

УДК 541.124.2:(542/943+546,215)

## КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОИМИТАЦИОННОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Т.М. Нагиев, М.Т. Аббасова

*(Институт теоретических проблем химической технологии им. М.Ф. Нагиева, г. Баку)*

Кинетические закономерности газофазного биомиметического гидроксирования метана были смоделированы с помощью кинетического уравнения Михаэлиса–Ментена. В рамках теории цепей перераспределения связей предложен механизм гидроксирования метана, согласно которому каталитическое превращение осуществляется путем согласованного взаимодействия кислотных и окислительно-восстановительных групп с реагентами. Установлено, что каталазная и монооксигенная реакции находятся в состоянии химического сопряжения и с помощью уравнения детерминанты этому явлению дана количественная оценка.

В решение фундаментальной задачи катализа, связанной с определением строения активных центров и структуры активированного комплекса каталитического акта, существенный вклад вносит имитационный катализ [1] – имитационное моделирование по основным (но не полным) характеристикам. Отметим, что описание функционирования ферментов в процессе имитационного катализа является неполным, что делает имитационную модель принципиально отличной от полной в традиционном понимании.

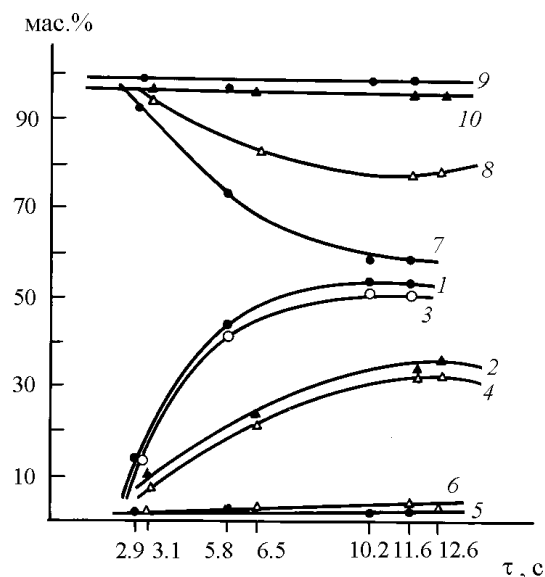
Из синтезированных нами железопропорфириновых мимиков наибольшую каталитическую активность в гидроксировании метана проявил биоимитатор  $PPFe^{+3}OH/AlSiMg$ . При оптимальных условиях гидроксимирующая активность биоимитатора наилучшим образом проявляется в первые 30 мин его функционирования (выход метанола составляет выше 60 мас.%, селективность – 97 мас.%). Затем в течение ~5 ч происходит его полная дезактивация.

Экспериментальное исследование газофазного гидроксирования метана пероксидом водорода проводили в проточном кварцевом реакторе, конструкция которого обеспечивала ввод  $H_2O_2$  в реакционную зону в неразложившемся виде [2].

Высокая монооксигенная активность наблюдалась в течение первых 30 мин работы биоимитатора, поэтому кинетические закономерности гидроксирования метана исследовали в этом временном интервале. Кроме того, для каждого опыта синтезировали идентичную свежую порцию биоимитатора.

Кинетические кривые, отражающие влияние времени контакта на гидроксирование метана пероксидом

водорода, приведены на рис. 1, из которого следует, что при малых временах контакта (< 2.9 с) монооксигенная активность имитатора остается невысокой, а каталазная проявляется в полной мере (выход молекулярного кислорода составляет > 90%). Как показано на рис. 1, с увеличением времени  $\tau$  выход метанола и соответственно конверсия метана повышаются и, начиная с  $\tau = 10$  с, стабилизируются на уровне 49–50 мас.% (селективность ~ 96 мас.%).



Зависимость выходов продуктов реакции гидроксирования метана от времени контакта:  $\blacktriangle$  – 150°,  $\bullet$  – 180°: 1, 2 – конверсия  $CH_4$ , 3, 4 – выход  $CH_3OH$ , 5, 6 – выход  $CH_2O$  и  $HCOOH$ , 7, 8 – выход  $O_2$ , 9, 10 – селективность (20 мас.% конц.  $H_2O_2$ ,  $CH_4 : H_2O_2 = 1:1.8$  (моль))

В качестве побочных продуктов образуются в значительном количестве формальдегид и муравьиная кислота (суммарное содержание 2.7 мас.%).

