

Окисление циклогексана в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов

Cyclohexane oxidation at presence gel-immobilized catalysts

Мусабаева Б.Х.

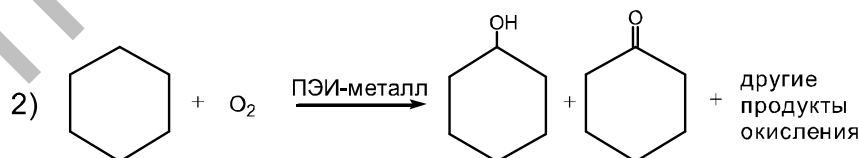
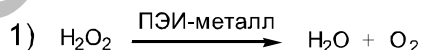
Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: ucdo-semgu@mail.ru)

Матрицасына полиэтиленимин-металл (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pd^{2+}) кешені иммобилденген полиакриламид гидрогельдері зерттелген. Олардың циклогексанның сутек пероксидімен тотығу реакциясындағы катализдік белсенділігі қарастырылған. Циклогексанның тотығу механизмі талқыланған. Реакция өнімдері хроматографиялық және ИК-спектроскопиялық әдістермен талданған. Циклогексанның циклогексанонға және циклогексанолға дейін тотығу конверсиясында ең жақсы катализдік белсенділікті гель-иммобилденген ПАА/ПЭИ- Cu^{2+} және ПАА/ПЭИ- Cr^{3+} катализаторлары көрсетті, ал циклогексанонға қатысты ең жоғарғы талғамдық ПАА/ПЭИ- Ni^{2+} -да байқалды.

Poly(acrylamide) hydrogels, within immobilized matrix poly(ethyleneimine)-metal (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pd^{2+}) complexes were investigated. Their catalytic activity in reaction of cyclohexane oxidation by hydrogen peroxide is considered. The cyclohexane oxidation mechanism is discussed. The chromatographic and the IR-spectroscopic analysis of reaction products were carried out. The best catalytic activity in oxidizing conversion of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol showed gel-immobilized catalysts PAA/PEI- Cu^{2+} and PAA/PEI- Cr^{3+} , higher selectivity than cyclohexanone showed PAA/PEI- Ni^{2+} .

Реакция окисления циклогексана имеет большое практическое значение из-за значительного спроса на продукты окисления — циклогексанол и циклогексанон. Последние являются важным сырьем для производства адипиновой кислоты и капролактама, составляющих основу полиамидных материалов [1, 2]. В настоящее время одним из основных способов проведения реакции окисления циклогексана является жидкофазный катализ в присутствии стеаратов и нафтенатов металлов с переменной валентностью (Co, Cu и т.д.) [3]. Однако промышленный процесс имеет ряд недостатков: малая скорость, низкий выход целевых продуктов (суммарная селективность процесса не превышает 80–85 % при конверсии циклогексана 4–15 %), жесткие условия (температура 160–180°C, давление 9–13 атм.). Поэтому большой интерес вызывает поиск эффективных, селективных и экологически чистых катализаторов окисления циклогексана в более мягких условиях.

Пероксид водорода считают идеальным экологически чистым окислителем из-за его высокой окислительной способности и отсутствия токсичных продуктов. Окисление циклогексана пероксидом водорода в присутствии гидрогелевых катализаторов с иммобилизованными комплексами ПЭИ-металл протекает в две стадии:



На первой стадии разлагается пероксид водорода, на второй — происходит окисление циклогексана. Как разложение пероксида водорода, так и реакция окисления циклогексана осуществляется комплексами ПАА/ПЭИ-металл. Разница между объемами потребленного кислорода в отсутствие и присутствии циклогексана для ПАА/ПЭИ- Cu^{2+} подтверждает окисление субстрата пероксидом водорода (рис. 1).

Скорость и селективность процесса определяются не только природой металла, но и строением и молекулярной массой (длиной цепи) полимера. Ранее [4] нами было показано схематичное представление механизма окисления циклогексана с участием ПЭИ- Cu^{2+} комплекса. Согласно схеме в течение процесса каталитического окисления циклогексана ионы переходного металла, координационно связанные с этиленимином, образуют интермедиаты с молекулярным кислородом.

