ходе 5 последовательных окислений этанола. Резкое снижение каталитической активности монолитной криогель-иммобилизованной каталазы между 3 – 5 циклами объясняется усадкой образцов криогеля в смеси вода – органический растворитель, частичной дезактивацией гемовой структуры каталазы и вымыванием каталазы из матрицы криогеля. Кинетические параметры, такие как константа Михаэлиса (K<sub>m</sub>) и V<sub>max</sub> для иммобилизованной каталазы на монолитном криогеле p(APTAC-*co*-AMPS), определялись по графикам Лайнуивера-Бурка с использованием этанола в качестве субстрата. Энергия активации окисления этанола была в ~2 раза ниже, чем энергия активации разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Предложен гипотетический радикальный механизм окисления спиртов инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии перекиси водорода.

6. Окисление этанола и изо-пропанола каталазой, заключенной в криогелевую матрицу из макропористого полиамфолита, изучалось в реакторе периодического действия при участии пероксида водорода, молекулярного кислорода и воздуха. Выход ацетальдегида независимо от формы криогеля, монолита или порошка, находился в диапазоне ~ 60 – 98%. В реакторе периодического действия при окислении этанола пероксидом водорода и молекулярным кислородом выход ацетальдегида достигает ~ 97 – 98%, а при окислении изо-пропанола выход ацетона составил ~ 95 – 96%. Степень окисления этанола воздухом ниже (~ 60%). Проведена оценка возможности многократного использования криогеля с каталазой в ректоре периодического действия. Установлено, что степень конверсии этанола в ацетальдегид незначительно снижается в течение пяти последовательных прогонов и после пятого прогона составляет 57,3%. Величина TOF для проточного каталитического реактора в 6 раз выше, чем для лабораторного реактора периодического действия. Предложен упрощённый механизм окисления этанола и изо-пропанола инкапсулированной в криогель каталазой в присутствии кислорода и воздуха.