Кривая накопления  $O_2$  показывает, что для практически полного каталитического распада  $H_2O_2$  достаточно иметь малые времена контакта, при которых скорость окисления метана незначительна. По мере снижения выхода  $O_2$  возрастает выход метанола и, начиная с  $\tau = 10.2$  с, кривые накопления  $O_2$  и  $CH_3OH$  стабилизируются. Подобная стабилизация и синхронизация выходов продуктов каталазной и монооксидазной реакций является результатом их химического сопряжения. Область стабилизации выходов  $O_2$  и  $CH_3OH$  связана с полным расходом пероксида водорода.

Наблюдаемые кинетические закономерности позволяют перейти к рассмотрению механизма гидроксилирования с позиций современных представлений о механизме ферментативного катализа.

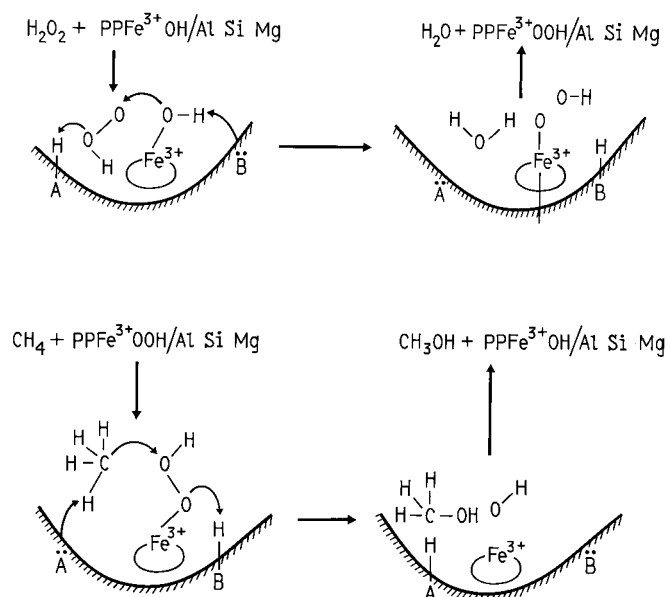
Как известно, в ферментативном катализе кислотные группы белковой части фермента участвуют в реакции вместе с его простетической группой. Используемый нами мимик имитирует монооксигеназную функцию геминсодержащего фермента цитохрома Р-450, а его неорганическая матрица (носитель) выполняет кислотно-основные каталитические функции белковой части цитохрома. Поэтому для построения механизма процесса, предварительно изучали кислотные и основные характеристики носителя и самого мимика  $PPFe^{+3}OH/AlSiMg$ . Эти характеристики исследовали методом программированной термодесорбции [3]. Кислотные центры определяли по термодесорбции  $NH_3$  с поверхности образцов, а основные – по термодесорбции  $CO_2$  (температура адсорбции  $25^\circ$ , скорость изменения температуры  $35$  град/мин в интервале  $25-600^\circ$  [4]).

Исследование кислотных центров алюмомагнийсиликатного носителя выявило наличие «слабых» (бренстедовских) и «умеренных» (льюисовских) центров с максимумами термодесорбционных пиков при  $t_{\text{макс}} = 200^\circ$  и  $t_{\text{макс}} = 400^\circ$  соответственно. У мимика  $PPFe^{+3}OH/AlSiMg$ , синтезированного на основе этого носителя, наблюдаются только «слабые» центры при  $t_{\text{макс}} = 250^\circ$ . Отсутствие у мимика «умеренных» кислотных центров показывает, что адсорбция гематина идет именно в этих центрах, и в механизме гидроксилирования участвуют «слабые» кислотные центры носителя.

Основные центры неорганической матрицы (носителя) проявляются с термодесорбционными максимумами при  $t_{\text{макс}} = 125^\circ$  и  $t_{\text{макс}} = 240^\circ$  («слабые» кислотные

центры). Помимо указанных «слабых» центров носителя у мимика наблюдается появление «сильного» основного центра с  $t_{\text{макс}} = 415^\circ$ . Полученные результаты позволяют предположить, что основные центры адсорбированного гематина могут внести свой вклад в упрочение связи гематина с поверхностью, вероятно, по механизму многоцентровой адсорбции.