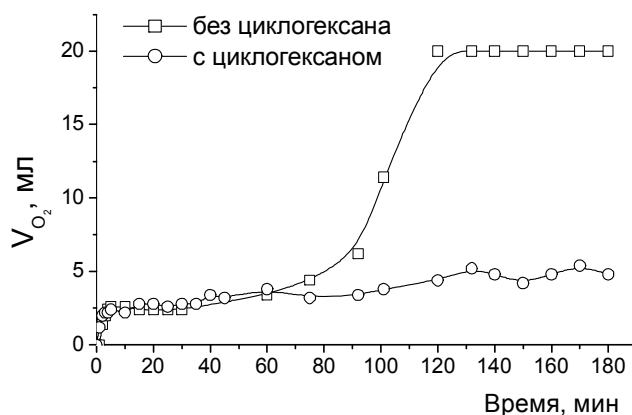


Рис. 1. Потребление кислорода в ходе реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в отсутствие (1) и присутствии (2) катализатора ПАА/ПЭИ- Cu^{2+}

В результате процесса возможен частичный разрыв связей между атомами азота и металла. Активированный таким образом молекулярный кислород реагирует с субстратом (циклогексаном) с образованием циклогексил гидропероксида (ЦГГП). Авторами [5] сообщалось, что ЦГГП является промежуточным продуктом окисления циклогексана и его формирование является определяющим шагом. Существует два механизма разложения ЦГГП: гетеролитический (ЦГГП → циклогексанон) и гомолитический (ЦГГП → циклогексанол). Кроме того, циклогексанол более активен, чем циклогексан при данных условиях реакции и может быть легко конвертирован в циклогексанон. Поэтому есть два возможных пути для формирования продуктов реакции:



Образование циклогексанона и циклогексанола подтверждено ИК-спектроскопическим методом (рис. 2). Широкий пик с максимумом при 3450 и 1670 cm^{-1} принадлежит валентным и деформационным колебаниям ОН-групп циклогексанола. Полосы поглощения при 2310 и 2270 cm^{-1} характерны для $\text{C}\equiv\text{N}$ групп растворителя — ацетонитрила. Полосы поглощения при 1700 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп. Слабый пик при 1400 cm^{-1} указывает на СН-группы.

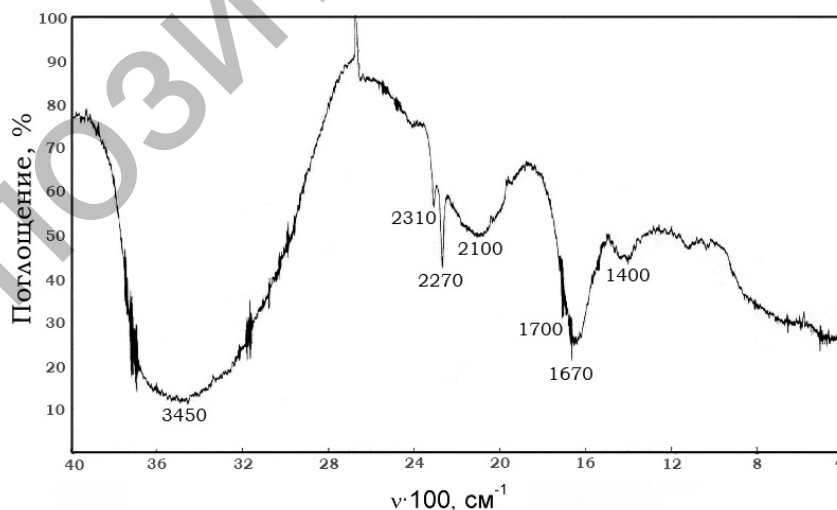


Рис. 2. ИК-спектр продуктов реакции окисления циклогексана

Продукты реакции окисления циклогексана исследованы газовой хроматографией. Результаты исследований приведены на рисунке 3 и в таблице.

