



КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ μ -НИТРИДОДИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЖЕЛЕЗА

Е. В. Кудрик, В. С. Осокин

Кудрик Е.В., д-р хим. наук, профессор; Осокин В.С., магистрант

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kudrik.evgen@yandex.ru

Ключевые слова:
окисление, катали-
тическое дефторирование,
фталоцианинат же-
леза, гомогенный и ге-
терогенный катализ,
пероксид водорода

Показано, что μ -нитридодимерный комплекс фталоцианината железа является эффективным катализатором реакций окисления фторароматических соединений пероксидом водорода, в том числе и таких трудноокисляемых как гексафторбензол и пентафторпиридин. При этом основным фторсодержащим продуктом реакции является фтороводород. Установлено что указанный катализатор, будучи нанесенным на носитель, проявляет высокую стабильность и может быть повторно использован после регенерации.

Введение

Каталитическое окисление галогенсодержащих ароматических соединений является весьма актуальной задачей ввиду нескольких причин:

1. Указанные соединения крайне медленно подвергаются биоразложению и являются токсичными для микроорганизмов, используемых в очистке сточных вод.

2. Используемые в промышленности галогенсодержащие соединения, например, трихлорфенол, в определенных условиях, например, в щелочной среде, способны превращаться в чрезвычайно токсичные диоксины.

3. В мире наблюдается быстрый рост использования фторароматических соединений. Так, если в 1994 году их производство составляло 10000 тонн в год, то к 2000 году оно выросло более чем в 3 раза (35000 тонн в год) [1].

Первая работа, в которой было показано, что фталоцианинаты железа (III) являются эффективными катализаторами окисления трихлорфенола, была опубликована в журнале Science в 1995 году [2]. С тех пор данное направление получило широкое развитие [3, 4]. Однако указанный подход оказался неэффективным в отношении фторароматических соединений ввиду существенно большей прочности связи C-F по сравнению с C-Cl, и лишь в 2014 году был получен первый патент по каталитическому дефторированию фторароматических соединений. В качестве катализаторов были предложены μ -нитридодимерные комплексы железа с тетрапиррольными макрогетероциклами [5]. Позднее данная реакция была более детально исследована с точки зрения ее



механизма [6]. Следует отметить, что в работе [6] в качестве катализатора был использован синтетически труднодоступный и дорогостоящий окта(*трет*-бутил)-(III,IV) (FePctBu₄)₂N).

Фталоцианинат железа (III) (PcFe) выпускается в промышленных масштабах, имеет невысокую стоимость и, кроме того, характеризуется большей устойчивостью и простой очистки по сравнению с его *трет*-бутилпроизводным. Его μ -нитридодимерный комплекс может быть получен в одну стадию, например, по методу, описанному в работе [7].

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы явилось изучение каталитической активности μ -нитридодимерного комплекса фталоцианината железа ((FePc)₂N), а также создание на его основе активного и стабильного гетерогенного катализатора.

Основная часть

Все реактивы были получены от фирмы Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. (PcFe)₂N (рис. 1) получен и очищен по методу, описанному в литературе [7].