Экспериментальные данные о кислотно-основных центрах мимика и представления о механизме биомиметического гидроксилирования пропилена пероксидом водорода [5, 6] послужили обоснованием для выдвижения вероятного механизма гидроксилирования метана пероксидом водорода.



На вышеприведенной схеме АН и В – соответственно кислотный и основной центры, стрелки показывают направление движения электрона.

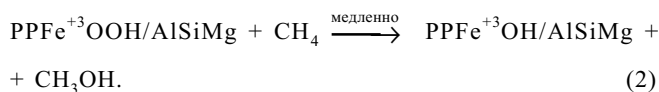
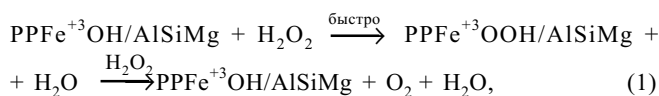
Согласно представленному многоцентровому механизму,  $H_2O_2$ , гетеролитически реагируя с  $Fe^{+3}OH$ , при синхронном участии кислотно-основных центров носителя образует интермедиат  $PPFe^{+3}OOH/AlSiMg$ . Этот интермедиат при взаимодействии с метаном образует стабильный продукт каталитического цикла – метанол.

Таким образом, на первой стадии каталазной реакции происходит перенос гидроксильного протона  $Fe^{+3}OH$ -группы на льюисовский основной центр, что сопровождается разрывом O-H-связи, передачей электрона атому кислорода и т.д. На второй стадии гидроксилирования метана протон бренстедовского кислотного центра матрикса переносится на кислород группы -OOH лиганда, что сопровождается разрывом O-OH-связи и присоединением OH-остатка к атому углерода,

от которого в свою очередь при участии льюисовского основного центра матрикса отрывается протон. Вся последовательность переноса электрона и протона в системе перераспределения связей осуществляется практически одновременно и без больших энергетических затрат.

Таким образом, раскрывается реакционный механизм монооксигенирования (гидроксилирования), заключающийся в том, что атом кислорода пероксида водорода передается молекуле  $\text{CH}_4$  путем присоединения к нему  $\text{OH}$ -группы, одновременно с этим от него на матрикс переносится протон. Известный оксиноидный механизм монооксигенирования не выполняется.

Реакционная система  $\text{PPFe}^{+3}\text{OH}/\text{AlSiMg} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$  является двухсубстратной, и в ней протекают две реакции:



К трактовке механизма окисления следует подойти еще с позиции теории сопряженных реакций. С этой целью выведено брутто-уравнение вторичной реакции образования метанола путем сложения элементарной стадии формирования интермедиата  $\text{PPFe}^{+3}\text{OOH}/\text{AlSiMg}$  (1) с элементарной реакцией (2)

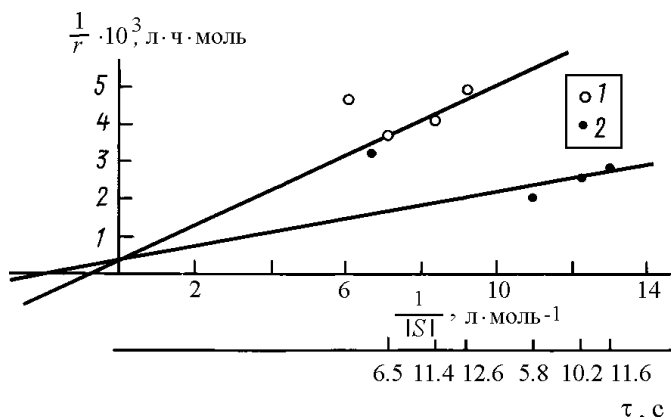
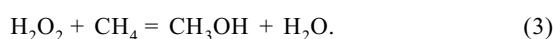


Рис. 2. График Лайнувера-Берка для биомиметического гидроксилирования метана пероксидом водорода

Поскольку брутто-реакции (1) и (3) протекают через общий интермедиат  $\text{PPFe}^{+3}\text{OOH}/\text{AlSiMg}$ , то последний, несомненно, является переносчиком индуцирующего действия первичной (катализной) реакции на вторичную (монооксидазную). С помощью уравнения детерминанты

$$D = v (f_{A1} / f_{Ac} + f_{A2} / f_{Ac})^{-1},$$

где  $f_{A1}$  и  $f_{A2}$  — количество актора (в нашем случае  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), затраченное на образование конечных продуктов в первичной (1) и вторичной (3) реакциях соответственно,  $f_{Ac}$  — расход акцептора (метана),  $v$  — стехиометрический коэффициент, который позволяет на количественной основе идентифицировать тип межреакционного взаимодействия (экспериментальное численное значение  $D = 0.48$ ). Из детерминанты следует, что реакции (1) и (3) являются действительно сопряженными, так как полученное значение на шкале детерминанты химической интерференции [2] находится в области химического сопряжения ( $D = 0-v$ , в нашем случае  $v = 1$ ).