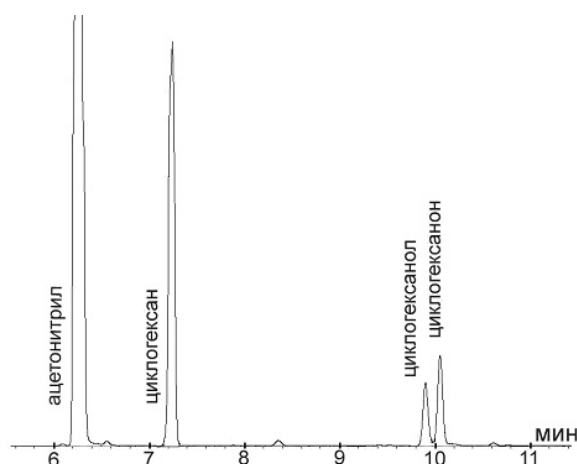


Рис. 3. Результаты хроматографического анализа продуктов окисления циклогексана, катализированного ПАА/ПЭИ- Cu^{2+}

Т а б л и ц а

Результаты хроматографического анализа продуктов окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов

Катализатор	Конверсия, %				Селективность, %		он/ол*
	общая	ЦГОН	ЦГОЛ	неизвестный продукт	ЦГОН	ЦГОЛ	
ПАА/ПЭИ- Cu^{2+}	4	1,07	0,35	2,58	26,68	8,81	3
ПАА/ПЭИ- Cr^{3+}	2	0,30	0,18	1,52	15,21	8,81	1,67
ПАА/ПЭИ- Mn^{2+}	0,8	0,13	0,07	0,60	15,74	8,95	1,86
ПАА/ПЭИ- Pd^{2+}	0,7	0,12	0,07	0,51	14,22	10,02	1,71
ПАА/ПЭИ- Co^{2+}	0,5	0,07	0,04	0,39	10,48	7,08	1,75
ПАА/ПЭИ- Ni^{2+}	0,4	0,21	0	0,19	52,36	0	—
ПАА/ПЭИ- Fe^{3+}	0,3	0,10	0,06	0,14	31,88	21,23	1,67

Примечание. * Соотношение циклогексанона к циклогексанолу.

Катализаторы показывают в 1,5–3 раза более высокую селективность к кетону, чем к спирту. Поэтому более вероятен путь (2), т.е. для разложения ЦГП возможны и гетеролитический, и гомолитический механизмы.

Как видно из таблицы, конверсия циклогексана в циклогексанон и циклогексанол изменяется в следующем ряду: ПАА/ПЭИ- Cu^{2+} > ПАА/ПЭИ- Cr^{3+} >> ПАА/ПЭИ- Mn^{2+} > ПАА/ПЭИ- Pd^{2+} > ПАА/ПЭИ- Co^{2+} > ПАА/ПЭИ- Ni^{2+} > ПАА/ПЭИ- Fe^{3+} . Эта последовательность удовлетворительно совпадает со степенью равновесного набухания гидрогелей, которая уменьшается в следующем порядке: ПАА/ПЭИ- Mn^{2+} < ПАА/ПЭИ- Co^{2+} < ПАА/ПЭИ- Cu^{2+} < ПАА/ПЭИ- Ni^{2+} < ПАА/ПЭИ- Cr^{3+} < ПАА/ПЭИ- Fe^{3+} [4]. Из этих результатов следует, что более сжатое состояние гидрогелевой матрицы наиболее благоприятно для каталитического окисления циклогексана. Вероятно, гидрогели в сжатом состоянии имеют более благоприятное гидрофобное окружение по отношению к циклогексану.

Лучшую каталитическую активность в окислении циклогексана в циклогексанон и циклогексанол показывают катализаторы ПАА/ПЭИ- Cu^{2+} и ПАА/ПЭИ- Cr^{3+} . Несмотря на низкую степень конверсии, катализатор ПАА/ПЭИ- Ni^{2+} показывает более высокую селективность относительно циклогексанона. Для остальных катализаторов конверсия субстрата незначительна.

References

1. Berezin I.V., Denisov E.T., Emanuel N.M. Oxidation of Cyclohexane. — New York: Pergamon, 1968.
2. Chandalia S.B. Oxidation of Hydrocarbons. 1st ed. — Bombay: Sevak, 1977.
3. Karasevich E.I., Kulykova V.S. et al. Biomimetical oxidation of alkanes with participation of metal complexes // Successes of chemistry. — 1998. — Vol. 67. — № 4. — P. 376–398.