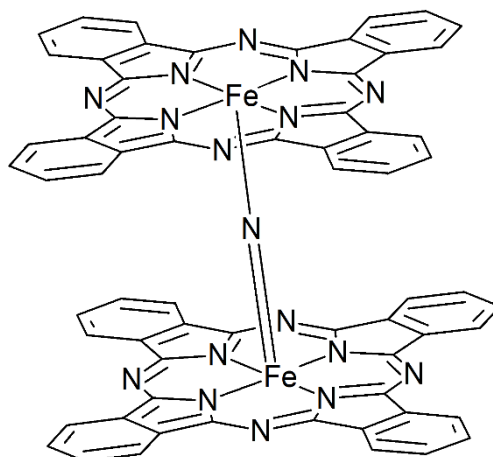


Рис. 1. Структурная формула (PcFe)₂N

¹⁹F ЯМР-спектры измерены на приборе Bruker AMD 200 (рабочая частота по ¹⁹F 235 МГц). Количественный анализ реакционных смесей осуществлялся следующим образом: в качестве внешнего стандарта использовался гексафторизопропанол (раствор в CD₃CN), (запаянный капилляр с $d = 3$ мм и $L_{\text{раствора}} = 54$ мм). Стандарт помещался в ампулу ЯМР, куда непосредственно перед измерением вносилась анализируемая реакционная масса. Во всех случаях высота слоя жидкости в ампуле составляла 54 мм. Система предварительно калибровалась с использованием в качестве стандартов KF для D₂O и гексафторбензола для CD₃CN. В обоих случаях интегральные интенсивности линейно зависят от концентрации органического и неорганического фтора. Для подтверждения достоверности полученных результатов концентрации фторид-иона были определены и спектрофотометрически, после разбавления реакционных масс деионизированной водой, по методу, описанному в [8]. Все каталитические эксперименты проводились при температуре 60 °С в стеклянных или тефлоновых реакторах.



Приготовление гетерогенного катализатора. В качестве инертного носителя был использован графит HSAG 300 с удельной поверхностью 300 м²/г (Lidl, Швейцария). В круглодонную колбу вносили носитель и расчетное количество катализатора (конечная концентрация 12 мкМ/г) и дихлорметана (200 мл на 2 г носителя). Полученную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 6 часов, растворитель отгоняли, а катализатор сушили под вакуумом при 60 °С. В случае его повторного использования катализатор отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили при 120 °С. Гетерогенный катализатор с использованием в качестве носителя SiO₂ был получен по методу, описанному в патенте [5].

На первом этапе работы нами была исследована каталитическая активность (PcFe)₂N в качестве гомогенного катализатора в реакции окисления фторанила. Реакцию проводили в среде CD₃CN в присутствии четырехкратного избытка пероксида водорода. На рис. 2 представлен ¹⁹F ЯМР-спектр фторанила. Как следует из представленных данных, в спектре обнаружен лишь один синглет при -145 м.д., соответствующий четырем эквивалентным атомам фтора субстрата.

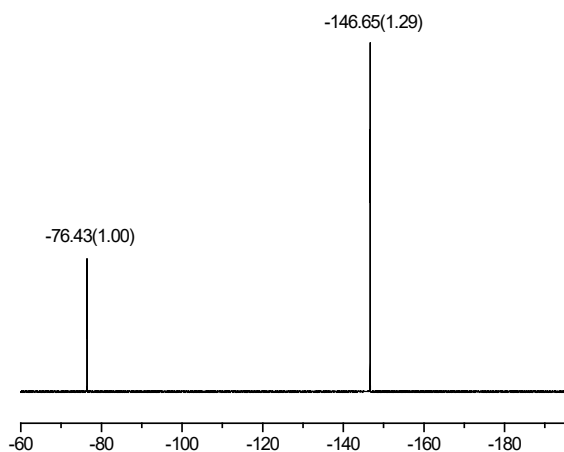


Рис. 2. ¹⁹F ЯМР-спектр фторанила. Экспериментальные условия: Фторанил – 0.1М в CD₃CN. Внешний стандарт гексафторизопропанол (-76.43 м.д.)

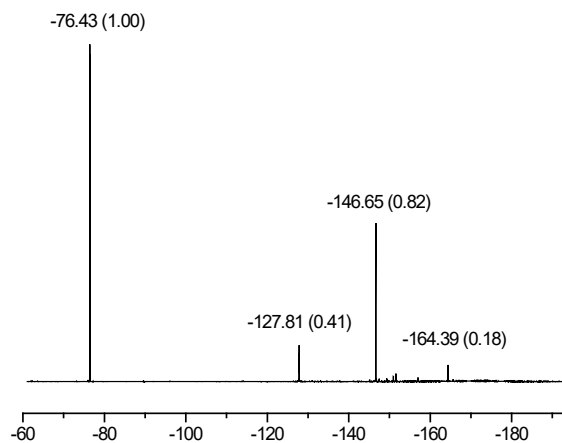


Рис. 3. ¹⁹F ЯМР-спектр реакционной массы. Экспериментальные условия: Фторанил (0.1М) в CD₃CN, 0.4 МН₂O₂, катализатор (2·10⁻⁴ М). Степень минерализации 54%, считая на прореагировавший субстрат. [F] = 0.038М

