

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ НИКЕЛЬПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Абдуллаева Г.Н.

*Абдуллаева Гюльнара Наиль кызы - доктор философии по химии, доцент,  
кафедра химии и технологии неорганических веществ, химический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика*

**Аннотация:** на основе порфиринового концентрата, выделенного из асфальтенов нефти путем селективной экстракции ацетоном или этиловым спиртом, синтезированы существующим способом никельпорфириновые комплексы нефти. Строение полученных комплексных соединений установлены изучением их электронных и ИК - спектров. Установлено, что полученные никельпорфириновые комплексы являются селективными катализаторами для гидрирования конденсированных ароматических углеводов.

**Ключевые слова:** никельпорфириновые комплексы, гидрирования, олигомеризация, катализ, переходные металлы.

УДК 665.644.26: 547. 979. 733

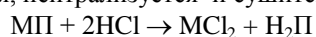
К числу наиболее важных достижений последних десятилетий в области химии и химической технологии следует отнести открытие металлокомплексного катализа. С развитием исследований в области гомогенных металлокомплексных катализаторов у химиков появились возможности целенаправленно в одну стадию конструировать простые и сложные органические и металлоорганические молекулы заданного строения, исходя из простейших непредельных соединений. Замечательными исследованиями оказались работы известного немецкого ученого Г. Вилке, которые ошеломили исследователей своей оригинальностью и позволили проводить в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью ранее трудноосуществимые синтезы циклических и ациклических соединений, получение которых другими методами весьма сложно [1].

Фундаментальные исследования в области металлокомплексного катализа легли в основу создания современных химических технологий стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов, гидроформилирования, окисления олефинов, асимметрического гидрирования, линейной и циклической олигомеризации олефинов, теломеризации и др.

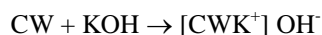
Последние десятилетия обращено внимание на создание эффективных металлокомплексных каталитических систем, способных имитировать свойства природных ферментов [2, 3]. Наиболее подходящими для этих целей оказались металлопорфириновые комплексы, которые способны катализировать реакции окисления, гидрирования, олигомеризации олефинов и др. [4].

Такие системы образуют комплексы с ионами переходных металлов, обладающие супрамолекулярными свойствами. Металлопорфириновые комплексы распознают субстраты, включая их в свою полость. Благодаря этому каталитические процессы протекают селективно в полости металлокомплексного катализатора. В связи с этим представляло несомненный научный интерес изучение каталитических свойств металлопорфириновых комплексов нефти, выделенных из асфальтенов. Нефтяные металлопорфириновые комплексы в отличие от их синтетических аналогов хорошо растворяются в органической среде. Кроме того металлопорфириновые комплексы нефти также дешевле обходятся по сравнению их с синтетическими аналогами.

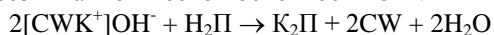
Однако, металлопорфириновый концентрат, выделенный из асфальтена экстракцией ацетоном, является смесью комплексов нефтяного порфирина с переходными металлами. Для получения одноименного по металлу порфиринового комплекса нефти смесь металлопорфиринов нефти обрабатывается соляной кислотой (20-30%). В результате этого из сложной смеси металлопорфиринового концентрата нефти получается порфириновый концентрат нефти, который отделяется от водного слоя, промывается, нейтрализуется и сушится над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



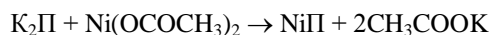
Для введения никелевого катиона в порфириновое кольцо порфириновый концентрат ( $\text{H}_2\text{П}$ ) нефти предварительно обрабатывается твердым едким калием в присутствии эквивалентного количества дибензо-18-краун-6 (CW).



В результате межфазного катализа два водородных атома азотов порфиринового кольца ( $\text{H}_2\text{П}$ ) замещаются калием благодаря чрезвычайно высокой основности  $\text{OH}^-$ :



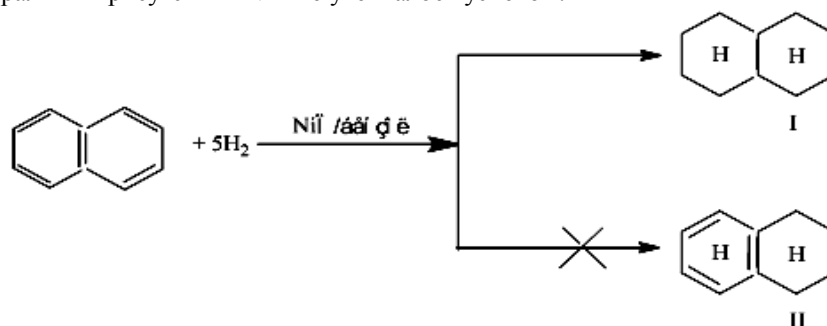
На следующей стадии при добавлении ацетата никеля получен никельпорфириновый комплекс по схеме:



ИК спектральные полосы поглощений синтезированного нами никельпорфиринового комплекса полностью совпадают с характерными ИКС полосами никельпорфирина (NiП), описанными в литературе [4]: 1046 см<sup>-1</sup>, 1608 см<sup>-1</sup>(СН); 1511-1597 см<sup>-1</sup> (пиррольное кольцо); 261 см<sup>-1</sup> 1357 см<sup>-1</sup> (-С-N); 1476 см<sup>-1</sup> (С=N).

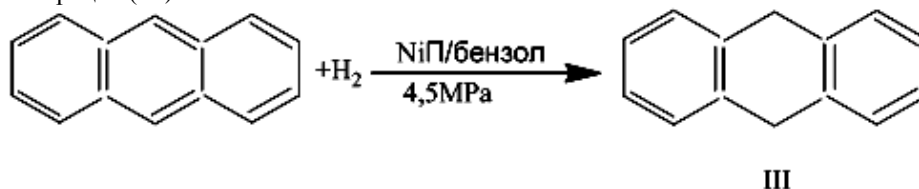
В электронном спектре полученного никельпорфиринового комплекса имеются характерные максимумы поглощения: 414 нм (полоса Сорре), 569 нм (α-полоса) и 541 нм (β-полоса).

Полученный никельпорфириновый комплекс хорошо растворяется в бензиновой и керосиновой фракциях нефти и катализирует реакции гидрирования непредельных и ароматических углеводородов в гомогенных условиях. Нами показано, что гидрирование нафталина в присутствии NiП приводит к образованию только окталина (I). Образование тетралина (II) в этих условиях не наблюдается. Попытка гидрировать тетралин в присутствии NiП не увенчалось успехом.



Гидрирование нафталина и антрацена проведено под давлением 2,5 мПа и температуре 250<sup>0</sup>С.

Замечательным является тот факт, что при гидрировании антрацена в присутствии NiП образуется только дигидроантрацен (III).



В реакционной смеси не обнаружены другие продукты гидрирования.

#### Экспериментальная часть

Анализ исходных веществ и продуктов реакций осуществляли методами газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором, металлической колонкой 2 МХ, заполненной ПЭГ при программировании температуры от 110-225<sup>0</sup>С.

Гидрирование нафталина. В металлический автоклав емкостью 400 мл поместили 20 г нафталина, 1,2 г никельпорфирина. Смеси перемешивали и добавили 100 мл н-октана, затем в автоклав подавали водород под давлением 2,5 мПа и нагревали при температуре 70<sup>0</sup>С. После прекращения с поглощения водорода автоклав охладили до комнатной температуры, содержимое реактора перевели в колбу для перегонки с дефлегматором длиной 18 см. Выделили 6,5 г тетралина, т.кип. 207<sup>0</sup>С. Остальные физические константы также совпадают с литературными данными. После отделения тетралина остаток при стоянии кристаллизуется. После перекристаллизации остатка из смеси растворителей бензол: петролейный эфир (1:2) получили 2,6 г цис-окталина с т.пл. 195<sup>0</sup>С, физико-химические константы которого совпадают с литературными данными.

Гидрирование антрацена. В металлический автоклав емкостью 400 мл поместили 10 г антрацена и 1,2 г никельпорфиринового комплекса смесь растворили 50 мл н-октана. Автоклав подключили к водородному баллону. Гидрирование проводится при давлении 2 МПа и температуре 70<sup>0</sup>С. После прекращения поглощения автоклав охлаждали до комнатной температуры, содержимое реактора переводили в колбу и перегоняли в вакууме, выделили 6,1 г дигидроантрацена, т.кип. 182<sup>0</sup>С(21 мм. рт. ст) [5].

#### Список литературы

1. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Москва. Химия, 1999. 359 с.
2. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда. Нефтехимия, 2000. Том 40. № 1. С. 1-21.

3. *Агагусейнова М.М., Джаббарова Н.Э.* Координационные соединения переходных металлов в катализе. Баку. Изд-во «Елм», 2006. 244 с.
4. *Мираламов Г.Ф.* Получение металлопорфириновых комплексов на основе нефтяных металлопорфириновых концентратов и применение их в нефтехимических процессах и переработке природного газа. Баку, 2006. 255 с.
5. *Вейганд К., Хильгетаг Г.* Методы эксперимента в органической химии. М. Химия, 1968. 944 с.