

УДК 542.943-92: 546.882

## ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ НИОБИЯ (V) В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Э.В. Рахманов, А.Л. Максимов, А.В. Тараканова, Фам Винь Тхай, А.В. Анисимов

(кафедра химии нефти и органического катализа;  
e-mail: erakhmanov@petrol.chem.msu.ru)

Для установления строения пероксокомплексов ниобия был использован метод масс-спектрометрии в варианте ESI-MS. Установлено образование моно- и дипероксокомплексов, содержащих основания Шиффа и 8-гидроксихинолин в качестве лигандов, и трипероксокомплексов, в которых в качестве лигандов использовались пиридин и 1,10-фенантролин. Пероксокомплексы ниобия, содержащие в качестве лигандов основания Шиффа, показали высокую активность в реакции окисления метилфенилсульфида.

**Ключевые слова:** ниобиевые пероксокомплексы, окисление, масс-спектрометрия.

Для окисления органических соединений серы пероксидом водорода в качестве катализаторов получили распространение пероксокомплексы переходных металлов, используемые в технологической двухфазной системе и обеспечивающие высокие выходы и селективность продуктов реакции [1–3]. Преимуществом этой системы является возможность использования низкопроцентных растворов пероксида водорода, простота отделения продуктов окисления от окислительной системы и возможность многократного использования соединения металла без его регенерации. Такая технология с успехом может быть применена при окислительном обессеривании углеводородного сырья с целью очистки его от сернистых соединений. Однако большинство методов пероксидного окисления сульфидов сопровождается образованием отходов, неблагоприятно воздействующих на окружающую среду. Поэтому поиск новых окислительных систем с использованием низкопроцентных растворов пероксида водорода, способных к эффективному окислению сероорганических соединений в присутствии соединений переходных металлов, остается актуальной задачей.

### Экспериментальная часть

Метилфенилсульфид, салициловый альдегид, пиридин, 1,10-фенантролин, 8-гидроксихинолин, 1,2-этилендиамин, 1,4-бутилендиамин, 1,2-фенилендиамин, пентахлорид ниобия, гидроксид натрия и 37%-й водный раствор пероксида водорода получали из коммерчес-

кого источника. Получение оснований Шиффа и пероксокомплексов проводили по методикам [4].

Спектры ESI-MS зарегистрированы на приборе “Agilent LC/MS 1100 SL” (США) при ионизации пробы электрораспылением (ESI) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Пробы готовили в хлороформе или воде (“LS MS Grade Aldrich”), концентрация 1 мг/мл. Условия анализа: поток 0,05 мл/мин, давление на нибулайзере 3,45 бар, температура 150°C, скорость потока осушающего газа 12 л/мин, напряжение 4500 В, целевая масса от 300 до 1000 *m/z*.

Состав продуктов реакции определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Цвет 500” с плазменно-ионизационным детектором при программировании температуры от 180 до 230°C. Колонка – стеклянный капилляр (*l* = 25 м, *d* = 0,0025 м), жидкая фаза – SE-30 (5%), газ-носитель – азот.

### Окисление метилфенилсульфида в присутствии пероксокомплексов ниобия

Во всех случаях реакцию окисления проводили в течение 8 ч в интервале температур 20–70°C, используя 5 ммоль метилфенилсульфида, растворенного в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CCl}_4$ , а также 0,01 ммоль пероксокомплекса ниобия и 0,5 моль 37%-го раствора пероксида водорода [4]. Во время реакции периодически отбирали пробы и обрабатывали их трифенилфосфином для удаления непрорегировавшего пероксида водорода.

### Результаты и их обсуждение

Для получения пероксокомплексов ниобия в качестве лигандов мы взяли следующие соединения: пиридин, 1,10-фенантролин, 8-гидроксихинолин и основания Шиффа, полученные из салицилового альдегида (Sal) и 1,2-этилендиамина, 1,4-бутилендиамина и 1,2-фенилендиамина.

Все пероксокомплексы ниобия получали по описанной ранее методике [4] взаимодействием предварительно выделенного пентаоксида ниобия, полученного из пентахлорида ниобия и гидроксида натрия, с 37%-м водным раствором пероксида водорода и лиганда при 0°C. Для установления строения пероксокомплексов ниобия использовали методы ЯМР-, УФ-, ИК- и масс-спектрометрии. Плохая растворимость пероксокомплексов в органических растворителях создавала значительные трудности при исследовании их методом ЯМР, поэтому основные данные по их строению были получены с помощью метода ESI-MS, позволяющего исследовать их в водных растворах. Масс-спектральные данные для всех исследуемых пероксокомплексов ниобия свидетельствуют о том, что при взаимодействии пероксида водорода с пентаоксидом ниобия в щелочной среде в присутствии органических лигандов образуются анионные пероксокомплексы различного строения.