Реакция окисления была инициирована добавлением четырехкратного избытка пероксида водорода (30%-ный раствор в воде) и катализатора. На рис. 3 представлен ¹⁹F ЯМР-спектр реакционной массы. Количественный анализ спектра показал, что степень конверсии субстрата составила 70%, при этом концентрация неорганического фтора оказалась равной 0.034 М.

Несмотря на то, что указанный катализатор оказался эффективным для гомогенного окисления фторанила, с практической точки зрения подобного рода процесс представляется малоперспективным по двум причинам. В первую очередь, катализатор не может быть регенерирован и использован повторно, а во-вторых, в условиях проведения процесса наблюдается побочное окисление растворителя [9]. В связи с вышеизложенным нами была изучена каталитическая активность (PcFe)₂N, нанесенного на диоксид кремния, который играл роль как катализатора, так и ловушки фтороводорода, дабы



исключить его переход в газовую фазу, что затруднило бы проведение количественного анализа. Реакции проводили в дейтерированной воде.

На рис. 4 приведены ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы до и после реакции окисления пентафторфенола.

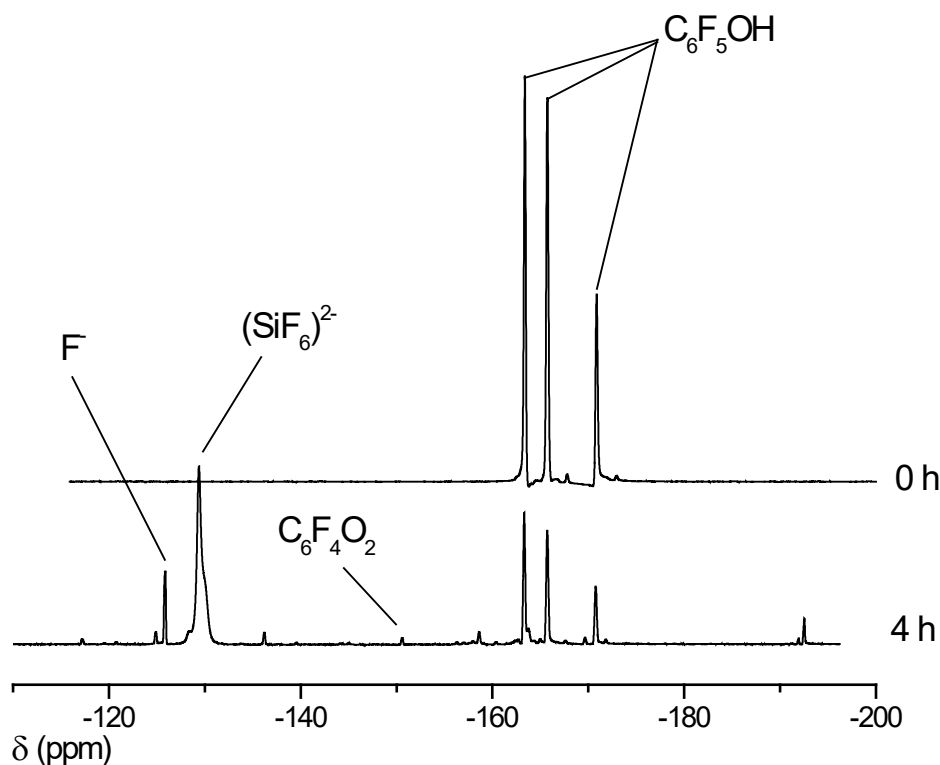


Рис. 4. ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы до и после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: гетерогенный катализатор (10 $\mu\text{M}/\text{г}$, SiO_2) – 36 мг, D_2O 2 мл, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ 0.2M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, 60 $^\circ\text{C}$. Конверсия 87%. Минерализация 93% в расчете на прореагировавший субстрат (F^- и SiF_6^{2-})