4. Kudaibergenov S.E., Ibraeva Zh.E. et al. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // *Macromol. Symp.* — 2008. — № 274. — P. 11–21.
5. Tian P., Liu Zh. et al. Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane // *Catalysis Today.* — 2004. — Vol. 93–95. — P. 735–742.

UDC 547.972

Amino- and fatty acid composition of roots of the Haloxylon species from Kazakhstan

Қазақстанда өсетін Haloxylon тамырының май және амин қышқылды құрамы

Baisalova G.Zh.¹, Yerkasov R.Sh.¹, Urbisinov Zh.K.²

¹Eurasian national university named after L.N.Gumilyev, Astana (E-mail: galya_72@mail.ru);

²Kazakh academy of food, Almaty

Қазақстандық Haloxylon түрлерінің тамырларының амин- және майқышқылды құрамдары, сәйкесінше аминқышқылды талдағыш пен газ хроматограф көмегімен анықталды. Зерттеліп отырған Haloxylon түрлерінің тамырларында сандық мөлшерлері бойынша ерекшеленетін 18 амин- және 8 май қышқылдары табылған. Амин- және май қышқылдарының ең көп мөлшері *H. aphyllum* тамырында анықталған. Барлық түрлерде глутамин, аспарагин, олеин, линоль, пальмитин қышқылдары басым мөлшерде кездескен.

Определены аминокислотные и жирнокислотные составы корней казахстанских видов Haloxylon с помощью аминокислотного анализатора и газового хроматографа, соответственно. Корни исследуемых видов Haloxylon содержат по 18 аминокислот и 8 жирных кислот, различающихся между собой по их количественному содержанию. Наибольшее содержание аминокислот, жирных кислот отмечено в корнях *H. aphyllum*. Во всех видах доминируют глутаминовая, аспарагиновая, олеиновая, линолевая, пальмитиновая кислоты.

Only three species of genus Haloxylon are found in Kazakhstan: *H. aphyllum* Bge. (black saxaul), *H. persicum* Bge. (white saxaul) and *H. ammodendron* Bge. (zaisanii saxaul) [1]. The genus Haloxylon is traditionally reported for its toxically and applied externally on scorpion and snake stings. The ash is used for internal ulcers [2, 3]. Mongolian medicine uses the aerial part of *H. ammodendron* Bge. to cure cardiovascular diseases, hypertension and blood diseases [4].

H. ammodendron Bge. very few researches were done on its phytochemical content. Alkaloid ammodendrine was found in it [5]. The qualitative and quantitative content of the biological active compounds of aerial part of *H. ammodendron* Bge. were found to be: flavonoids (0.60 %), phenolic acids (1.49 %), carbohydrates (1.56 %), amino-acids (1.18 %) and tannins (3.64 %). In the mineral composition of the ashy residue of the plant material 42 elements were found with strontium, iron, phosphorus and manganese as major constituents [6]. Extracts from the aerial part of *H. ammodendron* Bge. show high antioxidant activity [7]. In the aerial part of *H. persicum* Bge. alkaloids and other nitrogen compounds (anabasine, nicotin, betainchlorid), organic acids (oxalic, citric) are found. These very acids are found in the aerial part of *H. aphyllum* Bge. In addition, fruits of this plant contain vitamin P, hesperidin, and lipochromes (carotin, lutein, neoxsatin, violaxanthin) [4].

The aim of this work comprises the investigation of amino- and fatty acid composition of roots of Haloxylon species.

α -Amino acids are the structural units of protein molecules. Totally, there are about 300 amino acids, however, the proteins comprise only 20 of them, named the albuminous or proteinogenic, amino acids. Proteinogenic amino acids are the α -amino acids with a common structural feature: the presence of carboxylic and amino groups. On the biological value amino acids are divided into replaceable and irreplaceable amino acids. Irreplaceable amino acids are: valine, leucine, methionine, phenil alaline, threonine, triptophane, ly-