На рис. 1, 2 представлены масс-спектры пероксокомплексов ниобия, для получения которых в качестве лигандов были использованы пиридин и

1,10-фенантролин. На схемах 1–6 представлено строение пероксокомплексов ниобия (V) по данным масс-спектрометрии ESI-MS.

В случае лигандов, не способных к ковалентному связыванию с центральным атомом ниобия (пиридин, 1,10-фенантролин), происходит образование трипероксокомплексов; лиганды, содержащие гидроксильные группы, образуют моно- и дипероксокомплексы со связью Nb–OAr (8-гидроксихинолин, основания Шиффа). Комплексы регистрируются в положительных ионах в виде натриевых солей, а в отрицательных ионах – в виде анионов ниобиевых пероксокислот, содержащих дополнительные лиганды. Состав пероксокомплексов согласуется с данными ИК-спектроскопии, так как интенсивные полосы в области 800 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии связи O–O, а в области 500 см<sup>-1</sup> – о наличии связи Nb–O [4].

### Окисление метилфенилсульфида в присутствии пероксокомплексов ниобия

В качестве модельной реакции для изучения каталитической активности полученных ниобиевых пероксокомплексов мы взяли окисление метилфенилсульфида и бензотиофена, содержащихся в средних нефтяных фракциях. Следует отметить, что очистка от сернистых соединений дизельных топлив представляет значительные трудности при использовании гидроочистки, поскольку бензотиофены и дибензотиофены не разрушаются в этом процессе.