Гексафторбензол является одним из наиболее трудноокисляемых соединений в органической химии. Кроме того, зачастую фторорганические соединения содержатся в малых концентрациях в сточных водах, поэтому нами была изучена применимость $(\text{PcFe})_2\text{N}$ в качестве катализатора его окисления в водном растворе при малой концентрации субстрата. На рис. 5 представлен ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы, полученной после окисления гексафторбензола.

Известно, что одной из трудноразрешимых проблем, с которой сталкиваются исследователи, работающие в области металлокомплексного катализа, является тот факт, что многие субстраты, а также продукты реакции, склонны к координации по активным центрам катализатора. При этом они могут играть роль каталитических ядов, блокируя реакционный центр катализатора. В нашем случае $(\text{PcFe})_2\text{N}$ содержит два катиона железа в низкоспиновом состоянии с формальной степенью окисления +3.5 и координационным числом 5, и, следовательно, его реакционные центры не могут быть дезактивированы ни субстратом, ни продуктами реакции. Указанное предположение было подтверждено экспериментально при использовании в качестве субстрата пентафторпиридина (рис. 6). Кроме того, в качестве сокатализатора была использована серная кислота, так как ранее было показано, что ее добавки увеличивают каталитическую активность и стабильность подобного рода катализаторов [10].

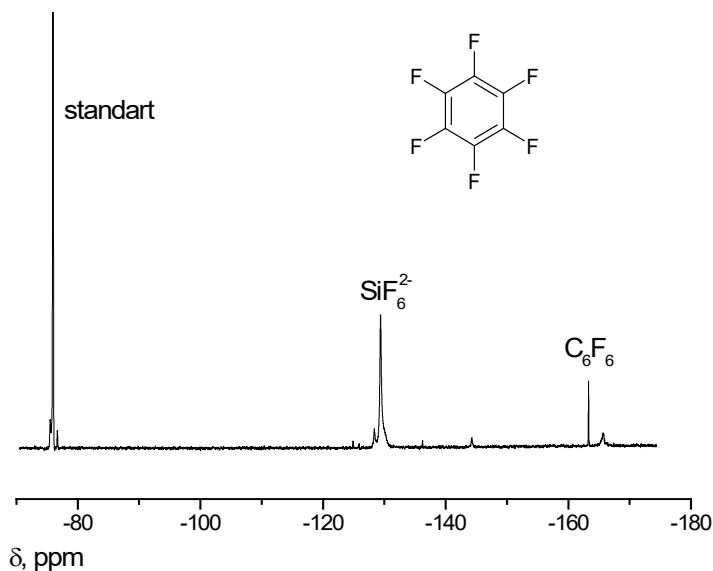


Рис. 5. ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: $[\text{C}_6\text{F}_6] = 0.009\text{M}$ (2 мл насыщенного раствора в D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, катализатор ($10 \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 мг, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, 60°C , 14 ч. Конверсия 94%, минерализация 82%

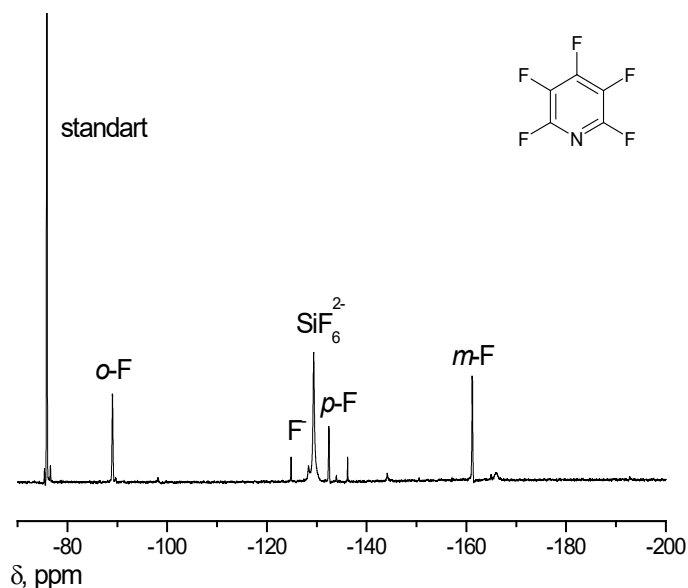


Рис. 6. ^{19}F ЯМР-спектр реакционной массы после проведения реакции окисления. Экспериментальные условия: $[\text{C}_5\text{F}_5\text{N}] = 0.05\text{M}$ (2 мл насыщенного раствора в D_2O). $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$, катализатор ($10 \mu\text{M/g}$, SiO_2) 30 мг, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4\text{M}$, 60°C , 14 ч. Конверсия 46%, [неорганический F] = 0.055M

Таким образом, показано, что синтетически доступный и недорогой катализатор $(\text{PcFe})_2\text{N}$ является эффективным и в окислении таких трудноокисляемых субстратов, как гексафторбензол, и даже еще более инертного с этой точки зрения пентафторпиридина.

Однако с практической точки зрения использование катализатора, нанесенного на оксид кремния, представляется нецелесообразным. Известно, что диоксид кремния реагирует с образовавшимся фтороводородом, что исключает возможность его повторного использования. Поэтому нами был приготовлен гетерогенный катализатор, в котором роль носителя играл графит. Показано, что указанный катализатор выдерживает минимум три цикла и может быть легко регенерирован (рис. 7, табл. 1), что подтверждено экспериментально на примере окисления пентафторфенола. Разумеется, при регенерации



столь малых количеств катализатора неизбежны механические потери, поэтому в табл. 1 нами приведены и массы катализатора, использованные для эксперимента. Реакцию проводили в герметичном тefлоновом реакторе объемом 5 мл.