Прежде чем перейти к кинетическому моделированию монооксидазной реакции, необходимо сделать следующее обоснованное допущение: стадия формирования комплекса  $\text{PPFe}^{+3}\text{OOH}/\text{AlSiMg}$  является быстрой, а стадия образования спирта — медленной, т.е. лимитирующей.

Такая постановка кинетической задачи позволила использовать уравнение Михаэлиса-Ментена в координатах Лайнувера-Берка для описания реакции гидроксилирования метана

$$1/r = 1/r_{\text{макс}} + K_M / r_{\text{макс}} (1/[S]), \quad (4)$$

где  $K_M$  — константа Михаэлиса,  $r$  — скорость превращения метана,  $r_{\text{макс}}$  — максимальная скорость реакции,  $[S]$  — текущая концентрация субстрата (метана).

На рис. 2 представлены зависимости  $1/r$  от  $1/[S]$ , из которых следует, что экспериментальные данные, взятые из графиков рис. 1 (за исключением двух точек, соответствующих временам контакта 2.9 и 3.1 с), удовлетворительно описываются уравнением (4). Большое отклонение двух точек от соответствующих прямых можно объяснить недостатками уравнения Лайнувера-Берка, использование которого в условиях малых превращений субстрата приводит к завышенным значениям  $r$ .

По данным рис. 2, для каждой температуры были определены значения константы Михаэлиса:

$$K_M = (K_2 + K_{-1}) / K_1,$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  – константы скорости образования и распада комплекса  $PPFe^{+3}OON/AlSiMg$ ,  $K_2$  – константа скорости образования метилового спирта.

Анализ выражения константы  $K_M$  показывает, что при выполнении условия  $K_2 > K_1$  величина  $1/K_M$  приравнивается отношению  $K_1/K_2$  и приобретает смысл эффективной константы скорости реакции. Определив по графику значения  $K_{эф} = 1/K_M$  для двух температур, с помощью уравнения Аррениуса рассчитали эффективную энергию активации реакции  $E_{эф}$  (таблица). Экспериментально найденное значение  $E_{эф}$  находится в пределах энергии активации ферментативных процессов ( $E_{эф} = 28–60$  кДж/моль).

Таким образом, проведенное с помощью уравнения Михаэлиса–Ментена адекватное эксперименту кинетическое моделирование реакции гидроксирования метана пероксидом водорода на мимике  $PPFe^{+3}OON/AlSiMg$  позволяет считать предложенный механизм монооксигенирования вполне вероятным.

**Кинетические параметры процесса гидроксирования метана пероксидом водорода ( $t = 180^\circ$ ,  $t = 10.2$  с, 20 мас.% конц.  $H_2O_2$ )**

$T$ , К	$K_M$ (эксп), моль/л	$K_M$ (расч), моль/л	$K_{эф}$ , моль/л	$E_{эф}$ , кДж/моль
423	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$0.08 \cdot 10^3$	49.2
453	$0.48 \cdot 10^{-2}$	$0.45 \cdot 10^{-2}$	$0.21 \cdot 10^3$	49.2

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* // ЖФХ. 1996. **70**. С. 967.
2. *Нагиев Т.М.* Химическое сопряжение. М., 1989. С. 216.
3. *Якерсон В.И., Розанов В.В.* Физическая химия. Кинетика. М., 1974. С. 114.
4. *Аббасова М.Т., Зильфугарова С.З., Шахтаминская А.Т., Мамедова З.М., Нагиев Т.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. **38**. С. 42.
5. *Нагиев Т.М., Нагиева З.М., Тагиева Ш.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1996. **31**. С. 356.
6. *Полторак О.М.* Катализ. М., 1987. С. 7.

Поступила в редакцию 16.09.96