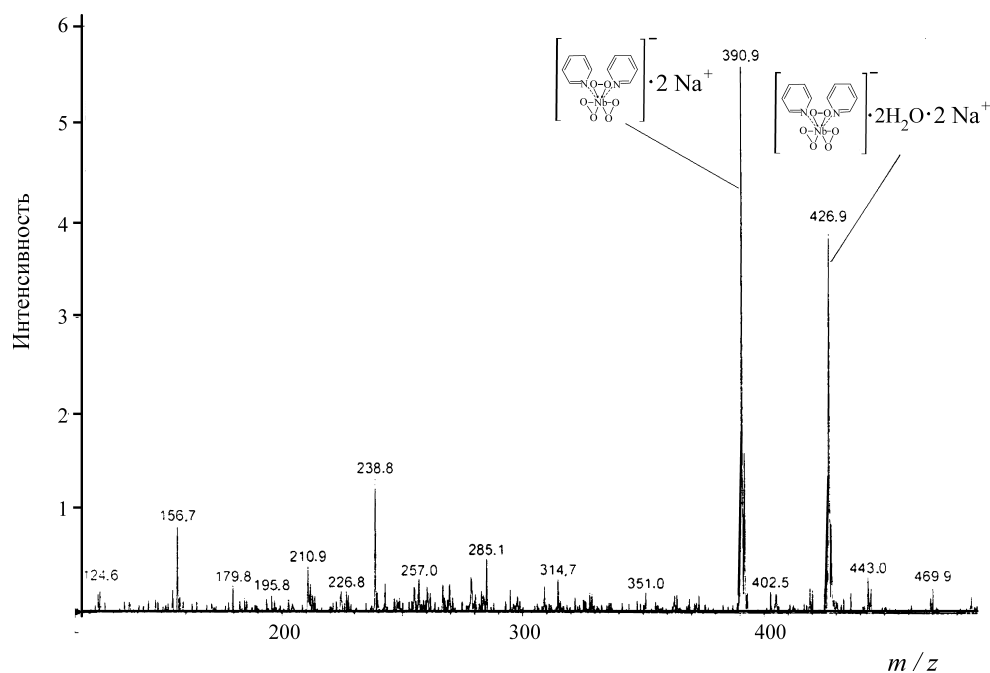


Рис. 1. Масс-спектр пероксокомплекса ниобия, лиганд – пиридин

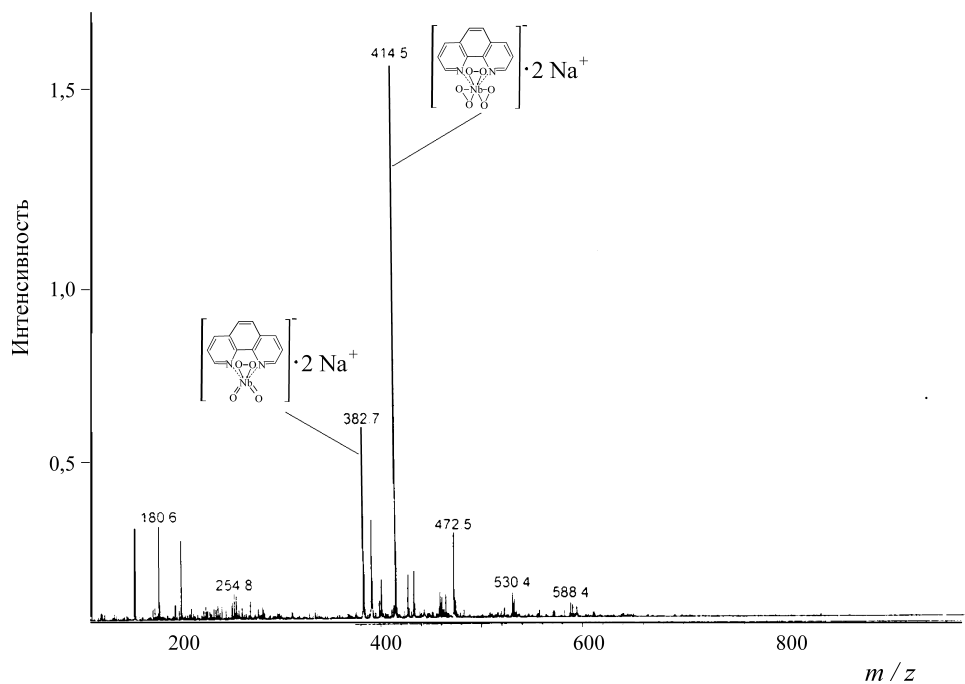
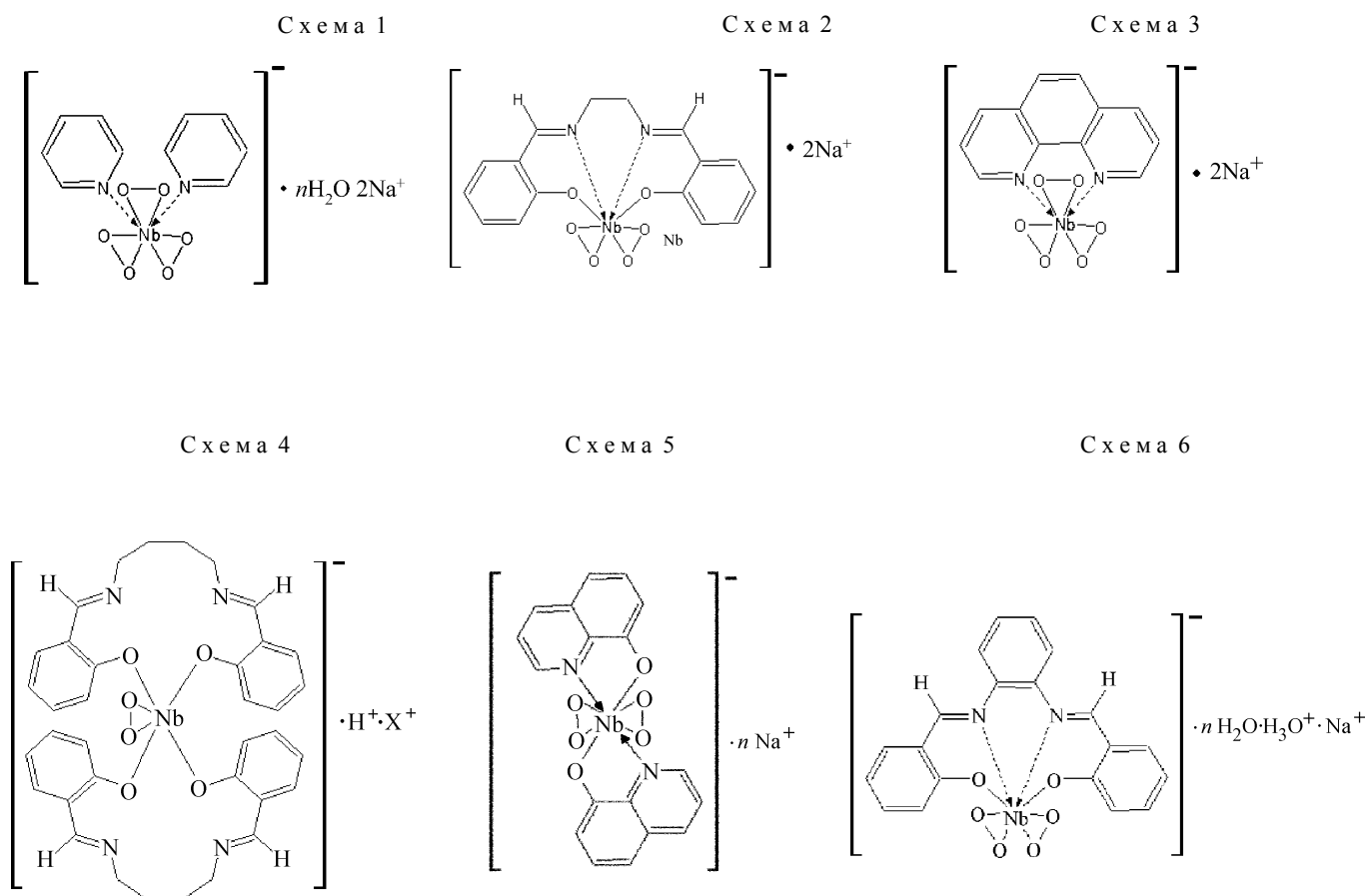