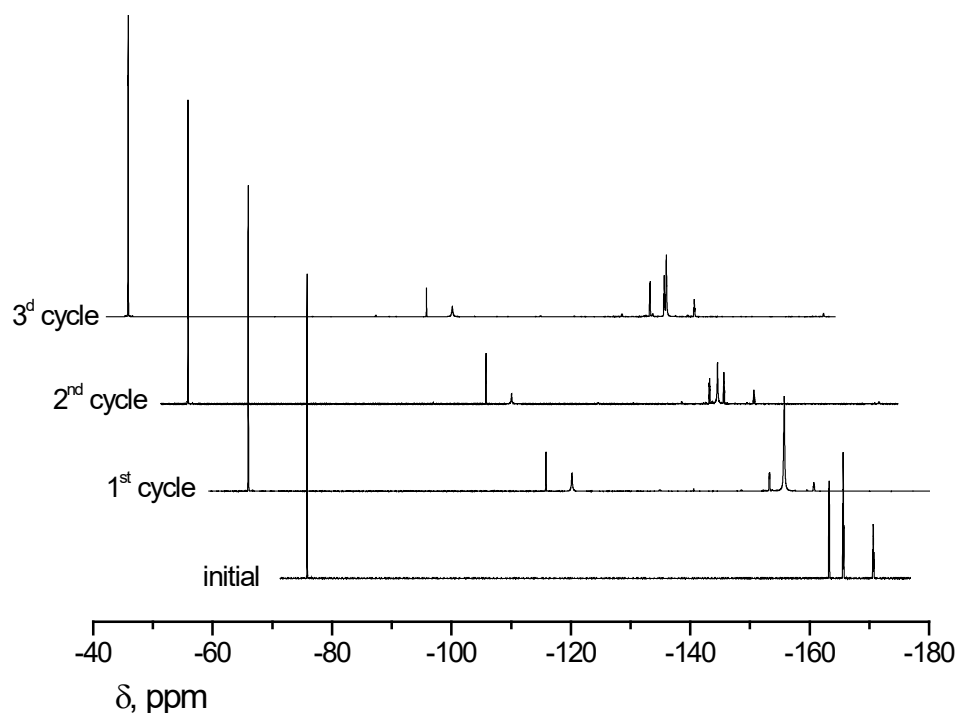


Рис. 7. ^{19}F ЯМР-спектры реакционной массы после проведения реакции окисления и повторного использования катализатора. Экспериментальные условия: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}]$ 0.1M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0.1 M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8\text{M}$, [Катализатор 12 $\mu\text{M}/\text{г}$] = 20 мг, D_2O 1 мл, 60 °C, 14 ч

Таблица 1. Результаты эксперимента по повторному использованию катализатора

	Конверсия, %	Концентрация, моль/л			Масса катализатора, мг
		F ⁻	Дифтормалеиновая кислота	HF	
Цикл 1	84	0,034	0,032	0,405	20
Цикл 2	76	0,021	0,027	0,248	14
Цикл 3	68	0,017	0,024	0,170	11

Выводы и рекомендации

Показано, что синтетически легко доступный и недорогой $(\text{PcFe})_2\text{N}$ является эффективным катализатором в реакциях окисления фторароматических соединений, в том числе и таких трудноокисляемых, как гексафторбензол и пентафторпиридин. При этом в качестве основного продукта реакции образуются неорганические соединения фтора. Впервые разработан катализатор, обладающий наряду с высокой каталитической активностью и хорошей стабильностью, который можно использовать повторно. Дальнейшим развитием работы могло бы явиться исследование других галогенсодержащих соединений в указанной реакции, например, широко используемых хлорированных углеводородов алифатического и ароматического ряда.



Литература

1. **Baumgartner R., McNeill K.** Hydrodefluorination and Hydrogenation of Fluorobenzene under Mild Aqueous Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. N 18. P. 10199-10205. DOI: 10.1021/es302188f
2. **Sorokin A.B., Meunier B., Séris J.-L.** Efficient Oxidative Dechlorination and Aromatic Ring Cleavage of Chlorinated Phenols Catalyzed by Iron Sulphthalocyanine. *Science.* 1995. V. 268. P. 1163-1166.
3. **Meunier B., Sorokin A.** Oxidation of Pollutants Catalyzed by Metallophthalocyanines. *Accounts of Chemical Research.* 1997. V. 30. N 11. P. 470-476. DOI: 10.1021/ar960275c
4. **Sorokin A.B.** Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 10. P. 8152-8191. DOI: 10.1021/cr4000072
5. **Sorokin A.B., Kudrik E.V.** US Patent № US8884093 B2. 2014.
6. **Colomban C., Kudrik E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B.** Catalytic Defluorination of Perfluorinated Aromatics under Oxidative Conditions Using N-Bridged Diiron Phthalocyanine. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 32. P. 11321-11330. DOI: 10.1021/ja505437h
7. **Goedkent V.L., Ercolani C.** Nitrido-bridged iron phthalocyanine dimers: synthesis and characterization. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. P. 378-379. DOI: 10.1039/c39840000378
8. **Bellack E., Schouboe P.J.** Rapid determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonate-Zirconium lake. *Anal. Chem.* 1958. V. 30. N 12. P. 2032-2034.
9. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Bouchu D.** Bio-inspired oxidation of methane in water catalyzed by N-bridged diiron phthalocyanine complex. *Chem. Commun.* 2008. Iss. 22. P. 2562-2564. DOI: 10.1039/B804405H
10. **Sorokin A.B., Kudrik E.V., Alvarez L.X., Afanasiev P., Millet J.M.M., Bouchu D.** Oxidation of methane and ethylene in water at ambient conditions. *Catal. Today.* 2010. V. 157. N 1-4. P. 149-154. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.007

Поступила в редакцию 30.04.2021

Принята к опубликованию 19.05.2021