Рис. 2. Масс-спектр пероксокомплекса ниобия, лиганд – 1,10-фенантролин



Лиганд – Sal + 1,2-бутилендиамин  
 $m/z = 716,4$  (X=H),  $m/z = 737,3$  (X=Na)

Лиганд – 8-гидроксикинолин  
 $m/z = 490,7$  ( $n=2$ )  
 отрицательные ионы –  $m/z = 445,0$  ( $n=0$ )

Лиганд – Sal + 2-фенилендиамин  
 $m/z = 512$  ( $n=1$ ),  $m/z = 549$  ( $n=3$ )

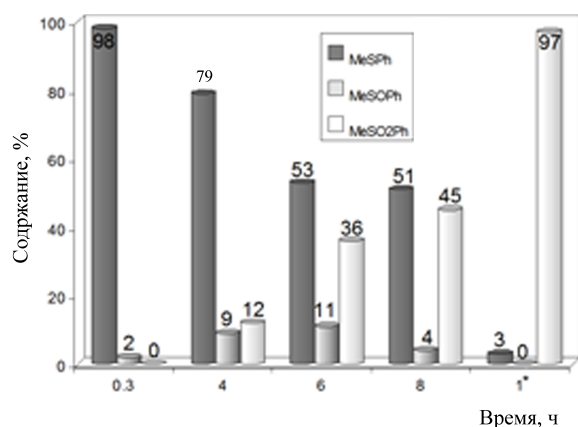


Рис. 3. Окисление метилфенилсульфида пероксокомплексом ниобия с основанием Шиффа из салицилового альдегида и 1,2-этилендиамин (соотношение  $\text{CH}_3\text{SPh} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 7$ , комплекс :  $\text{CH}_3\text{SPh} = 1 : 500$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ );  $\text{CCl}_4$ ,  $70^\circ\text{C}$

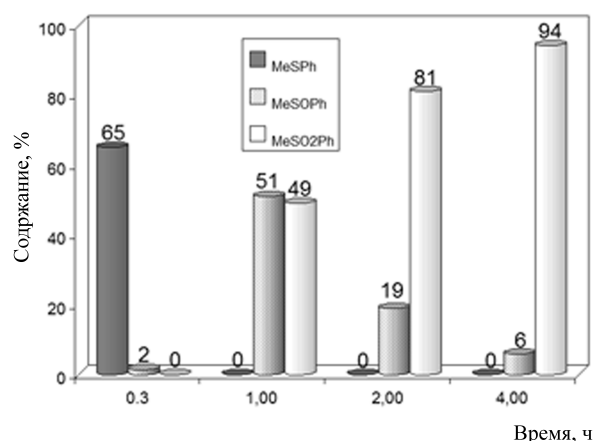


Рис. 4. Окисление метилфенилсульфида пероксокомплексом ниобия с основанием Шиффа из салицилового альдегида и 1,4-бутилендиамин (соотношение  $\text{CH}_3\text{SPh} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 7$ , комплекс :  $\text{CH}_3\text{SPh} = 1 : 500$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ )

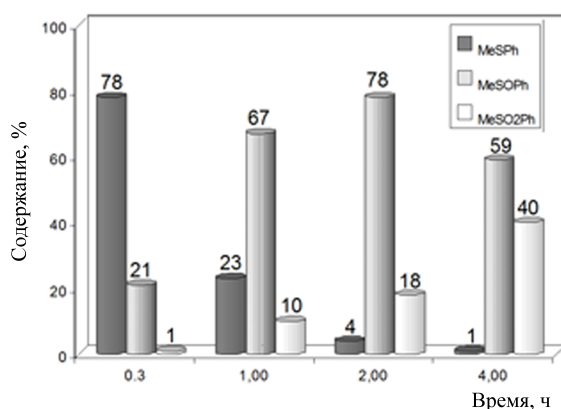


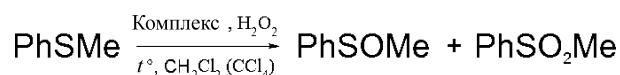
Рис. 5. Окисление метилфенилсульфида пероксокомплексом ниобия с основанием Шиффа из салицилового альдегида и *o*-фенилендиамин (соотношение  $\text{CH}_3\text{SPh} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 7$ , комплекс :  $\text{CH}_3\text{SPh} = 1 : 500$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ )

Реакции проводили в интервале  $20\text{--}70^\circ\text{C}$ , при продолжительности опытов до 8 ч (рис. 3–5), во всех опытах пероксокомплексы использовались *in situ* без предварительного выделения. Скорость окисления метилфенилсульфида при  $20^\circ\text{C}$  была незначительной и степень его превращения даже при продолжительности опыта 10–12 ч не превышала 5–7%. Практически во всех случаях по данным газо-жидкостной хрома-

тографии при окислении метилфенилсульфида образуется смесь соответствующих сульфоксида и сульфона (схема 7).

Наибольшее содержание метилфенилсульфона (97%) в продуктах реакции удается получить при проведении реакции в присутствии комплекса с основанием Шиффа из салицилового альдегида и 1,2-этилендиамин при  $70^\circ\text{C}$  (см. рис. 3).

#### Схема 7



При продолжительности опыта 4 ч и температуре 40°C метилфенилсульфон становится практически единственным продуктом реакции и его содержание в реакционной смеси достигает 94% при использовании пероксокомплекса ниобия с лигандом – основанием Шиффа, полученным из салицилового альдегида и 1,4-бутилендиамина (см. рис. 4).

При окислении пероксокомплексом ниобия с основанием Шиффа (Sal+o-фенилендиамин) за 2 ч при 40°C содержание метилфенилсульфоксида в продук-

тах реакции достигает 78% (рис. 5). Бензотиофен в этих условиях окисляется значительно медленнее, чем метилфенилсульфид, образуя соответствующий сульфен, а дибензотиофен вообще не окисляется в присутствии этих пероксокомплексов.

Таким образом, исследованные пероксокомплексы проявляют каталитическую активность в реакции окисления метилфенилсульфида, причем процесс удается остановить на стадии образования соответствующего сульфоксида.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collins F.M., Lucy A.R., Sharp C. // J. Mol. Catal. A 1997. **117**. P. 397.
2. Anisimov A. V., Fedorova E. V., Lesnugin A. Z. et al. // Catal. Today. 2003. **78**. P. 319.
3. Mondal S., Hangan-Balkir Y., Alexandrova L., Link D., Howard B., Zandhuis P., Cugini A., Horwitz C.P., Collins T.J. // Catal. Today. 2006. **116**. P. 554.
4. Фам Винь Тхай, Тараканова А.В., Костюченко О.В., Тарасевич Б.Н., Куликов Н.С., Анисимов А.В. // Хим. техн. 2007. № 12. С. 537.

Поступила в редакцию 20.01.10

## NIOBIUM (V) PEROXOCOMPLEXES AS CATALYST OF OXIDATION OF METHYLPHENYLSULPHIDE BY HYDROPEROXIDE

E.V. Rakhmanov, A.L. Maximov, A.V. Tarakanova, Fam Vin' Tkhay, A.V. Anisimov

(Division of Petroleum and Organic Catalysis)

The Electrospray Ionization – Mass Spectrometry (ESI-MS) method has been used for determination of the niobium peroxocomplexes structure. The formation of mono- and bisperoxocomplexes has been established. These complexes contain Schiff bases and 8-quinolinol as ligands. Trisperoxocomplexes are formed when pyridine and 1,10-phenanthroline are used. Peroxocomplexes with Schiff basics as ligands has shown a high activity as catalysts in the methylphenylsulphide oxidation.

**Key words:** niobium peroxocomplexes, oxidation, mass spectrometry.

**Сведения об авторах:** Рахманов Эдуард Васильевич – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук (erakhmanov@petrol.chem.msu.ru); Максимов Антон Львович – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук; Тараканова Алла Васильевна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Фам Винь Тхай – аспирант (Социалистическая Республика Вьетнам), Анисимов Александр Владимирович – профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук.