

ISSN 0453-8811

Том 65, Номер 4

Июль - Август 2024



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, Номер 4, 2024

СПЕЦИАЛЬНЫЙ НОМЕР ПАМЯТИ ОЛЕГА НАУМОВИЧА ТЕМКИНА

Обзоры

Особенности кинетики и механизма аэробного окисления спиртов в присутствии карбоксилатных комплексов палладия. Обзор

О. Н. Шишилов, В. А. Полякова, Н. С. Ахмадуллина, Р. С. Шамсиев, В. Р. Флид 379

Кинетика реакции газофазного гидрогенолиза бутиллактата с получением 1,2-пропиленгликоля на катализаторе Cu/SiO₂. Обзор

Р. А. Козловский, М. С. Воронов, В. Н. Сапунов, Ю. П. Сучков, В. С. Дубровский, Д. С. Князев, И. А. Козловский, Д. Ю. Ефимкин 398

Моделирование координационно ненасыщенных структур в смешанных оксидах Mg-Al как активных центров реакций дегидрирования и дегидратации этанола

М. Н. Михайлов, Л. М. Кустов 414

Кинетические особенности протекания реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на сульфированный пористый ароматический полимер

Л. Ж. Никошвили, Е. С. Бахвалова, М. Г. Сульман 427

Моделирование основных этапов конверсии синтез-газа в спирты на модифицированных молибден-сульфидных катализаторах методом DFT в базисе плоских волн

Е. А. Пермяков, В. М. Коган 442

Z/E-изомеризация продуктов окислительного карбметоксилирования ацетилена и предполагаемый механизм процесса

С. А. Прохоров, Ю. А. Матросова, И. В. Ошанина 451

Превращение продуктов деполимеризации лигнина в среде пропанола-2

А. А. Степачёва, Е. Д. Терешина, А. А. Тарасова, М. В. Акинчиц, Е. А. Ершова, С. Д. Емельянова, В. Г. Матвеева, М. Г. Сульман 463

Биметаллические сплавные PdCu/C и PdCu/C-N катализаторы гидрирования 5-гидроксиметилфурфуrolа

*К. Л. Тимофеев, Д. П. Морилов, Д. А. Гончарова, В. А. Светличный,
О. В. Водянкина, Т. С. Харламова*

474

Механизм образования триметилпентанов из сложных эфиров в жидкофазном алкилировании изобутана бутенами

Е. А. Кацман

485

Структурная кинетическая модель и механизм дегидрирования метилциклогексана на катализаторе Pt,Sn/ γ -Al₂O₃

А. Д. Ложкин, Е. А. Кацман, Л. Г. Брук

493

УДК 661.71 + 544.47

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ. ОБЗОР

© 2024 г. О. Н. Шишилов^{a, *}, В. А. Полякова^a, Н. С. Ахмадуллина^b, Р. С. Шамсиев^a,
В. Р. Флид^a

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^bФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский просп., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: oshishilov@gmail.com

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 29.09.2024 г.

Принята к публикации 23.10.2024 г.

В работе рассматриваются особенности кинетики и механизма аэробного окисления спиртов в присутствии карбоксилатных комплексов палладия различных типов, включая бинарные карбоксилаты $\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2$, комплексы, содержащие анионы N-гетероциклокарбоновых кислот, нитрозилкарбоксилаты палладия $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_4$, а также обобщены имеющиеся на сегодняшний день сведения о прямом взаимодействии карбоксилатных комплексов палладия со спиртами.

Ключевые слова: палладий, карбоксилат, катализ, окисление, спирты

DOI: 10.31857/S0453881124040017, **EDN:** RIIELU

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции окисления, катализируемые комплексами палладия(II), представляют собой один из наиболее широких классов реакций в органической химии, которые позволяют проводить разнообразные превращения, включая окислительное сочетание алкенов с гетеросоединениями, реакции окислительного C–C-соединения, окисление спиртов и многие другие [1–15]. Окисление спиртов – одна из наиболее распространенных синтетических операций в органической химии в лабораторной и промышленной практике [16, 17]. Хотя классические реакции окисления могут быть высоко эффективными и селективными, они зачастую требуют использования стехиометрических количеств реагентов и хлорированных растворителей, что приводит

к образованию большого количества отходов. Настойчивая потребность в более безопасных и экономичных химических процессах обуславливает разработку методов селективного окисления в мягких условиях и с применением реагентов и растворителей в рамках концепции “зеленой химии” [18]. С учетом этих тенденций для современных синтетических методов в качестве наиболее подходящего окислителя рассматривается прежде всего кислород [19–21]. Соответственно, новые катализаторы для аэробного окисления спиртов привлекают все больше внимания в последнее время. Способность соединений палладия окислять органические соединения известна достаточно давно – соответствующую реакцию с участием соединений $\text{Pd}(\text{II})$ и спиртов впервые наблюдал Берцелиус почти 200 лет назад [22]. В таких реакциях палладий восстанавливается до $\text{Pd}(0)$, и для поддержания реакции в каталитическом режиме необходимо ее сочетание с реакцией реокисления палладия до двухвалентного состояния [23]. Восстановленный палладий не реагирует напрямую с кислородом, однако может быть реокислен хлоридом меди(II). От-

Сокращения и обозначения: TON – число оборотов катализатора (turnover number); TOF – частота оборотов реакции (turnover frequency); ДФП – (E)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-ол; $k_{\text{разл}}$ – константа скорости разложения катализатора; k_p – константа скорости окисления бензилового спирта; TS – переходное состояние (transition state); DFT – теория функционала плотности (density functional theory).

крытие этого явления привело к разработке одного из важнейших промышленных процессов гомогенного катализа — Вакер-процесса получения ацетальдегида из этилена, в ходе которого Pd(0) окисляется Cu(II) в Pd(II), а образующаяся медь(I) окисляется кислородом снова до меди(II) [24, 25]. Аэробное окисление, лежащее в основе Вакер-процесса, было одним из первых примеров того, что позднее стало рассматриваться как “зеленая химия”, однако устранение токсичных и высококоррозионных солей меди могло бы повысить эффективность процесса и сделать катализируемое палладием аэробное окисление более привлекательным инструментом органического синтеза [26].

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ СО СПИРТАМИ

Карбоксилатные комплексы палладия, в частности ацетат палладия(II), являются основой множества каталитических систем, включая применяемые в окислении спиртов. Очевидно, что изучение механизма окисления спиртов в присутствии карбоксилатов палладия невозможно без знания особенностей их взаимодействия друг с другом. При этом нужно иметь в виду, что даже простейший карбоксилатный комплекс палладия — ацетат палладия(II) — представляет собой полиядерное соединение, а именно — тример состава $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ с треугольным металлоостовом, по сторонам которого координированы пары мостиковых ацетатных лигандов [27] (рис. 1а). Сходное строение имеют и другие бинарные карбоксилаты палладия(II) [28–33], а их взаимодействие с другими молекулами зачастую приводит к образованию комплексов даже более высокой ядерности (см., например, работы [34–36]) (рис. 1в, 1г). Кроме того, ацетат палладия способен также существовать в полимерной форме *catena*- $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_n$ [37] (рис. 1б).

Первые попытки исследовать взаимодействие карбоксилатов палладия со спиртами были предприняты в начале 2000-х гг. Так, Марсон (Marson A.) с сотр. показали [38], что в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) раствора ацетата палладия в метаноле в области химических сдвигов около 2 м. д. наблюдается множество сигналов метильных групп ацетатных лигандов, причем их относительная интенсивность зависит от концентрации ацетата палладия, а также содержания воды в растворителе. Авторы предположили, что это является следствием образования моно- и олигомерных форм ацетата

палладия $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_n$, где $n = 1, 2, 3$ и т.д., а также, возможно, ионных пар $[\text{Pd}_n(\text{OAc})_{2n-1}]^+(\text{OAc})^-$. Однако позднее Бахмутов с сотр. продемонстрировали [39], что гипотеза о различных формах $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_n$ с n более 3 несостоятельна, поскольку при растворении ацетата палладия в тщательно высушенных CDCl_3 или C_6D_6 в ПМР-спектрах наблюдается единственный синглетный сигнал метильных групп, соответствующий тримеру $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$. Дополнительные сигналы появляются лишь в том случае, если растворители содержат небольшие количества воды. Число и относительная интенсивность этих сигналов сильно зависят от используемого растворителя. Авторы полагают, что гидролиз происходит во влажных CDCl_3 и C_6D_6 , поскольку молекула воды связывается с атомом палладия, а один из ацетатных мостиков раскрывается. В то же время, Бьянчини (Bianchini C.) с сотр. пришли к заключению [40], что ацетат палладия в растворах может существовать в виде мономера и различных агрегатов, на структуру которых оказывают влияние растворитель, температура и концентрация.

Метанол оказывает специфическое действие на состав и свойства каталитических систем на основе ацетата палладия [39, 41, 42]. Например, было показано [41], что скорость окислительной димеризации стирола в присутствии ацетата палладия подчиняется одному и тому же кинетическому уравнению во всех исследованных растворителях, за исключением метанола. В метаноле не образуется сопряженный диен, а Pd(II) быстро восстанавливается до Pd(0). Также Бахмутовым с сотр. было отмечено [39], что в метаноле ацетат палладия ведет себя иначе, чем в бензоле и хлороформе. В частности, в отличие от ПМР-спектров растворов ацетата палладия в CDCl_3 и C_6D_6 , спектр раствора ацетата палладия в метаноле демонстрирует более одного сигнала протонов метильных групп независимо от степени обезвоживания растворителя. После нескольких часов выдерживания при комнатной температуре в метанольных растворах ацетата палладия образуется темный водорастворимый осадок. На основании этого был сделан вывод о взаимодействии ацетата палладия с метанолом, но не было получено никаких данных о строении продуктов такого взаимодействия. В дальнейшем при изучении окислительного метоксикарбонилирования фенилацетилена О.Н. Темкиным с сотр. было обнаружено [42], что реакция ацетата палладия с трифенилфос-

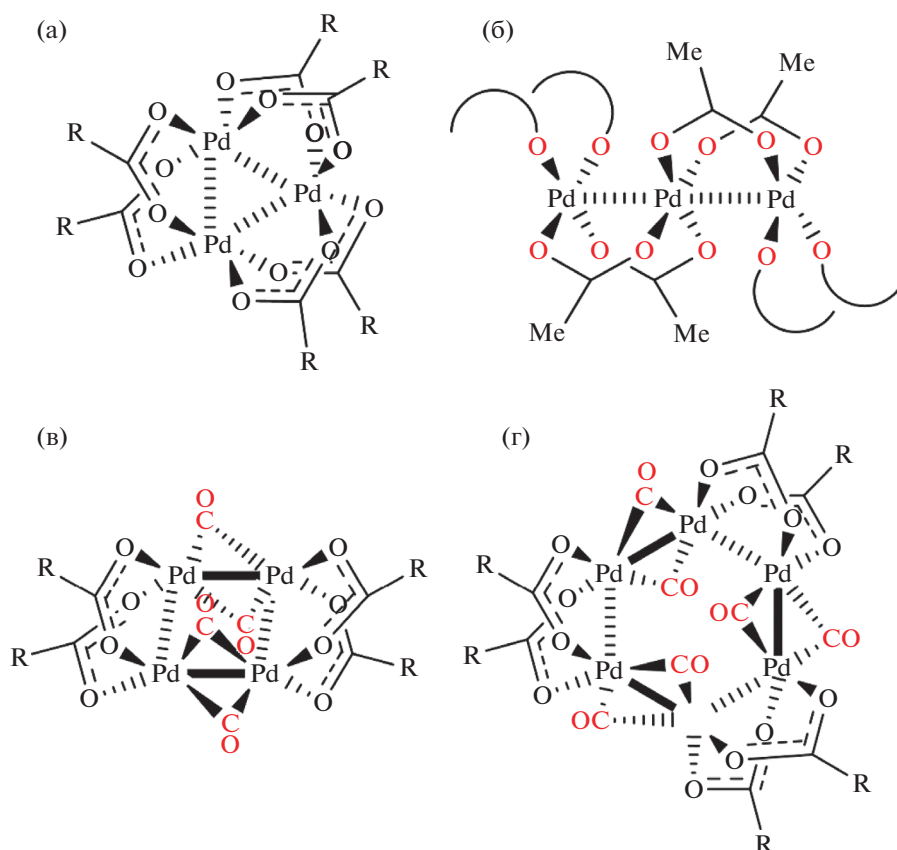


Рис. 1. Структура комплексов $\text{Pd}_3(\text{RCO}_2)_6$ (а), $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{RCO})_4$ (б), $\text{Pd}_6(\text{CO})_6(\text{RCO}_2)_6$ (в) и $\text{catena-}[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_n$ (г).

фином в метаноле дает продукт, отличный от $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$. На основании данных ЯМР для этого соединения была предложена ионная структура $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{OAc})]^+(\text{OAc})^-$.

В дальнейшем именно О.Н. Темкиным и его коллегами было выполнено детальное исследование взаимодействия ацетата палладия с метанолом [43]. Полученные результаты показывают, что ацетат палладия $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ легко вступает в реакции с метанолом и водой, подвергаясь алкоголизу или гидролизу соответственно, при этом его структурный мотив и треугольный металлоостов сохраняются. В метаноле происходит быстрое и необратимое замещение одного мостикового ацетатного лиганда на мостиковую алколятную группу $\mu\text{-OMe}$ (рис. 2а). В комплексе $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})(\text{OAc})_5$ замещение второй мостиковой ацетатной группы протекает значительно медленнее с образованием симметричного диметоксокомплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})_2(\text{OAc})_4$ (рис. 2б), содержание которого достигает 20–30 мол. % от исходного количества ацетата палладия. При -18°C большая часть $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})(\text{OAc})_5$ переходит в растворимые n -ядерные комплексы,

где $n \geq 3$, и нерастворимые полиядерные комплексы. Их общее содержание доходит до 60% в расчете на Pd^{2+} , они медленно формируются при длительном (в течение месяцев) хранении метанольного раствора ацетата палладия при -18°C , при этом заметного окисления метанола не происходит. При повышении температуры до 27°C активизируются окислительно-восстановительные процессы, приводящие к появлению металлического палладия и продуктов окисления метанола — полуацеталь формальдегида и метилформиата. Ацетат палладия сам по себе достаточно стабилен в растворе в хлороформе в отсутствие молекул воды или метанола, но он обратимо взаимодействует с водой с образованием гидроксокомплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_5$ (рис. 2в). Это лабильное равновесие устанавливается быстро и может быть смещено добавлением воды и уксусной кислоты или изменением температуры. Возможность существования гидроксо- и алкоксосовместных указанного состава впоследствии была подтверждена в работе [44]. Обмен мостикового ацетатного лиганда в $\text{Pd}_3(\mu\text{-OAc})_6$ на $\mu\text{-OMe}$ с образованием комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OAc})_5$

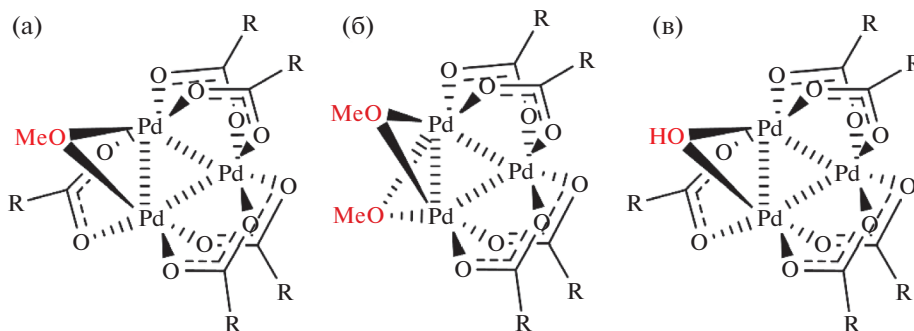


Рис. 2. Строение комплексов $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OAc})_5$ (а), $\text{Pd}_3(\mu\text{-OMe})_2(\text{OAc})_4$ (б) и $\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_5$ (в).

в хлороформе происходит легко, а обмен лиганда $\mu\text{-OH}$ в $\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_5$ на $\mu\text{-OMe}$ в тех же условиях — напротив, медленно. Устойчивость комплекса $\text{Pd}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAc})_5$ в хлороформе значительно выше, чем в метаноле.

Несколько позднее нами было изучено взаимодействие со спиртами нитрозилкарбоксилатов палладия — производных бинарных карбоксилатов палладия, которые могут быть получены прямым нитрозилированием последних [36, 45, 46]. Нитрозилкарбоксилаты палладия представлены соединениями двух структурных типов состава $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ и $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$ (рис. 3а и 3б). Ранее мы наблюдали ускорение реакции нитрозилирования карбоксилатов $[\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2]_n$ газообразным NO в растворе в толуоле при добавлении небольших количеств изопропанола [47]. В дальнейшем нитрозилкарбоксилаты палладия $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_6$ опробованы в качестве катализаторов аэробного окисления спиртов (см. ниже), а их взаимодействие со спиртами изучено при помощи квантово-хи-

мического моделирования на примере реакции $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-OAc})_6$ с метанолом [48].

Для моделирования была выбрана система, включающая одну молекулу $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-OAc})_6$ и 8 молекул метанола (рис. 4, структура А). Установлено, что вначале происходит раскрытие мостиковой ацетатной группы и координация ближайшей молекулы метанола (рис. 4, структура В). Далее оказываются возможны два маршрута реакции: раскрытие второго ацетатного мостика на той же стороне металлоостова (рис. 4, структура С1) или в *цис*-положении к NO -группе на противоположной стороне металлоостова (рис. 4, структура С2). Для обоих маршрутов высота активационного барьера не превосходит 10 ккал/моль, в то время как все остальные возможные направления (раскрытие мостиковых NO -групп или ацетатных групп, координированных по тем же сторонам металлоостова, что и NO) требуют преодоления системой барьеров в 20–30 ккал/моль. Дальнейшие превращения (маршруты А–В–С1–D1–E1 и А–В–С2–D2–E2, рис. 4 и 5) в любом случае ведут к диссоциации исходного 4-ядер-

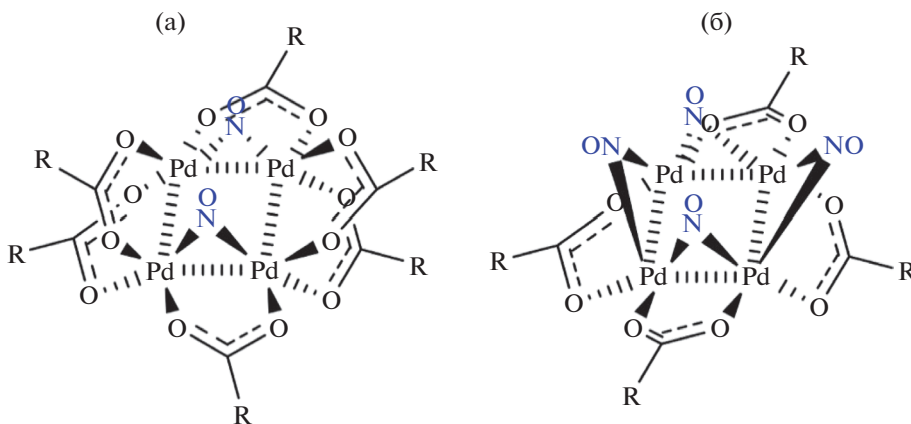


Рис. 3. Строение нитрозилкарбоксилатов палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ (а) и $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$ (б).

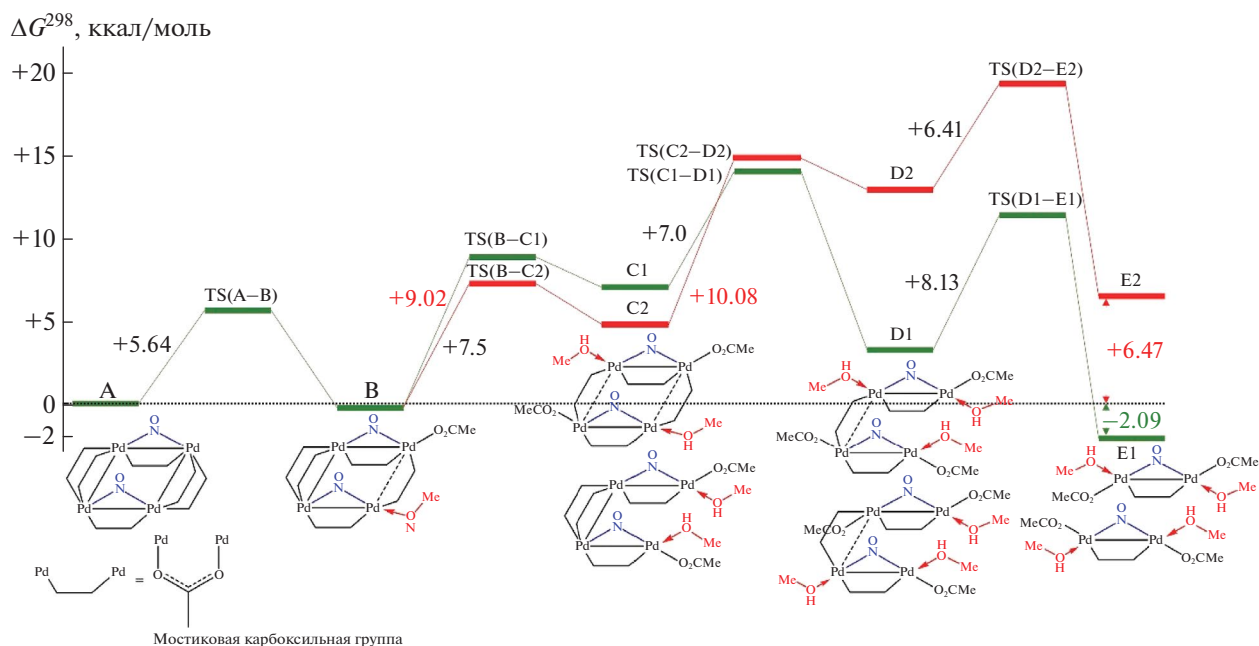


Рис. 4. Возможные пути превращения $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{OAc})_6$ в $\text{Pd}_2(\text{NO})(\text{OAc})_3(\text{MeOH})_2$ в присутствии метанола по данным DFT-расчетов.

ного комплекса на два биядерных фрагмента $\text{Pd}_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-OAc})(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2$. Маршрут А–В–С1–D1–E1 выглядит предпочтительным, поскольку общий активационный барьер в этом случае составляет 14.0 ккал/моль, в то время как для маршрута А–В–С2–D2–E2 он равен 19.3 ккал/моль. Кроме того, $\Delta G_{298}(\text{A} \rightarrow \text{E1}) = -2.1$ ккал/моль, а $\Delta G_{298}(\text{A} \rightarrow \text{E2}) = +6.5$ ккал/моль.

Расчеты дальнейших превращений биядерных фрагментов были выполнены для сольвата состава $\text{Pd}_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-OAc})(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2 \cdot 8\text{MeOH}$ (рис. 5, структура Е). Согласно полученным результатам, ацетатный мостик раскрывается легко (рис. 5, структура Е'), активационный барьер составляет около 6 ккал/моль. Однако дальнейший разрыв связи Pd–N требует преодоления барьера в 18.6 ккал/моль, что делает эту стадию маловероятной кинетически (хотя и не налагает на нее полного запрета). Кроме того, образование частиц $\text{Pd}(\text{NO})(\text{OAc})(\text{MeOH})_3$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2$ (рис. 5, структура Е'') оказывается невыгодным и термодинамически, поскольку приводит к повышению общей свободной энергии рассматриваемой системы ($\Delta G_{298} = +14.8$ ккал/моль).

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что нитрозилкарбоксилаты палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ при взаимодействии со спиртами, вероятнее всего, диссоциируют

на биядерные фрагменты, устойчивость которых обеспечивается в основном мостиковыми NO-лигандами.

3. КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Взаимодействие карбоксилатов палладия со спиртами приводит к их диссоциации и образованию *сравнительно* стабильных алкококомплексов, которые, однако, со временем распадаются через стадию β-гидридного элиминирования на альдегиды или кетоны и гидридные комплексы соответственно. Гидридные комплексы значительно менее стабильны и склонны к восстановительному элиминированию с переходом в соединения Pd(0), которые, в свою очередь, подвержены агрегации с формированием образований вначале кластеров, а затем и наночастиц палладия, практически не активных в целевой реакции. Эти процессы могут быть подавлены в окислительной атмосфере (воздух, кислород) при наличии редокс-катализатора, как в Вакер-процессе [49, 50], либо стабилизирующих лигандов, препятствующих агрегации комплексов Pd(0) в частицы компактного металла, что делает возможным прямое реокисление восстановленного катализатора кислородом [51]. В 1990-х гг. Ларок (Larock R.C.)

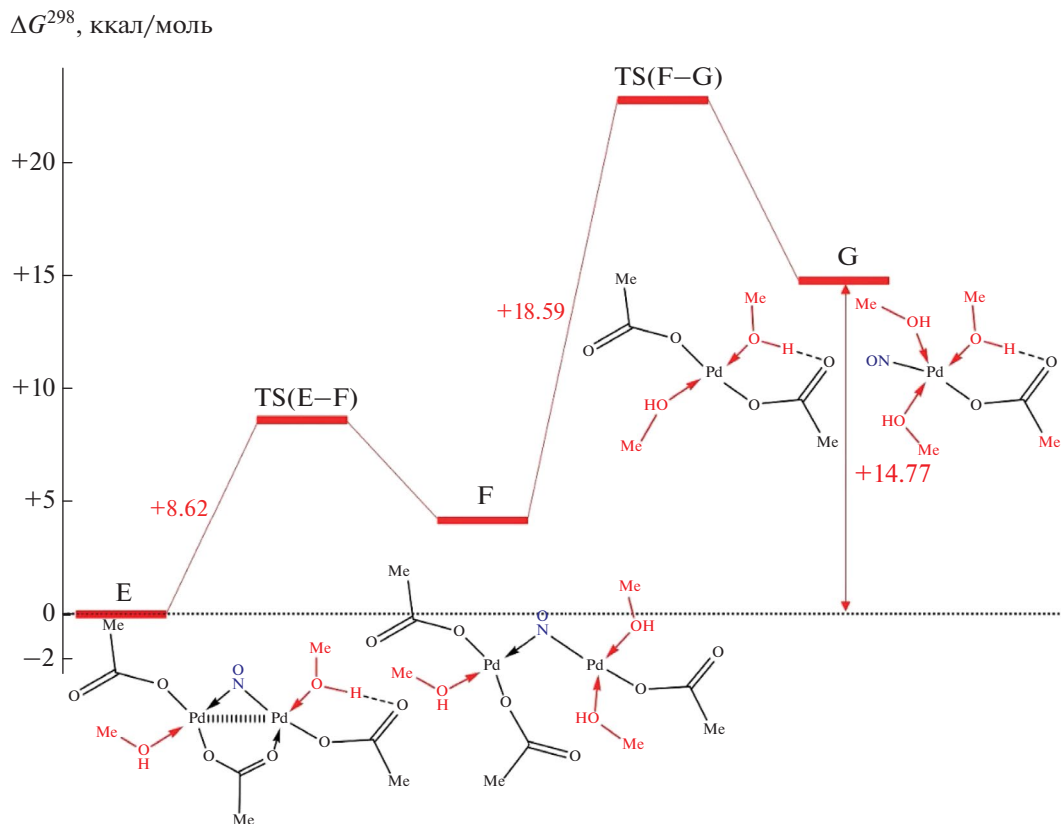


Рис. 5. Возможный маршрут превращения $\text{Pd}_2(\text{NO})(\text{OAc})_3(\text{MeOH})_2$ в $\text{Pd}(\text{NO})(\text{OAc})(\text{MeOH})_3$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2$ в присутствии метанола.

обнаружил [52], что в координирующемся растворителе ДМСО ацетат палладия катализирует аэробное окисление аллильного и бензильного спиртов в присутствии основания (Na_2CO_3). Вскоре после этого Уэмура (Uemura S.) сообщил о новом катализаторе, представляющем собой систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{py}/\text{MC}$ (молекулярные сита) [53]. Сигманом (Sigman M.S.) также была разработана каталитическая система $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{NEt}_3$, дающая возможность эффективно проводить окисление спиртов при 20°C [54, 55].

Катализаторы на основе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ со слабыми лигандами, такими как ДМСО или монодентатные азотистые основания, по сути своей представляют равновесные смеси соединений, отличающихся количеством лигандов, координированных металлом. Кроме того, эти системы требуют добавок, таких как внешние источники ацетат-иона (NaOAc , NBu_4OAc и т.п.), основания или молекулярные сита. Соответственно, требуется тщательная оптимизация состава катализатора для достижения максимальной эффективности [56–58]. В 2000 г. Шелдон (Sheldon R.A.) показал, что комплексы

ацетата палладия с сильно связывающимися лигандами типа фенантролинов являются очень активными катализаторами окисления спиртов [59, 60]. Четко определенная природа частицы $\text{Pd}(\text{Phen})$ делает ее более пригодной для направленной систематической модификации и позволяет провести рациональную оптимизацию эффективности катализатора [61, 62]. После этих весьма плодотворных открытий было получено большое количество соответствующих палладиевых катализаторов, например, хиральных комплексов с бидентатным N,N-лигандом (–)-спартеином, разработанных одновременно группами Сигмана (Sigman M.S.) [63] и Штольца (Stoltz B.M.) [64]. Эти катализаторы селективно окисляют энантиомеры спиртов, а также позволяют осуществить кинетическое разделение рацемических смесей. Сигман также разработал эффективные катализаторы, на основе недиссоциирующих N-гетероциклических лигандов [55, 65]. Имеются сообщения и о других каталитических системах на основе палладоциклических комплексов [66] или пинцерных лигандов [67]. Совсем недавно Вэймаут (Waymouth R.M.) опи-

сал новые катализаторы, содержащие фторированные фенантролины, которые демонстрируют высокую устойчивость в жестких окислительных условиях [68]. Несмотря на быстрое развитие данной области гомогенного катализа, структурное разнообразие палладиевых катализаторов окисления ограничено именно из-за того, что известно не так уж много лигандов, достаточно устойчивых к действию кислорода.

Механизм аэробного окисления спиртов на палладиевых катализаторах был исследован достаточно подробно [56, 57, 65, 69–74]. Хотя некоторые достаточно важные детали механизма могут меняться от одной системы к другой, все же были выделены общие черты, которые суммированы на схеме 1.

Одним из ключевых интермедиатов является алкоксидный комплекс **A**. Изначально это соединение образуется, когда прекурсор катализатора (т.е. ацетатный комплекс) входит в каталитический цикл. Интермедиат **A** нестабилен и подвергается β -гидриднему элиминированию с образованием продукта окисления, альдегида или кетона, и гидридного комплекса **B**. Следующие стадии каталитического цикла в конце концов приводят к переносу атомов водорода из молекулы спирта к молекуле кислорода. Этот

процесс может протекать по двум различным маршрутам. Классический вариант включает элиминирование молекулы HX (обычно уксусной кислоты) из гидрида **B**, сопровождающееся восстановлением палладия до $\text{Pd}(0)$ в виде интермедиата **C**. Комплекс **C** реагирует с O_2 , образуя пероксид палладия **D**, который в дальнейшем атакуется свободной кислотой, давая гидропероксид **E** [75–77]. В последнее время были получены данные, позволяющие предположить, что в некоторых случаях гидрид **B** может не разлагаться, а напрямую реагировать с кислородом с образованием того же гидропероксида **E** без участия интермедиатов, содержащих $\text{Pd}(0)$ (пунктир на схеме 1) [78–81].

Оба маршрута подтверждены экспериментальными данными и результатами расчетов, и каждый из них может быть основным в зависимости от того, какая система рассматривается [82, 83]. В любом случае алкоксидный комплекс **A** возвращается в каталитический цикл в результате протонного обмена между гидропероксидом **E** и молекулой спирта с выделением H_2O_2 . Пероксид водорода может быть сохранен в системе в определенных условиях, однако чаще всего он каталитически диспропорционирует на воду и кислород под действием ком-

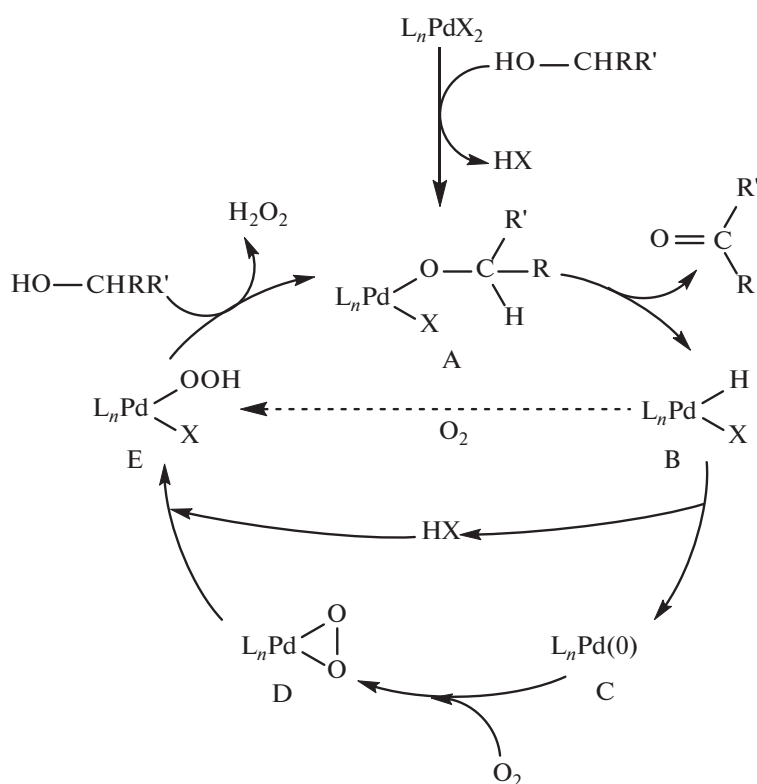


Схема 1. Обобщенный механизм окисления спиртов в присутствии комплексов палладия.

плексов палладия [84, 85]. Соответственно, вода является единственным побочным продуктом, образующимся в данном каталитическом цикле, что повышает его “атомарную эффективность”.

Описанный каталитический цикл оказывает весьма полезным при разработке новых катализаторов, поскольку позволяет установить роль каждого из компонентов каталитической системы. Прежде всего, основание необходимо для генерации алкоксидного палладиевого интермедиата. Некоторые системы требуют введения внешних оснований, таких как Na_2CO_3 в системе Ларока [52], или избытка того же азотистого основания, которое используется как лиганд, как в случае системы с (–)-спартеином, разработанной Сигманом и Штольцом [86]. Оберхаузер (Overhauser W.) недавно показал, что ди-катионные комплексы $[\text{PdL}_4]^{2+}$ (L – пиридин, 4-этилпиридин) являются эффективными катализаторами для селективного окисления диолов в присутствии карбоната калия [87]. В некоторых других случаях ацетатные и другие лиганды могут выступать в качестве внутримолекулярных оснований, хотя, например, считается, что карбоксилатные лиганды, присутствующие в большинстве современных катализаторов окисления спиртов, играют двойную роль как внутримолекулярные основания, облегчающие депротонирование спиртов, и, что еще более существенно, как переносчики гидрид-иона, образующегося при распаде алкоксида до пероксидного интермедиата (превращение **B** в **D** на схеме 1) [85]. Другая важная особенность этого каталитического процесса – способность интермедиата **A** к образованию координационной вакансии в *цис*-положении к алкоксидному лиганду, что облегчает β -гидридное элиминирование [56–58, 71–73, 88–91]. Это не является строго необходимым для продолжения каталитического цикла, поскольку алкоксидные комплексы палладия в целом настолько склонны к β -гидридному элиминированию, что оно протекает даже в тех случаях, когда четырехкоординационное окружение обеспечено пинцерным лигандом [92, 93]. Однако присутствие одного или более легко диссоциирующих лигандов – характерная черта большинства каталитических систем окисления на основе палладия, и можно предположить, что это важно для ускорения этой реакции. Наконец, присутствие одного или более достаточно хороших стабилизирующих лигандов абсолютно необходимо для предотвращения агрегации восстановленных соединений палладия в каталитически неактивный компактный металл. Яркими

примерами эффективных катализаторов, сочетающих эти особенности (внутримолекулярное основание, лабильные лиганды и по крайней мере один сильный стабилизирующий лиганд), являются карбен-карбоксилатные комплексы, полученные Сигманом [64, 94], а также димерные фенантролиновые комплексы с мостиковыми карбоксилатными или гидроксо-лигандами, описанные Вэймаутом [68, 95].

4. КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ N-ГЕТЕРОЦИКЛОКАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

В качестве следующего шага при рациональной разработке палладиевых катализаторов для аэробного окисления спиртов в нашей работе [96] мы выбрали в качестве ключевых лигандов анионы гетероциклических карбоновых кислот, способные выполнять все описанные выше ключевые функции. Такие лиганды могут одновременно как стабилизировать палладиевый центр на различных стадиях каталитического цикла, так и действовать аналогично ацетату, выполняя роль внутримолекулярного основания. Кроме того, остается возможность как для координации алкоксидной группы, так и для образования свободной координационной позиции в *цис*-положении к последней, что создает подходящее координационное окружение для β -гидридного элиминирования.

Был получен ряд комплексов, содержащих анионы пиридин-2-карбоновых кислот, а также анион пиридин-2-сульфокислоты, различные вспомогательные лиганды – производные пиридина и фосфины – и неофильную группу (схема 2).

1-Фенилэтанол использовали как реперный субстрат для проведения скрининга катализаторов и реакционных условий. Во всех условиях наблюдается конверсия 1-фенилэтанола в ацетофенон в присутствии всех катализаторов, никаких побочных продуктов идентифицировано не было. Комплексы не активны при комнатной температуре и атмосферном давлении, однако эффективно катализируют процесс при 80–100°C под давлением кислорода в 3–4 атм в растворе в толуоле. В этих условиях 1 мол. % пиколинатного комплекса позволяет осуществить количественное окисление спирта за 12 ч. Эта активность невелика по сравнению с фенантролиновыми комплексами Шелдона [60, 61] или

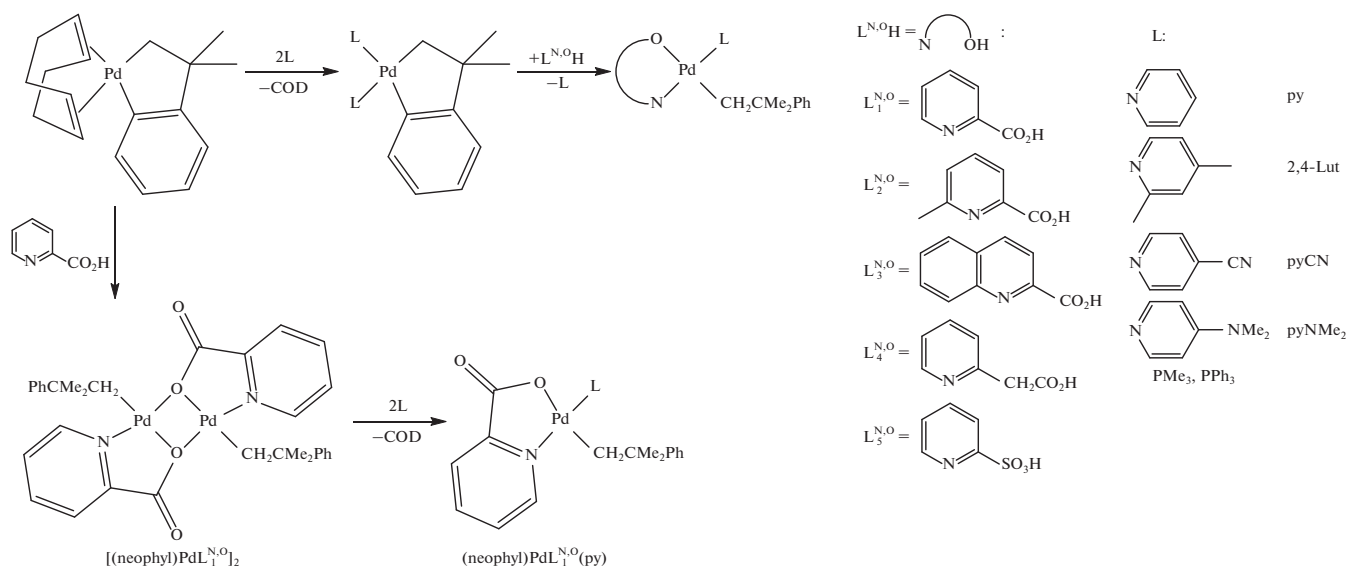


Схема 2. Синтез неофильных комплексов палладия, содержащих остатки N-гетероциклокарбоновых и сульфоновых кислот и N- и P-донорные лиганды.

комплексами с гетероциклическими карбенами Сигмана [65], но она явно выше таковой ацетатных комплексов палладия с пиридином [53] или триэтиламином [54], которые требуют использования более 3 мол. % для завершения окисления фенилэтанола. Хотя конверсия субстрата оказывается неполной при загрузках катализатора менее 1 мол. %, однако его относительная активность растет по мере разбавления. Так, 20-кратное разбавление, от 1 до 0.05 мол. %, приводит лишь к 3-кратному падению конверсии. Как следствие, число оборотов катализатора (turnover number, TON) возрастает до ~650, что сравнимо с достигаемым для фенантролиновых комплексов [61, 62].

Скрининг показал, что комплекс (neophyl) $\text{PdL}^{\text{N}}\text{O}_1(\text{py})$ является наилучшим катализатором для окисления 1-фенилэтанола, а модификация структуры N-O-лиганда ведет к аналогичным или более низким выходам. Комплекс (neophyl) $\text{PdL}^{\text{N}}\text{O}_5(\text{py})$ значительно менее активен. Также пиридин оказался наилучшим вспомогательным лигандом среди всех опробованных. Введение как донорных, так и акцепторных заместителей в *para*-положение кольца снижает активность.

Для изученных катализаторов была предложена простая кинетическая модель, составленная в предположении, что реакция имеет нулевой порядок реакции по субстрату и первый порядок по катализатору, разложение которого также описывается реакцией первого порядка:

Окисление спирта:

$$-\frac{d[\text{alcohol}]}{dt} = k_{\text{набл}} = k_p [\text{cat}].$$

Разложение катализатора:

$$-\frac{d[\text{cat}]}{dt} = k_{\text{разл}} [\text{cat}].$$

Интегральное уравнение:

$$[\text{ketone}] = \frac{k_p}{k_{pa3a}} [\text{cat}]_0 \left(1 - e^{-k_{pa3a}t}\right).$$

Данные о зависимости конверсии 1-фенилэтанолa в ацетофенон от времени хорошо согласуются с этой моделью, и экстраполяция данных, полученных для отрезка от 0–3 до 12 ч, также дает результат, совпадающий с экспериментальным. Кинетическая модель позволяет отделить влияние дезактивации катализатора ($k_{\text{разл}}$) от собственно его активности (k_p). Например, более низкая конверсия, достигаемая при использовании (neophyl)PdL^N.O₁(pyNMe₂) (табл. 1, строка 3) по сравнению с (neophyl)PdL^N.O₁(py) (табл. 1, строка 1), является результатом различия в их активности, оцененной по частоте оборотов реакции (TOF), в то время как их полувремени жизни практически одинаковы. Напротив, обедненный электронной плотностью 4-цианопиридин резко понижает стабильность комплекса

Таблица 1. Значения констант скорости разложения катализатора ($k_{\text{разл}}$) и окисления бензилового спирта (k_p) для некоторых изученных комплексов

№	N,O-лиганд	N-лиганд	Обозначение комплекса	k_p (TOF), ч ⁻¹	$k_{\text{разл}}$ (t1/2) ч
1			(neophyl)PdL ^{N,O} ₁ (py)	25.2	6.3
2			(neophyl)PdL ^{N,O} ₁ (pyCN)	10.5	1.0
3			(neophyl)PdL ^{N,O} ₁ (pyNMe ₂)	10.0	6.2
4			(neophyl)PdL ^{N,O} ₂ (py)	33.7	2.0
5			(neophyl)PdL ^{N,O} ₄ (py)	11.0	14.2

в реакционных условиях (табл. 1, строка 2), однако определить влияние этого лиганда на собственно активность затруднительно, поскольку оценка TOF может быть существенно занижена из-за короткого времени жизни катализатора.

Перечисленные в табл. 1 комплексы были также исследованы в окислении ряда других спиртов. В частности, в качестве субстратов применяли бензиловый спирт, (–)-ментол, (*E*)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-ол (ДФП), (*E*)-гекс-2-ен-1-ол (2-гексенол), деканол-1. Конверсия бензилового спирта и ментола и селективность их превращения имеют очень высокие значения по сравнению с таковыми для 1-фенилэтанола. Кроме того, для указанных спиртов наблюдаются такие же зависимости этих показателей от природы используемых катализаторов, что и для 1-фенилэтанола: наилучшие результаты получены в присутствии комплексов (neophyl)PdL^{N,O}₁(py) и (neophyl)PdL^{N,O}₂(py) (табл. 1, строки 1 и 4), наихудшие – в присутствии комплекса (neophyl)PdL^{N,O}₁(pyCN) (табл. 1, строка 2).

Окисление других спиртов не является полностью селективным. Хроматомасс-спектрометрический анализ показывает образование небольших количеств неидентифицированных продуктов в случае ДФП и карбоновых кислот в случае первичных спиртов (деканол-1 и 2-гек-

сенол). По сравнению со вторичными спиртами, окисление первичных спиртов протекает труднее, и его селективность ниже. Наименее удовлетворительные результаты зафиксированы для деканола-1, когда основным продуктом оказывается декановая кислота. Некоторые интересные особенности наблюдались при окислении аллильных спиртов (ДФП и 2-гексенол). Так, комплекс (neophyl)PdL^{N,O}₁(pyCN) показал неожиданно высокую активность в окислении ДФП, в то время как в присутствии (neophyl)PdL^{N,O}₁(py) конверсия этого спирта была довольно низкой, а наилучшие результаты получены при использовании (neophyl)PdL^{N,O}₂(py) и (neophyl)PdL^{N,O}₄(py). Необычное поведение этих субстратов может быть обусловлено взаимодействием образующихся α,β-ненасыщенных карбонильных соединений с комплексами и с формированием других активных частиц. Замещение слабых лигандов, таких как CNPy, может ощутимо улучшать стабильность катализатора, что и объясняет неожиданно высокую активность в системе комплекс (neophyl)PdL^{N,O}₁(pyCN)/ДФП.

Хотя можно предположить, что в целом механизм, приведенный на схеме 1, актуален для пиридинкарбоксилатных алкильных комплексов палладия, некоторые особенности поведения этой системы нуждаются в пояснениях.

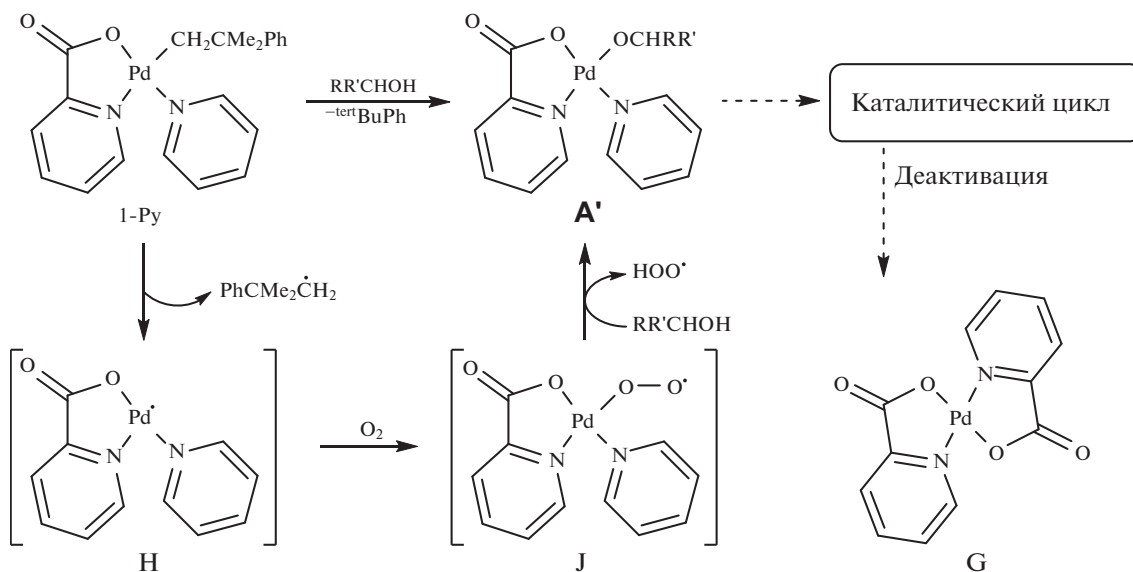


Схема 3. Предполагаемые механизмы активации и дезактивации пиридинкарбоксилатных комплексов палладия.

Один из вопросов заключается в том, как алкильный прекурсор входит в каталитический цикл. По-видимому, активация этого прекурсора требует замещения алкильной группы алкоксидным лигандом. Два различных механизма — протонирование алкильной группы или гомолиз связи $\text{Pd}-\text{C}$, представленные на схеме 3, могут объяснять этот процесс.

Мы установили, что пиридинкарбоксилатный комплекс разлагается при нагревании в растворах CH_3OH и CD_3OD в инертной атмосфере с образованием темного осадка. Процесс разложения длится несколько часов при 50°C , однако завершается за несколько минут при 100°C . Наблюдаемое количество третбутилбензола — основного продукта протолиза неофильной группы — не превышает 15% от теоретически возможного, при этом обнаруживаются существенные количества изомерных бутенилбензолов — продуктов распада неофильных радикалов [97]. Таким образом, в разложении комплекса гомолиз связи $\text{Pd}-\text{C}$ играет большую роль, чем протолиз. Также можно предположить, что присутствие кислорода должно ускорять превращение прекурсора катализатора. Например, гомолиз связи $\text{Pd}-\text{C}$ может облегчаться, если комплекс палладия будет предварительно окислен за счет переноса электрона на кислород [98]. Однако остаточное количество $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{py})$ в растворе в CD_3OD после перемешивания в течение 50 мин при 50°C в реакторе под давлением кислорода в 4 атм практически совпадает с таковым

в ЯМР-эксперименте в ампуле, полученном за то же время при той же температуре, но в инертной атмосфере ($\sim 50\%$), т.е. кислород практически не влияет на скорость реакции. Хроматомасс-спектрометрический анализ продуктов показал, что под давлением кислорода образуются те же продукты, что при нагревании $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{py})$ в инертной атмосфере, за исключением небольших количеств соединений, идентифицированных как альдегиды или спирты — продукты автоокисления неофила или перегруппировки неофил-радикала с захватом радикала кислорода. Это означает, что активация катализатора не включает стадию внедрения O_2 по связи $\text{Pd}-\text{C}$, так как в этом случае формировались бы только окисленные органические продукты [99]. Учитывая эти наблюдения, логично предположить, что активация катализатора начинается с гомолиза связи $\text{Pd}-\text{C}$ с образованием комплекса палладия(I) **H**, который дальше вступает в реакцию с кислородом, приводящую к супероксидному интермедиату **J** или соответствующему пероксидному соединению. Так, Озеров и Томас сообщали о реакции пинцрного комплекса $\text{Pd}(\text{I})$ с кислородом с получением образованием супероксидных или пероксидных соединений [100]. Супероксидный/пероксидный интермедиат может реагировать со спиртом с образованием целевого комплекса **A'**. Эта стадия может включать протонный обмен со спиртом с выделением свободного гидропероксид-радикала, хотя возможны и другие маршруты трансформации гидропероксидного интермедиата в алкоксидный комплекс.

Появление темной суспензии после нагревания $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}}_1(\text{py})$ в отсутствие кислорода отличает эти эксперименты от каталитических. В последних наблюдается образование светло-коричневой суспензии с небольшим количеством бледно-серого осадка. Для идентификации осадка был проведен эксперимент по окислению 1-фенилэтанола с увеличенной загрузкой катализатора, после чего осадок был отделен центрифугированием. Осадок идентифицирован как биспиколинат палладия(II) (комплекс **G** на схеме 3) на основании данных масс-спектрометрии с электрораспылением и сопоставления ИК-спектра осадка со спектром образца комплекса **G**, полученного описанным в литературе способом [101]. Таким образом, деактивация катализатора включает процесс диспропорционирования, в результате которого часть палладия связывается каталитически неактивным комплексом **G** и, вероятно, комплексы $\text{Pd}(0)$. Выпадения палладиевой черни при этом не наблюдается.

Нестабильность комплекса $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}}_1(\text{py})$ в условиях каталитических экспериментов контрастирует с многочасовыми полувремениами жизни большинства катализаторов, генерируемых из пиридинкарбоксилатных комплексов. Это означает, что процесс, ведущий к активации катализатора, является быстрым по сравнению с каталитическим циклом в целом. Так, влияние лигандов на каталитическую активность предположительно может быть интерпретировано на основании фундаментальных стадий ранее описанного цикла (схема 1), адаптированного для пиридинкарбоксилатных систем, как показано на схеме 4. Нулевой порядок по спирту говорит о том, что образование алкоксидного комплекса **A'**, т.е. обмен между гидропероксидом **E'** и свободным спиртом ($\text{E}' \rightarrow \text{A}'$), также является быстрым относительно последующих стадий и не оказывает влияния на скорость каталитического цикла (k_c).

Одним из основных отличий между схемами 1 и 4 является то, что анионный лиганд, обозна-

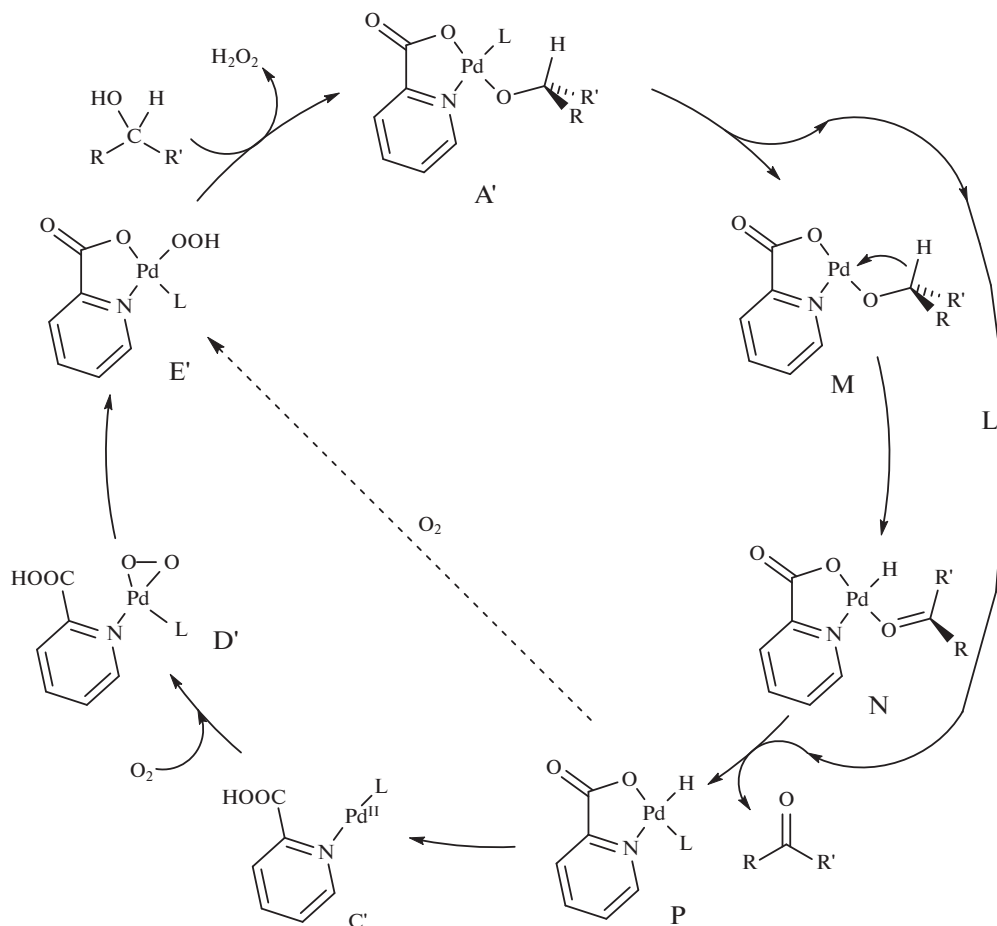


Схема 4. Предполагаемый механизм окисления спиртов на пиридинкарбоксилатных катализаторах.

ченный как X на схеме 1 (обычно $X = \text{ацетат}$), становится структурным компонентом катализатора в схеме 4, следовательно, лиганд L оказывается единственным лигандом, способным покинуть координационную сферу атома металла. Как уже упоминалось ранее, β -гидридное элиминирование может протекать в плоскоквадратных комплексах палладия, таких как A' , однако его вероятность существенно возрастает, если координационная вакансия существует в *цис*-положении к алкокс-группе. Поскольку β -гидридное элиминирование из алкоксидного комплекса — ключевая стадия окисления спирта, то активность катализатора будет зависеть от способности монодентатного лиганда L к диссоциации от металла. Низкая активность комплекса $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{PMe}_3)$, вероятно, обусловлена чрезмерно прочным связыванием небольшого по размеру и сильно основного триметилфосфинового лиганда. С другой стороны, способность к диссоциации — не единственное свойство L , имеющее существенное значение. В противном случае комплекс $[(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}]_2$, вовсе не содержащий лиганда L , должен демонстрировать максимальную активность, в то время как на самом деле она невелика. Хотя PPh_3 является одновременно и достаточно лабильным, и хорошо стабилизирующим лигандом, комплекс $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{PPh}_3)$ имеет примерно ту же активность, что и $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{py})$. Возможно, это связано со склонностью трифенилфосфина окисляться под действием кислорода, что фактически делает катализатор “безлигандным”. Скорее всего, стабильность каталитической системы может быть обеспечена только достаточно хорошим монодентатным лигандом. Пиридины схожи с PPh_3 в отношении способности одновременно хорошо диссоциировать от металла и стабилизировать катализатор, но они также устойчивы к действию кислорода. На самом деле, данные по k_p и $k_{\text{разл}}$ для различных пиридинов могут быть объяснены с точки зрения способности диссоциировать и в то же время стабилизировать катализатор. Например, низкая стабильность катализатора, генерируемого из $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{pyCN})$, без сомнения обусловлена пониженной способностью к стабилизации активной формы у электронообедненного 4-цианопиридина. Хотя лабильность этого лиганда должна приводить к более высокой активности соответствующего комплекса, его короткое время жизни в условиях процесса не дает возможности провести достаточно точные измерения k_c . С другой стороны, более высокая

стабильность $(\text{neohpyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{pyNMe}_2)$ частично компенсируется пониженной собственной активностью, предположительно, из-за трудности диссоциации сильно основного 4-диметиламинопиридина. Сам пиридин имеет свойства, промежуточные между свойствами 4-цианопиридина и 4-(диметиламино)пиридина, и обеспечивает лучший баланс между лабильностью и стабилизирующей способностью. Именно это, вероятно, является причиной того, что $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{py})$ оказывается наиболее эффективным катализатором.

Вторым существенным аспектом схемы на схеме 4, требующим комментариев, является *цис/транс*-изомерия интермедиатов и ее связь с требованием к геометрии некоторых элементарных стадий каталитического цикла. Можно полагать, что предпочтительное строение A' будет аналогично $(\text{neophyl})\text{PdL}^{\text{N},\text{O}_1}(\text{py})$ по тем же причинам. Следовательно, в A' самый сильный донор — алкоксид — находится в *транс*-положении по отношению к самому слабому — карбоксилату. Такая конфигурация облегчает диссоциацию монодентатного лиганда L из A' , поскольку пиридин обладает более сильным *транс*-эффектом, чем карбоксилатная группа. Однако, β -гидридное элиминирование из M ведет к гидриду P (после обратного захвата лиганда L), в котором гидрид и пиридиновый фрагмент занимают *транс*-положения. Эта конфигурация существенно выше по энергии, чем *цис*-, но она является единственно возможной для восстановительного $O-H$ -сочетания. Можно было бы предположить, что это геометрическое согласование не будет иметь значения, если механизм включает прямое оксигенирование гидрида P в пероксид E' (пунктир на схеме 4). Однако высокая энергия интермедиата P также дает вклад в эффективность каталитического цикла, понижая энергетический барьер для реакции гидрида с кислородом. С учетом сказанного не играет роли, каков механизм оксигенирования — внутримолекулярный перенос протона в пероксиде D' или прямая реакция P с кислородом. В любом случае гидропероксидный интермедиат E' образуется в конфигурации, противоположной конфигурации A' (т.е. с *цис*-расположением карбоксилатного фрагмента и пиридинового лиганда). Таким образом, последний шаг цикла, помимо обмена пероксида водорода на алкоксид, включает также *цис/транс*-изомеризацию.

Структура хелатного $N-O$ -лиганда также оказывает существенное влияние на собствен-

ную активность и скорость разложения катализатора. Сопоставление активностей (neophyl)PdL^N,O₁(py) и (neophyl)PdL^N,O₂(py) показывает (табл. 1), что последний немного более активен, хотя эта разница компенсируется ускоренным разложением. Это напоминает стимулирующий эффект метильных заместителей в Шелдоновских Pd-phen-катализаторах [61] и легкое окисление этих заместителей с образование каталитически неактивных карбоксилатных комплексов, обнаруженных Вэймаутом [35]. Хотя конечное состояние катализатора после окисления спирта не исследовалось в случае с (neophyl)PdL^N,O₂(py), окисление метильных заместителей с образование каталитически неактивного пиридин-2,6-дикарбоксилатного комплекса может рассматриваться в качестве весьма вероятного в данном случае. Комплекс (neophyl)PdL^N,O₄(py) ведет себя противоположным комплексу (neophyl)PdL^N,O₂(py) образом. Для (neophyl)PdL^N,O₄(py) получаемые значения TOF ниже, чем для (neophyl)PdL^N,O₁(py) или (neophyl)PdL^N,O₂(py), но генерируемый в первом случае катализатор гораздо более стабилен. Повышение стабильности катализатора может быть обусловлено более сильными основными свойствами и более высокой способностью к координации пиридинацетатного лиганда по сравнению с пиридинкарбоксилатными производными. Учитывая это, низкая активность пиридинсульфонатного комплекса (neophyl)PdL^N,O₅(py), вероятно, является следствием высокой скорости разложения, поскольку способность к координации сульфонатной группы заметно ниже, чем карбоксилатной.

5. НИТРОЗИЛКАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

В продолжение наших исследований карбоксилатных комплексов палладия как катализаторов аэробного окисления спиртов были изучены 4-ядерные нитрозилкарбоксилатные комплексы Pd₄(μ-NO)₂(μ-RCO₂)₆ (R = CH₂Cl, CH₃, ^{tert}Bu и CH₂=C(Me)) [48]. Условия проведения процесса были аналогичными выбранным ранее для неофильных комплексов палладия, содержащих анионы N-гетероциклокарбоновых кислот, которые описаны в предыдущем разделе [96].

В окислении того же ряда спиртов (бензиловый спирт, (–)-ментол, (E)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-ол (ДФП), (E)-гекс-2-ен-1-ол (2-гексенол), деканол-1) все комплексы показывают высокую селективность, превышающую 90%,

при этом наименьшую активность демонстрирует нитрозилметакрилат палладия – по всей видимости, вследствие высокой скорости распада катализатора, что подтверждается образованием значительного количества палладиевой черни. Активность трех других комплексов сопоставима и в целом может рассматриваться как средняя. Интересно отметить, что пиридин, вообще говоря, является более слабым основанием (pK_a 8.77) нежели свободные карбоксилат-ионы (pK_a ≥9), поэтому повышение конверсии при добавлении пиридина указывает на то, что большая часть карбоксилатных групп остается в координированном состоянии, поскольку именно координация положительно заряженными атомами металла понижает основность карбоксилат-ионов. Следовательно:

- каталитически активные комплексы палладия содержат карбоксилатные группы;
- внутримолекулярное депротонирование спиртов координированными карбоксилатными группами не является эффективным.

Подтверждением первому предположению служит сопоставление активности нитрозилацетата и нитрозилпивалата. Основные свойства пивалат- и ацетат-ионов очень близки (pK_a пивалевой и уксусной кислот составляют 5.03 и 4.75 соответственно), в то время как стерические отличаются весьма значительно. При этом активность нитрозилпивалата чуть ниже активности нитрозилацетата в случае всех субстратов за исключением бензилового спирта. В наибольшей степени этот эффект выражен для ДФП и (–)-ментола – т.е. наиболее стерически нагруженных субстратов. Хорошо известно, что пивалатные комплексы обычно менее активны по сравнению с соответствующими ацетатными, но в то же время более стабильны, и можно полагать, что именно повышенная стабильность приводит к некоторому увеличению конверсии в присутствии нитрозилпивалата для бензилового спирта. Снижение конверсии в случае большинства спиртов указывает на сохранение карбоксилатных ионов в составе каталитически активных частиц, а выраженность эффекта для стерически затрудненных спиртов позволяет заключить, что карбоксилат- и алколят-ионы координируются одним атомом Pd в *цис*-положении.

Все перечисленные предположения об особенностях механизма окисления спиртов в присутствии нитрозилкарбоксилатов палладия подтверждаются результатами квантово-хими-

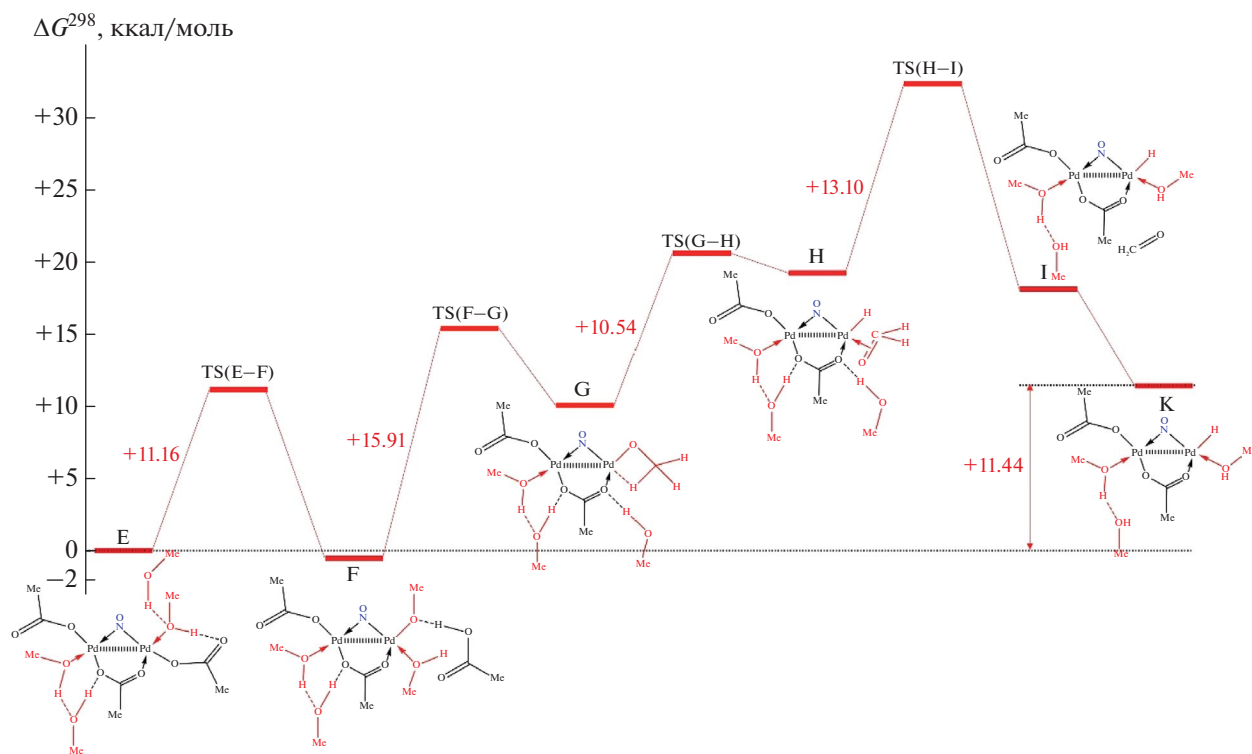


Рис. 6. Возможный маршрут окисления метанола в координационной сфере комплекса E по данным PBE/L11 расчетов.

ческого моделирования (раздел 2). Исходя из того, что комплекс E на рис. 4 является основной каталитически активной формой, было проведено моделирование дальнейшего процесса окисления спирта в его координационной сфере. Механизм аэробного окисления спиртов на палладиевых катализаторах обсуждался выше, однако проведенные расчеты показали, что в случае полиядерных нитрозильных комплексов палладия механизм, по всей видимости, должен быть отличаться. На рис. 6 приведены оптимизированные структуры соответствующих комплексов и энергетические характеристики (активационные барьеры) их взаимных переходов.

Согласно полученным данным, гидридный комплекс палладия образуется в результате протекания следующих реакций: перенос протона с координированной молекулы спирта на ацетатный лиганд ($E \rightarrow F$), изменение координации молекулы спирта ($F \rightarrow G$), отрыв атома водорода от CH_3OH с образованием $CH_2=O$ ($G \rightarrow H$), замещение $CH_2=O$ в координационной сфере палладия на еще одну молекулу CH_3OH ($H \rightarrow I$) и, наконец, удаление $CH_2=O$ из реагирующей системы ($I \rightarrow K$). Как видно из рис. 6, общий активационный барьер достигает 32.3 ккал/моль относительно исходной структуры E. Кроме того,

общее изменение энергии Гиббса при превращении $E \rightarrow I$ составляет +11.44 ккал/моль. Таким образом, изученный маршрут представляется маловероятным, и отрыву молекулы формальдегида, по всей видимости, предшествуют стадии присоединения молекулы кислорода и образования молекулы H_2O_2 . Изучение данного маршрута является предметом дальнейших исследований.

6. СИСТЕМЫ $Pd(RCO_2)_2/PY$ – НОВЫЙ ВЗГЛЯД

Системы $Pd(OAc)_2/L$, где L – N-донорный лиганд, раньше всех начали применяться в аэробном окислении спиртов и довольно часто используются в качестве реперных. При этом, однако, о свойствах аналогичных систем на основе других бинарных карбоксилатов практически ничего не известно. Более того, внимательный анализ данных о простейшей системе $Pd(OAc)_2/py$ показывает, что и она изучена весьма ограниченным образом. Совсем недавно нами было начато детальное исследование кинетики и механизма окисления спиртов системами $Pd(RCO_2)_2/L$, где L – N-донорный лиганд. В частности, мы изучили кинетику окисления бензилового спирта в присутствии ацетата пал-

Таблица 2. Выход бензальдегида в реакции окисления бензинового спирта в присутствии $\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2/\text{py}^*$

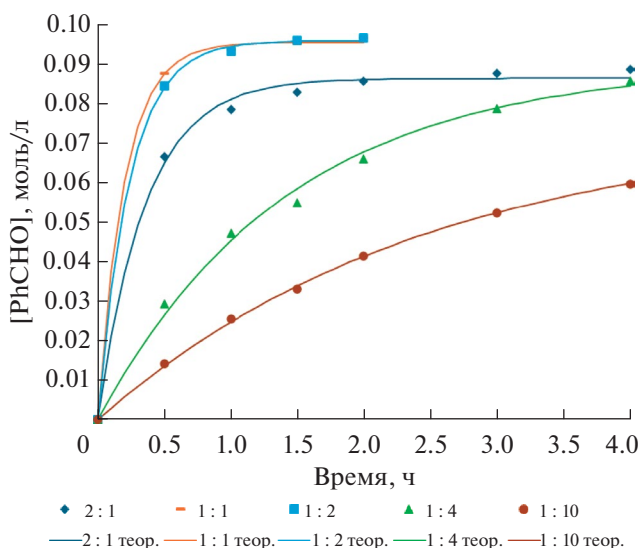
R	Содержание катализатора в расчете на Pd, мол. %	Pd/py	Выход, %
Me	5.0	2 : 1	88.6
Me	5.0	1 : 1	>98
Me	2.5	1 : 1	85.2
Me	1.0	1 : 1	61.6
CH_2Cl	5.0	1 : 1	83.6
Me	5.0	1 : 2	>98
CH_2Cl	5.0	1 : 2	53.0
Me	5.0	1 : 3	88.5
CH_2Cl	5.0	1 : 3	6.1
Me	5.0	1 : 4	85.8
Me	5.0	1 : 5	74.2
Me	5.0	1 : 10	59.8

*Условия процесса: $T = 80^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 1$ атм, 4 ч.**Таблица 3.** Константы скорости разложения катализаторов ($k_{\text{разл}}$) и окисления бензинового спирта (k_p) в присутствии $\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2/\text{py}^*$

R	Содержание катализатора в расчете на Pd, мол. %	Pd/py	k_p (TOF), ч^{-1}	$k_{\text{разл}}$ ($t_{1/2}$) ч
Me	5.0	2 : 1	48.4	2.8
Me	5.0	1 : 1	95.5	5.0
Me	2.5	1 : 1	91.5	2.8
Me	1.0	1 : 1	72.5	1.2
CH_2Cl	5.0	1 : 1	40.2	2.5
Me	5.0	1 : 2	80.6	4.2
CH_2Cl	5.0	1 : 2	6.0	0.5
Me	5.0	1 : 3	21.0	1.2
CH_2Cl	5.0	1 : 3	0.5	0.2
Me	5.0	1 : 4	12.6	0.7
Me	5.0	1 : 5	9.8	0.6
Me	5.0	1 : 10	6.0	0.4

*Условия процесса: $T = 80^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 1$ атм.

ладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или монохлорацетата палладия $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2$ в атмосфере чистого кислорода (1 бар) при температуре 80°C с добавлением пиридина в широком диапазоне соотношений Pd/py (от 2 : 1 до 1 : 10). Результаты представлены в табл. 2. Окисление бензинового спирта протекает селективно, единственным идентифицированным продуктом оказался, как и следовало ожидать, бензальдегид. Обработка полученных зависимостей концентрации спирта от времени реакции в рамках предложенной ранее модели

**Рис. 7.** Экспериментальные и теоретические зависимости концентрации бензальдегида от времени в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{py}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 1$ атм.

(см. раздел 4) показала хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных (рис. 7). В табл. 3 приведены результаты расчетов констант скорости разложения катализаторов ($k_{\text{разл}}$) и собственно окисления спирта (k_p).

Нетрудно видеть, что обе константы достигают максимальных значений при соотношении $\text{Pd/py} = 1 : 1$ как в случае ацетата, так и монохлорацетата палладия. Ацетат палладия демонстрирует вдвое большую активность при соотношении $\text{Pd/py} = 1 : 1$ по сравнению с монохлорацетатом, при этом с ростом содержания пиридина активность монохлорацетата палладия падает быстрее, и уже при соотношении $\text{Pd/py} = 1 : 3$ становится исчезающе низкой. В то же время активность монохлорацетата палладия при соотношении $\text{Pd/py} = 1 : 1$ выше, чем ацетата палладия при соотношениях 1 : 3 и более, однако она в значительной мере нивелируется высокой скоростью разложения катализатора.

Интересно отметить, что, в то время как определенная константа скорости реакции практически не зависит от концентрации металла, как и следовало ожидать, константа скорости разложения (деактивации) катализатора изменяется пропорционально концентрации палладия. Это, по всей видимости, связано с тем, что процесс разложения протекает с участием палладия в неактивной форме — в частности, в присутствии уже сформировавшихся частиц компактного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селективное аэробное окисление спиртов представляет собой один из ключевых процессов современного органического синтеза. Системы на основе карбоксилатных комплексов палладия — наиболее распространенные и перспективные катализаторы для процессов такого рода. Несмотря на интенсивное изучение их поведения и наличие определенного консенсуса по механизму, в этой области по-прежнему остается широкое поле для исследований. В частности, нельзя считать до конца проясненными вопросы о способах активации палладиевых комплексов и путях их вхождения в каталитический цикл, о влиянии заместителей в карбоксилатных лигандах, о точном составе каталитически активных форм и о путях их деградации и выхода из каталитического цикла. До сих пор не решена задача окисления широкого круга функционализированных спиртов, содержащих хорошо координируемые металлом группы. Многие исследователи, и в их числе Олег Наумович Темкин, внесли существенный вклад в определение особенностей механизма и кинетики взаимодействия карбоксилатных комплексов палладия со спиртами. Однако, несомненно, эта работа далека от завершения и требует применения наиболее современных подходов, таких как анализ фазовых траекторий реакций [102] и др.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований карбоксилатных комплексов палладия и их применения в тонком органическом синтезе (проект № 23-73-00123).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stahl S.S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 3400.
2. *Zeni G., Larock R.C.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 2285.
3. *Sigman M.S., Jensen D.R.* // *Acc. Chem. Res.* 2006. V. 39. P. 221.
4. *Beccalli E.M., Broggini G., Martinelli M., Sottocornola S.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 5318.
5. *Minatti A., Muñiz K.* // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1142.
6. *Karimi B., Zamani A.* // *J. Iran. Chem. Soc.* 2008. V. 5. P. S1.
7. *Chen X., Engle K.M., Wang D.-H., Yu J.-Q.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 49. P. 5094.
8. *Yeung C.S., Dong V.M.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1215.
9. *Liu C., Zhang H., Shi W., Lei A.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1780.
10. *McDonald R.I., Liu G., Stahl S.S.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2981.
11. *Liron F., Obble J., Lorion M.M., Poli G.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. P. 5863.
12. *Wang D., Weinstein A.B., White P.B., Stahl S.S.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2636.
13. *Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 5. С. 614.
14. *Тёмкин О.Н.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 5. С. 528.
15. *Костюкович А.Ю., Патиль Е.Д., Бурыкина Ю.В., Анаников В.П.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 1. С. 53.
16. *Hudlicky M.* *Oxidations in Organic Chemistry.* American Chemical Society, Washington DC, 1990.
17. *Tojo G., Fernández M.* *Oxidation of Alcohol to Aldehydes and Ketones: A Guide to Common Practice.* New York: Springer, 2006.
18. *Sheldon R.A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1437.
19. *Modern Oxidation Methods.* Ed. Bäckvall J.E. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
20. *Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2329.
21. *Schultz M.J., Sigman M.S.* // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 8227.
22. *Berzelius J.J.* // *Pogg. Ann.* 1828. V. 13. P. 435.
23. *Tsuji J.* *Palladium Reagents and Catalysts. New Perspectives for the 21st Century.* Chichester. U.K.: J. Wiley & Sons, 2004.
24. *Jira R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 9034.
25. *Keith J.A., Henry P.M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 9038.
26. *Stahl S.S.* // *Science.* 2005. V. 309. P. 1824.
27. *Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R., Heffer J.P., Wilkinson G.* // *J. Chem. Soc.* 1965. P. 3632.
28. *Бацанов А.С., Тимко Г.А., Стручков Ю.Т., Гэрбэлэу Н.В., Индричан К.М., Попович Г.А.* // *Коорд. химия.* 1989. Т. 15. № 5. С. 688.
29. *Bancroft D.P., Cotton F.A., Falvello L.R., Schwotzer W.* // *Polyhedron.* V. 7. № 8. P. 615.
30. *Козицына Н.Ю., Мартенс М.В., Столяров И.П., Нефедов С.Е., Варгафтик М.Н., Еременко И.Л., Моисеев И.И.* // *Журн. неорг. химии.* 1999. Т. 44. № 11. С. 1915.

31. Ефименко И.А., Подобедов Р.Е., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г., Гарбузова И.А., Локишин Б.В., Максимов А.Л., Флид В.Р. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 8. С. 625.
32. Stromnova T.A., Monakhov K.Yu., Campora J., Palma P., Carmona E., Alvarez E. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. P. 4111.
33. Willcox D., Chappell B.G.N., Hogg K.F., Calleja J., Smalley A.P., Gaunt M.J. // Science. 2016. V. 354. P. 851.
34. Moiseev I.I., Stromnova T.A., Vargaftik M.N., Mazo G. Ja., Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978. V. 1. P. 27.
35. Stromnova T.A., Shishilov O.N., Dayneko M.V., Monakhov K.Yu., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 3730.
36. Shishilov O.N., Ankudinova P.V., Nikitenko E.V., Churakov A.V., Garbuzova I.A., Akhmadullina N.S., Minaeva N.A., Demina L.I., Efimenko I.A. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 767. P. 112.
37. Kirik S.D., Mulagaleev R.F., Blokhin A.I. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2004. V. C60. P. m449.
38. Marson A., van Oort A.B., Mul W.P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 3028.
39. Bakhmutov V.I., Berry J.F., Cotton F.A., Ibragimov S., Murillo C.A. // Dalton Trans. 2005. P. 1989.
40. Bianchini C., Meli A., Oberhauser W. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 4281.
41. Zagorodnikov V.P., Ryabov A.D., Yatsimirskii A.K. // Kinet. Catal. 1981. V. 22. P. 132.
42. Khabibulin V.R., Kulik A.V., Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Nosova V.M., Ustynyuk Yu.A., Bel'skii V.K., Stash A.I., Lysenko K.A., Antipin M.Yu. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. P. 228.
43. Nosova V.M., Ustynyuk Yu.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A.V., Storozhenko P.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 9300.
44. Bedford R.B., Bowen J.G., Davidson R.B., Haddow M.F., Seymour-Julen A.E., Sparkes H.A., Webster R.L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6591.
45. Stromnova T.A., Paschenko D.V., Boganova L.I., Daineko M.V., Katser S.B., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 350. P. 283.
46. Shishilov O.N., Stromnova T.A., Efimenko I.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Minaeva N.A. // J. Organomet. Chem. 2011. P. 2023.
47. Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., Rezinkova Ya.N., Podobedov R.E., Churakov A.V., Efimenko I.A. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 3712.
48. Shishilov O.N., Shamsiev R.S., Akhmadullina N.S., Naumova V.A., Flid V.R. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1173. P. 974.
49. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 48. P. 9034.
50. Keith J.A., Henry P.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9038.
51. Gilgorich K.M., Sigman M.S. // Chem. Commun. 2009. P. 3854.
52. Peterson K.P., Larock R.C. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 10. P. 3185.
53. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Uemura S. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 18. P. 6750.
54. Schultz M.J., Park C.C., Sigman M.S. // Chem. Commun. 2002. P. 3034.
55. Schultz M.J., Hamilton S.S., Jensen D.R., Sigman M.S. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 9. P. 3343.
56. Steinhoff B.A., Fix S.R., Stahl S.S. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 5. P. 766.
57. Steinhoff B.A., Guzei I.A., Stahl S.S. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 36. P. 11268.
58. Schultz M.J., Adler R.S., Zierkiewicz W., Privalov T., Sigman M.S. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8499.
59. ten Brink G.-J., Papadogianakis G., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 194–195. P. 435.
60. ten Brink G.-J., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. // Science. 2001. V. 287. № 5458. P. 1636.
61. ten Brink G.-J., Arends I.W.C.E., Hoogenraad M., Verspui G., Sheldon R.A. // Adv. Synth. Catal. 2003. V. 345. P. 1341.
62. ten Brink G.-J., Arends I.W.C.E., Hoogenraad M., Verspui G., Sheldon R.A. // Adv. Synth. Catal. 2003. V. 345. P. 497.
63. Jensen D.R., Pugsley J.S., Sigman M.S. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 30. P. 7475.
64. Ferreira E.M., Stoltz B.M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 31. P. 7725.
65. Jensen D.R., Schulz M.J., Mueller J.A., Sigman M.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 32. P. 3810.
66. Paavola S., Zatterberg K., Privalov T., Csöregi I., Moberg C. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. № 2–3. P. 237.
67. Urgoitia G., SanMartin R., Herrero M.T., Domínguez E. // Green Chem. 2011. V. 13. P. 2161.
68. Pearson D.M., Conley N.R., Waymouth R.M. // Organometallics. 2011. V. 30. № 6. P. 1445.
69. ten Brink G.-J., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. № 3–4. P. 355.
70. Steinhoff B.A., Stahl S.S. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 13. P. 4348.
71. Trend R.M., Stoltz B.M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 14. P. 4482.
72. Trend R.M., Stoltz B.M. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 47. P. 15957.
73. Ebner D.C., Bagdanoff J.T., Ferreira E.M., McFadden R.M., Caspi D.C., Trend R.M., Stoltz B.M. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 47. P. 12978.

74. Privalov T., Linde C., Zatterberg K., Moberg C. // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 5. P. 885.
75. Stahl S.S., Thorman J.L., Nelson R.C., Kozee M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 29. P. 7188.
76. Konnick M.M., Guzel I.A., Stahl S.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 33. P. 10212.
77. Popp B.V., Wendlandt J.E., Landis C.R., Stahl S.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 3. P. 601.
78. Keith J.M., Nielsen R.J., Oxgaard J., Goddard W.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 38. P. 13172.
79. Denney M.C., Smythe N.A., Cetto K.L., Kemp R.A., Goldberg K.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 8. P. 2058.
80. Keith J.M., Muller R.P., Kemp R.A., Goldberg K.I., Goddard W.A., Oxgaard J. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 24. P. 9631.
81. Keith J.M., Goddard W.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 4. P. 1416.
82. Popp B.V., Stahl S.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 14. P. 4410.
83. Popp B.V., Stahl S.S. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 12. P. 2915.
84. Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. № 5. P. 706.
85. Steinhoff B.A., King A.E., Stahl S.S. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. № 5. P. 1861.
86. Mueller J.A., Jensen D.R., Sigman M.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 28. P. 8202.
87. Bettucci L., Bianchini C., Filippi J., Lavacchi A., Overhauser W. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. № 11. P. 1797.
88. Zhao J., Hasslink H., Hartwi J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 30. P. 7220.
89. Macgregor S.A., Vadivelu P. // *Organometallics*. 2007. V. 26. № 15. P. 3651.
90. Zhao H., Ariafard A., Lin Z. // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 4. P. 812.
91. Theofanis P.L., Goddard R.A. // *Organometallics*. 2011. V. 30. № 18. P. 4941.
92. Farfard C.M., Ozerov O.V. // *Inorg. Chim. Acta*. 2007. V. 360. P. 286.
93. Melero C., Martínez-Prieto L.M., Palma P., del Río D., Álvarez E., Cámpora J. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 8851.
94. Schultz M.J., Hamilton S.S., Jensen D.R., Sigman M.S. // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. P. 3343.
95. Conley N.R., Labios L.A., Pearson D.M., McCrory C.L.C., Waymouth R.M. // *Organometallics*. 2007. V. 26. № 23. P. 5447.
96. Melero C., Shishilov O.N., Alvarez E., Palma P., Campora J. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 14087.
97. Urry W.H., Kharasch M.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. № 9. P. 1438.
98. Studer A., Bossart M. // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 9649.
99. Boisvert L., Denney M.C., Kloeck Hanson S., Goldberg K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 43. P. 15802.
100. Huacuja R., Graham D.J., Farfard C.M., Chen C.-H., Foxman B.M., Herbert D.E., Allinger G., Thomas C.M., Ozerov O.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 11. P. 3820.
101. Traubmann S., Alt H.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 289. P. 44.
102. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 4. С. 328.

Kinetics and Mechanism of Aerobic Oxidation of Alcohols in the Presence of Palladium Carboxylate Complexes. Review

O. N. Shishilov^{1, *}, V. A. Polyakova¹, N. S. Akhmadullina², R. S. Shamsiev¹, V. R. Flid¹

¹MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Vernadskogo avenue 86, Moscow, 119571 Russia

²A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of Russian Academy of Sciences, Leninsky avenue 49, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: oshishilov@gmail.com

The paper examines the kinetics and mechanism of aerobic oxidation of alcohols in the presence of various types of palladium carboxylate complexes, including binary carboxylates Pd(RCO₂)₂, complexes containing N-heterocyclocarboxylic acid anions, palladium nitrosyl carboxylates Pd₄(NO)₂(RCO₂)₄, and also summarizes the currently available information on the direct interaction of palladium carboxylate complexes with alcohols.

Keywords: palladium, carboxylate, catalysis, oxidation, alcohols

FUNDING

We are grateful to Russian Science Foundation for financial support for studies of palladium carboxylate complexes and their applications for fine organic synthesis (project no.23-73-00123).

УДК 547.422.2:661.725.823

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА БУТИЛЛАКТАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Cu/SiO₂. ОБЗОР

© 2024 г. Р. А. Козловский^{a, *}, М. С. Воронов^a, В. Н. Сапунов^a,
Ю. П. Сучков^a, В. С. Дубровский^a, Д. С. Князев^a, И. А. Козловский^a,
Д. Ю. Ефимкин^{b, **}

^aФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^bООО “Цифровые технологии и платформы”, ул. Дубининская, 57, стр. 1а, Москва, 115054 Россия

*e-mail: kozlovskii.r.a@muctr.ru

**e-mail: EfimkinDIu@digtp.com

Поступила в редакцию 23.08.2024 г.

После исправления 21.10.2024 г.

Принята к публикации 23.10.2024 г.

Изучены кинетические закономерности реакции газофазного гидрогенолиза утиллактата на гетерогенном катализаторе 45.5% Cu/SiO₂, обеспечивающем высокую удельную производительность (до 6 г_{ПГ} г_{кат}⁻¹ ч⁻¹), конверсию бутиллактата (до 99.5%) и селективность образования 1,2-пропиленгликоля (до 97%) при 180°C, что позволяет рассматривать изучаемую реакцию в качестве перспективной для промышленного синтеза данного продукта. В результате исследований установлено влияние условий проведения процесса (давления, соотношения реагентов, концентрации продуктов, температуры) на скорость реакции, получено кинетическое уравнение, определены значения кинетических параметров этого уравнения, что делает возможным адекватное описание экспериментальных данных, и рассчитана наблюдаемая энергия активации реакции.

Ключевые слова: бутиллактат, гидрогенолиз, 1,2-пропиленгликоль, гетерогенный катализатор, кинетическое уравнение

DOI: 10.31857/S0453881124040022, EDN: RINWDC

ВВЕДЕНИЕ

1,2-Пропиленгликоль (1,2-ПГ) — многотоннажный продукт органического синтеза, мировой объем производства которого в 2024 г. достиг 4.09 млн тонн, а ожидаемый ежегодный прирост рынка составляет более 7% [1]. 1,2-ПГ в промышленности производят на основе нефтегазохимического сырья путем нескольких по-

следовательных технологических переделов по цепочке превращений сырье → пропилен → оксид пропилена → 1,2-ПГ [2]. Каждый из технологических переделов достаточно энергозатратный, и на каждом из них образуются побочные продукты и отходы.

В качестве альтернативной сырьевой базы для получения 1,2-ПГ уже более 10 лет назад стала рассматриваться глюкоза как возобновляемое сырье. Цепочка технологических переделов включает ферментативный синтез из глюкозы молочной кислоты (МК) с последующим гидрогенолизом молочной кислоты или ее алкиловых эфиров до пропиленгликоля [3]. Развитие прикладных исследований в этом направлении сдерживалось невысокими показателями конверсии, селективности и удельной производительности реакторов как на стадии ферментации глюкозы, так и на стадии гидрогенолиза МК и ее эфиров,

Сокращения и обозначения: 1,2-ПГ — 1,2-пропиленгликоль; МК — молочная кислота; БЛ — бутиллактат; β_{H_2} — начальное мольное соотношение потоков водорода и бутиллактата; β_{BuOH} — начальное мольное соотношение потоков бутанола и бутиллактата; $\beta_{ПГ}$ — начальное мольное соотношение потоков пропиленгликоля и бутиллактата; b_i — коэффициент адсорбции i -го компонента; P_i — парциальное давление i -го компонента; r — скорость реакции; k — константа скорости реакции; k_i — истинная константа скорости реакции; K_i — константа адсорбции i -го компонента; E_a — энергия активации; τ — время контакта.

что делало экономически неприемлемым такой путь производства 1,2-ПГ.

Однако последние достижения в разработке способов ферментации глюкозы, а также катализаторов гидрогенолиза позволяют достигать экономически выгодных показателей по выходу молочной кислоты и 1,2-ПГ, вследствие чего исследования в данном направлении снова приобрели актуальность. Так, А.Е. Кузнецов, Р.А. Козловский и сотр. разработали усовершенствованный метод ферментации глюкозы до L-молочной кислоты в проточном мембранном биореакторе в отъемно-доливном режиме и способ выделения L-молочной кислоты из ферментационной среды в виде бутиллактата [4–6]. Этот способ дает возможность синтезировать L-молочную кислоту с оптической чистотой не менее 99%, выходом 90–95% и удельной производительностью биореактора 30–50 г л⁻¹ ч⁻¹, причем последний показатель на порядок превышает удельную производительность периодических ферментеров, применяемых в настоящее время в промышленности. Разработанный способ выделения молочной кислоты в виде бутиллактата исключает накопление отходов сульфата кальция, который в современных технологиях получения молочной кислоты образуется в количестве 1 т на 1 т продукта.

А.А. Хасин, Т.П. Минюкова и сотр. синтезировали медьсодержащий катализатор 45.5% Cu/SiO₂ со структурой типа хризоколлы Cu₂H₂[Si₂O₅](OH)₄ · nH₂O, который обеспечивает газофазный гидрогенолиз алкиловых эфиров молочной кислоты до 1,2-ПГ с высокими показателями конверсии и селективности (выше 95%) в относительно мягких условиях проведения процесса (при давлении водорода 1–10 ат и температуре 170–220°C) [7–10].

Интерес к изучению катализаторов гидрогенолиза молочной кислоты и ее алкиловых эфиров до пропиленгликоля возник достаточно давно. В работе [11] приведен подробный обзор достижений в этой области за период 2001–2016 гг., из которого следует, что наиболее активными и селективными каталитическими системами являются Ru/C и Cu/SiO₂. К этому обзору можно добавить результаты работы [12], в которой исследовали катализатор Ru/TiO₂ в реакции гидрирования 1 М водного раствора молочной кислоты в автоклаве при давлении водорода 4 МПа, температуре 130°C, в результате чего после 20 ч реакции был получен пропиленгликоль с выходом 70% при конверсии МК 79%.

Гораздо меньше внимания в научной литературе уделено установлению вида кинетических уравнений для описания процесса гидрогенолиза МК и ее эфиров. В работе [13] была изучена кинетика гидрогенолиза МК в проточном реакторе (Trickle Bed Reactor) со стационарным слоем катализатора Ru(5%)/C при давлении водорода 8.3 МПа, в диапазоне температур 80–100°C. Авторами получено кинетическое уравнение, соответствующее механизму Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$-r_{\text{МК}} = \frac{k C_{\text{МК}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{МК}} C_{\text{МК}})^2}, \quad (1)$$

где $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ – уравнение температурной зависимости константы скорости реакции; $K_i = A_{0,i} \exp(-\Delta H_i/RT)$ – уравнение температурной зависимости константы адсорбции i -го компонента; $C_{\text{МК}}$ – концентрация МК, моль/м³; P_{H_2} – парциальное давление водорода, Па. Были определены параметры этих уравнений: $k_0 = 0.024 \text{ м}_{\text{р-ра}}^3 \text{ м}_{\text{кат}}^{-3} \text{ МПа}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $A_{0,\text{МК}} = 8.0 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кмоль}$, $A_{0,\text{H}_2} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ МПа}^{-1}$, $E_a = 12.4 \text{ кДж/кмоль}$, $\Delta H_{\text{МК}} = -47.8 \text{ кДж/кмоль}$, $\Delta H_{\text{H}_2} = -79.8 \text{ кДж/кмоль}$.

Кинетическое описание реакции гидрогенолиза бутиллактата (БЛ) до 1,2-ПГ до настоящего времени отсутствует. Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей газофазного гидрогенолиза БЛ на медьсодержащем катализаторе 45.5% Cu/SiO₂ с установлением вида кинетического уравнения и определением численных значений кинетических параметров этого уравнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным реагентом служил бутиллактат марки “ч”, который дополнительно очищали ректификацией при атмосферном давлении с отбором фракции с температурой кипения 186–187°C и содержанием основного вещества не менее 99.7%. Водород использовали особой чистоты марки 6.0 (содержание основного вещества – 99.9999%).

В качестве гетерогенного катализатора применяли гранулированный АХН-М состава CuO/SiO₂ с содержанием меди 45.5 мас. %, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Исходный катализатор представлял собой формованные гранулы зелено-го цвета с насыпной плотностью 0.34 г/см³.

Таблица 1. Параметры программы восстановления катализатора

Этап	Содержание Н ₂ в смеси с азотом, %	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Длительность этапа, мин
1	2	от 20 до 100	1	80
2	2	от 100 до 130	0.2	150
3	2	130	0	60
4	2	от 130 до 175	0.2	225
5	2	175	0	60
6	2	от 175 до 230	0.2	275
7	2	от 230 до 270	1	40
8	100	270	0	40

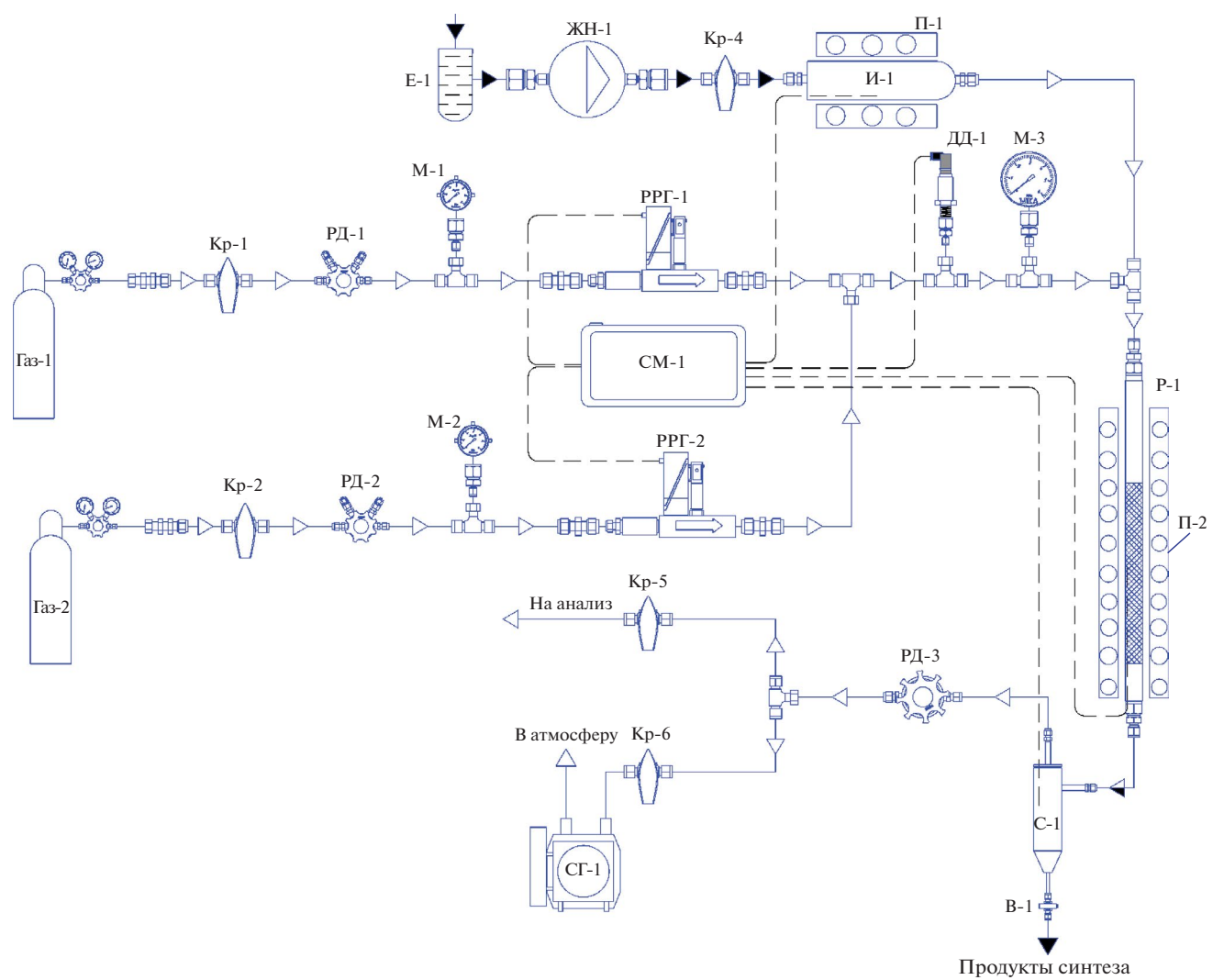


Рис. 1. Схема лабораторной каталитической установки: Е1 – емкость с исходными жидкими компонентами, ЖН-1 – насос жидкостный, Газ-1 – баллон с водородом, Газ-2 – баллон с азотом, Кр-1–Кр-6 – кран шаровый, РД1, РД2 – регулятор давления, М-1, М-2, М-3 – манометр, РРГ-1, РРГ-2 – регулятор расхода газа, ДД-1 – датчик давления, СМ-1 – смеситель, И-1 – испаритель, П-1 – печь испарителя, Р-1 – реактор, П-2 – печь реактора, С-1 – сепаратор, РД-3 – регулятор давления в реакторе, СГ-1 – счетчик газа.

Для кинетических исследований его измельчали и просеивали через сита с отбором фракции 0.125–0.25 мм. Перед использованием катализатор восстанавливали непосредственно в реакторе сначала азотно-водородной смесью, затем чистым водородом с постепенным подъемом температуры по программе, приведенной в табл. 1.

Кинетические эксперименты проводили на автоматизированной лабораторной реакторной каталитической установке ПУ-1 производства ООО НПП “ИНТОР”, схема которой представлена на рис. 1. Реактор представляет собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 мм, снабженный внутренней термопарой, расположенной в слое катализатора, для контроля и регулировки температуры реакции.

Состав жидких продуктов гидрогенолиза, накапливающихся в сепараторе С-1, определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Хроматек Кристаллюкс 2000 (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 50 м с нанесенной фазой FFAP, газ-носитель — азот. Количественный анализ осуществляли методом внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовали н-гептанол. Количественно находили концентрации следующих веществ: бутиллактат, бутанол, 1,2-ПГ, ацетол, пропанол-1, пропанол-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение диапазона мольного соотношения H_2 /БЛ

Для планирования условий кинетических экспериментов при повышенном давлении были определены граничные условия по мольному соотношению H_2 : БЛ, обеспечивающие полноту

испарения БЛ и нахождения его в газовой фазе, чтобы избежать его конденсации в условиях реакции. С этой целью были проведены расчеты в программе Aspen plus 8.2, результаты которых представлены в табл. 2. Во всех кинетических экспериментах использовали мольное соотношение H_2 : БЛ выше, чем указано в табл. 2 для соответствующих значений температуры и давления.

Определение стабильности работы катализатора и селективности образования 1,2-ПГ

Для оценки стабильности работы катализатора был проведен эксперимент при 180°C, 10 ат, мольном соотношении H_2 : БЛ = 40, загрузке катализатора 0.4 г, условном времени пребывания $\tau = 0.15$ г л⁻¹ ч. Условное время пребывания (далее — время контакта) рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{m_K}{W_{cm}}, \quad (2)$$

где m_K — масса катализатора, г; W_{cm} — объемный расход смеси на входе в реактор при температуре и давлении эксперимента, л/ч.

Зависимости конверсии БЛ и селективности образования 1,2-ПГ от времени работы катализатора представлены на рис. 2. За 200 ч работы конверсия БЛ падает с 99.5 до 96.3%, т.е. всего на 3.2%. Селективность за это время практически не изменяется и остается на уровне 97%. Удельная производительность катализатора по пропиленгликолю снижается незначительно с 6.0 до 5.8 г_{ПГ} г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ и сохраняется на достаточно высоком уровне. На основании полученных результатов принято решение проводить кинетические эксперименты на одной загрузке свежего катализатора в течение не более 100 ч суммарного времени его работы.

Таблица 2. Значения минимально допустимого мольного отношения H_2 : БЛ, обеспечивающего газообразное состояние БЛ для разных температур и давлений смеси

Температура, °С	Давление насыщенных паров БЛ, ат	Минимальное мольное отношение H_2 : БЛ для соответствующего давления смеси			
		2 ат	5 ат	10 ат	15 ат
170	0.65	3.07	7.68	15.36	23.04
175	0.76	2.64	6.60	13.20	19.81
180	0.88	2.28	5.70	11.40	17.09
185	1.01	1.97	4.94	9.87	14.81
190	1.16	1.72	4.29	8.59	12.88
195	1.33	1.50	3.75	7.50	11.25
200	1.52	1.31	3.28	6.57	9.85

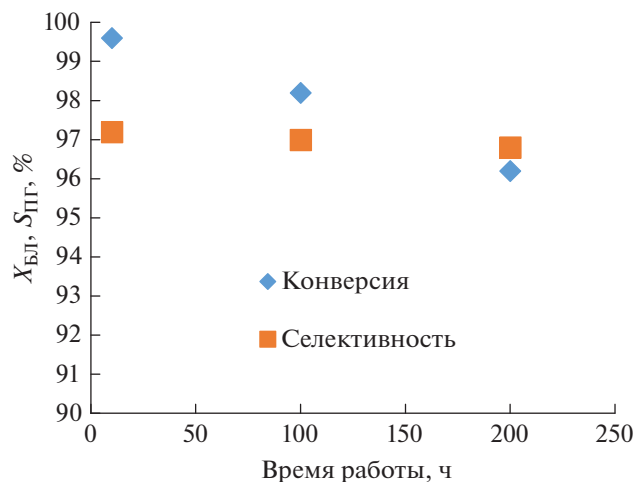


Рис. 2. Зависимости конверсии БЛ ($X_{\text{БЛ}}$) и селективности образования 1,2-ПГ ($S_{\text{ПГ}}$) от времени работы катализатора.

Анализ реакционной массы свидетельствует, что наиболее значимыми побочными продуктами процесса являются ацетол, пропанол-1 и пропанол-2, что хорошо соответствует данным о селективности реакции и предполагаемой схеме превращений на изучаемом катализаторе, представленным в работе [10]. На рис. 3 приведены графики изменения массовой концентрации этих веществ в жидких продуктах гидрогенолиза в зависимости от конверсии БЛ при следующих условиях реакции: 180°C, 10 ат, молярное соотношение $\text{H}_2 : \text{БЛ} = 40$. На рис. 4 показана зависимость селективности образования 1,2-ПГ от конверсии БЛ. Полученные данные говорят о том, что молярная доля образования побочных продуктов не превышает 3.5% даже при степени конверсии БЛ близкой к 100%. Это дает нам ос-

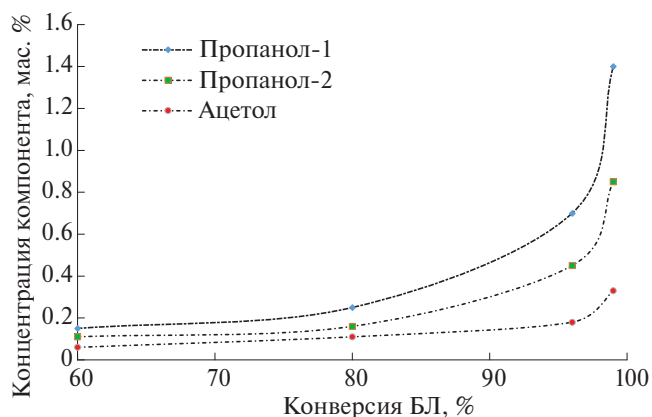


Рис. 3. Зависимость концентрации побочных продуктов от конверсии БЛ.

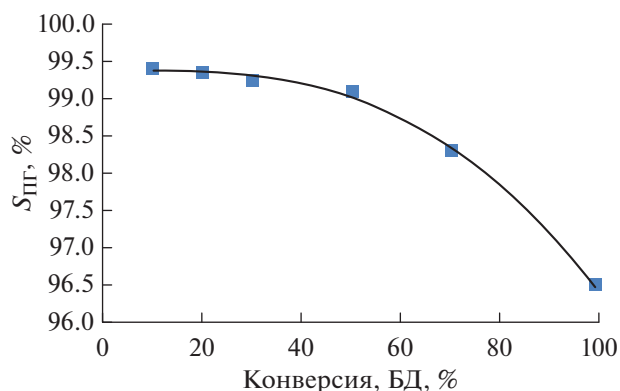
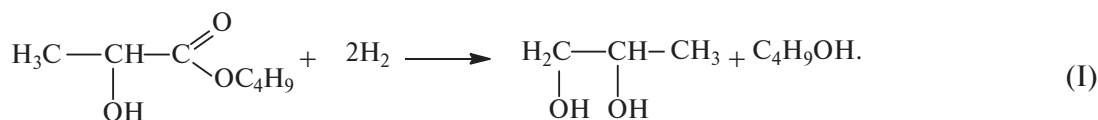


Рис. 4. Зависимость селективности образования 1,2-ПГ от конверсии БЛ.

нование считать наблюдаемую в экспериментах скорость расходования БЛ равной скорости реакции гидрогенолиза БЛ до 1,2-ПГ:



Влияние линейной скорости потока и размеров частиц катализатора

Для определения влияния линейной скорости потока реагентов и размера частиц катализатора на скорость реакции проведены эксперименты при давлении 10 ат, молярном соотношении $\text{H}_2 : \text{БЛ} = 40$ и температурах 170 и 180°C. При каждой температуре выполнено по два экспе-

римента при одинаковом времени контакта $\tau = 0.14 \text{ г л}^{-1} \text{ ч}$, но с разной загрузкой катализатора 0.7 и 2.8 г так, чтобы линейная скорость потока значительно различалась и составляла 1.64 и 6.6 см/с соответственно. В табл. 3 приведены значения конверсии БЛ в этих экспериментах. Как видно, для каждой температуры изменение линейной скорости потока в 4 раза практически не влияет на конверсию и селективность: эти

Таблица 3. Конверсия БЛ и селективность образования 1,2-ПГ в реакции гидрогенолиза бутиллактата в присутствии катализатора 45.5% Cu/SiO₂

Температура, °С	Линейная скорость реакционной смеси, см/с	Конверсия БЛ, %	Селективность образования 1,2-ПГ, %
170	1.64	94.8	98.1
	6.6	96.1	97.6
180	1.64	97.0	96.1
	6.6	98.2	95.5

показатели меняются не более чем на 1.5%, что укладывается в допустимую экспериментальную погрешность.

Для определения влияния размера частиц катализатора были подготовлены два образца катализатора с разным средним размером частиц: 0.125 мм и 0.4 мм. В экспериментах, проведенных на этих образцах при вышеуказанных условиях, конверсия БЛ составляет 97.0 и 95.8% для фракций 0.125 и 0.4 мм соответственно.

На основании полученных результатов сделан вывод об отсутствии внешнEDIффузионного и внутрEDIффузионного торможения при температурах 170–180°C и ниже и при размере гранул катализатора менее 0.4 мм, т.е. в этих условиях реакция протекает в кинетической области. Далее все кинетические эксперименты проводили, используя фракцию катализатора со средним размером частиц 0.125 мм. Загрузка катализатора составляла 0.7 г.

Влияние начального мольного соотношения H₂/БЛ

Были проведены эксперименты при 180°C и 10 ат и различном начальном мольном соотношении водорода к бутиллактату на входе в реактор (β_{H_2}): 20, 40, 60, 80, 100. Зависимости парциального давления БЛ ($P_{БЛ}$) от времени контакта в экспериментах с разным значением β_{H_2} представлены на рис. 5а. Из рисунка видно, что начальное парциальное давление водорода практически не меняется (находится в диапазоне от 9.52 до 9.9 ат). В то же время, при значительном уменьшении начального парциального давления БЛ с 0.48 до 0.1 ат наблюдается небольшое повышение начальной скорости реакции с 3.7 до 4.2 ат л г⁻¹ ч⁻¹. Из этого можно сделать вывод, что величина давления БЛ находится как в числителе, так и знаменателе кинетического уравнения, и порядок по БЛ в числителе меньше, чем в знаменателе.

Влияние общего давления

Эксперименты проводили при 180°C, начальном мольном соотношении потоков водорода и бутиллактата $\beta_{H_2} = 40$ и разным общим давлением 2, 5, 10 и 15 ат. Зависимости парциального давления БЛ ($P_{БЛ}$) от времени контакта в экспериментах при различных значениях β_{H_2} представлены на рис. 5б. Из рисунка видно, что с увеличением общего давления (а значит, и парциального давления реагентов) в 7.5 раз начальная скорость реакции увеличилась менее чем в 2 раза (с 2.98 до 5.58 ат л г⁻¹ ч⁻¹). Это свидетельствует о том, что адсорбция реагентов на поверхности катализатора влияет на скорость реакции, при этом величины парциальных давлений реагентов должны находиться как в числителе, так и в знаменателе кинетического уравнения, и порядок по реагентам в числителе меньше, чем в знаменателе.

Влияние бутанола

Эксперименты осуществляли при 180°C и 10 ат, постоянном начальном мольном соотношении потоков водорода и бутиллактата $\beta_{H_2} = 40$ с добавлением бутанола в начальную реакционную смесь. Начальное мольное соотношение потоков бутанола и бутиллактата (β_{BuOH}) составляло 0.0, 0.5 и 1.0. Зависимости парциального давления БЛ ($P_{БЛ}$) от времени контакта при разных значениях β_{BuOH} приведены на рис. 5в. Из рисунка видно, что добавление БЛ в начальную реакционную смесь практически не влияет на скорость реакции. Это говорит о том, что адсорбцией бутанола на активных центрах катализатора можно пренебречь.

Влияние 1,2-пропиленгликоля

Эксперименты осуществляли при 180°C и 10 ат, постоянном начальном мольном соотношении потоков водорода и бутиллактата $\beta_{H_2} = 40$ с добавлением 1,2-ПГ в начальную реакционную смесь. Начальное мольное соотношение потоков пропиленгликоля и бутиллактата ($\beta_{ПГ}$) сос-

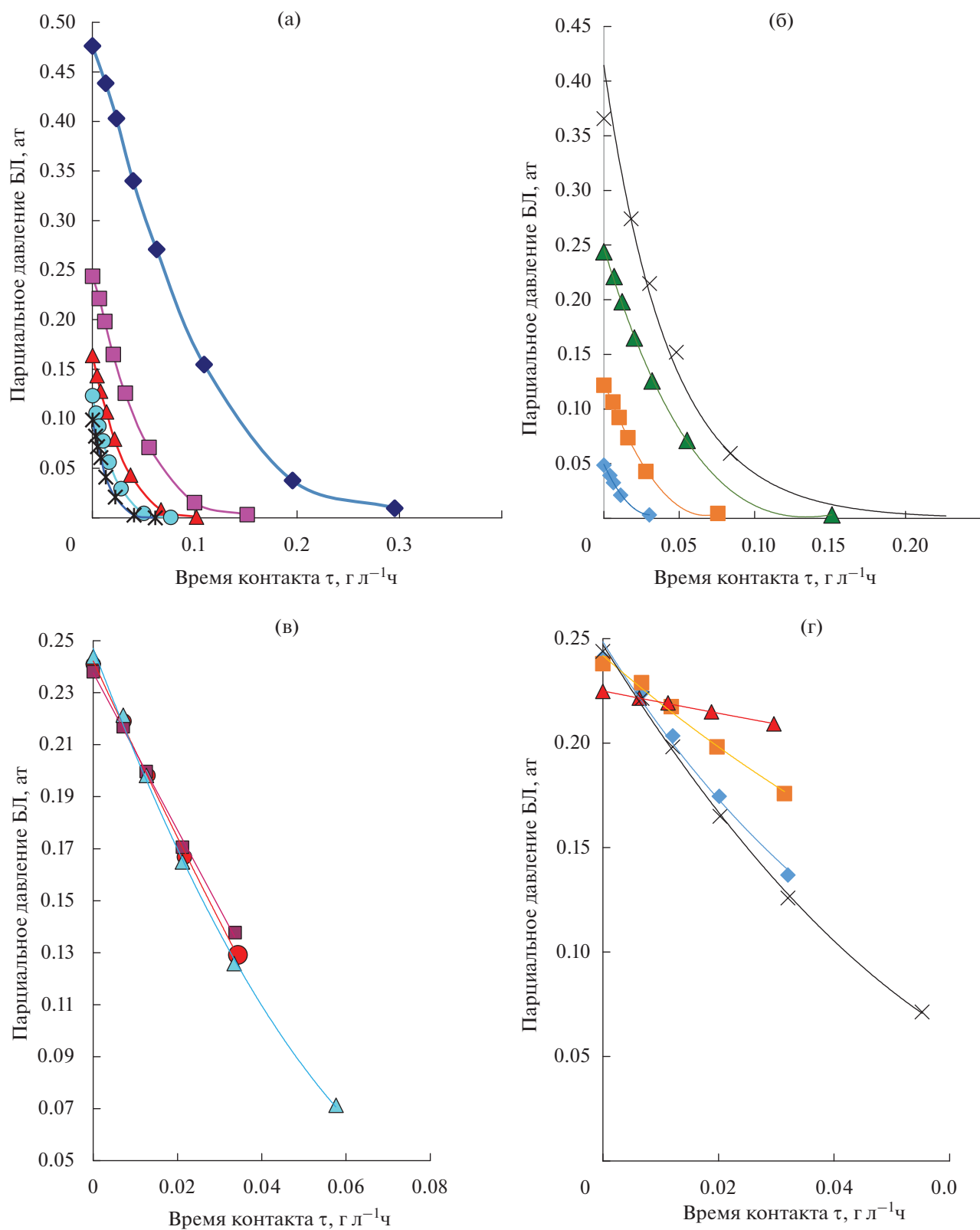


Рис. 5. Зависимость парциального давления бутиллактата ($P_{\text{БЛ}}$) от времени контакта (τ) при 180°C и следующих условиях: а — общее давление 10 ат, начальное мольное соотношение водорода : бутиллактат ($\beta_{\text{Н}_2}$) равно 20 (♦), 40 (■), 60 (▲), 80 (●), 100 (*); б — $\beta_{\text{Н}_2} = 40$, общее давление равно 2 (♦), 5 (■), 10 (▲), 15 (x) ат; в — общее давление 10 ат, $\beta_{\text{Н}_2} = 40$ моль/моль, начальное мольное соотношение бутанол : бутиллактат ($\beta_{\text{ВуОН}}$) равно 0 (▲), 0.5 (●), 1.0 (■); г — общее давление 10 ат, $\beta_{\text{Н}_2} = 40$, начальное мольное соотношение пропиленгликоль : бутиллактат ($\beta_{\text{ПГ}}$) равно 0 (x), 0.5 (♦), 1.0 (■), 3.5 (▲).

тавляло 0.0, 0.5, 1.0, 3.5. Зависимости парциального давления БЛ ($P_{\text{БЛ}}$) от времени контакта для экспериментов с различным значением $\beta_{\text{ПГ}}$ представлены на рис. 5г. Из рисунка следует, что добавление пропиленгликоля в начальную реакционную смесь заметно снижает скорость реакции. Это свидетельствует о конкурентной адсорбции пропиленгликоля на активных центрах катализатора. Полученные данные далее были использованы для определения вида кинетического уравнения (рис. 6в, уравнение (5)) и оценки значения коэффициента адсорбции пропиленгликоля.

Анализ результатов кинетических экспериментов и определение вида кинетического уравнения

Как было продемонстрировано выше, в исследуемых условиях реакция протекает в кинетической области: скорость процесса лимитируется скоростью химических превращений на каталитических центрах поверхности катализатора. На скорость реакции влияет адсорбция водорода, БЛ и 1,2-ПГ, при этом порядок по водороду и БЛ в числителе кинетического уравнения меньше, чем в знаменателе. На основании этого выдвинуто предположение, что кинетическое уравнение может иметь вид уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда для бимолекулярной реакции. Подобное уравнение (уравнение (1)) использовалось авторами в работе [13] для описания кинетики гидрогенолиза МК. Исследования по влиянию парциального давления компонентов показали, что скорость реакции возрастает с увеличением давления водорода и БЛ (рис. 5а, 5б). Также было обнаружено, что скорость реакции заметно снижается при добавлении в исходную реакционную массу 1,2-ПГ (рис. 5г). Результаты экспериментов с добавлением в реакционную массу бутанола свидетельствуют, что этот продукт практически не влияет на скорость реакции (рис. 5в). На основании этих наблюдений сделан вывод, что для описания скорости исследуемой реакции можно использовать псевдогомогенную кинетическую модель, соответствующую уравнению Ленгмюра–Хиншельвуда при конкурирующей адсорбции водорода, бутиллактата и пропиленгликоля, без учета адсорбции бутанола, но с учетом диссоциативной адсорбции водорода:

$$r = -\frac{dP_{\text{БЛ}}}{dt} = \frac{k P_{\text{БЛ}} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{\left(1 + b_{\text{БЛ}} P_{\text{БЛ}} + b_{\text{ПГ}} P_{\text{ПГ}} + b_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5}\right)^2}, \quad (3)$$

где $k = k_{\text{и}} b_{\text{БЛ}} b_{\text{H}_2}^{0.5}$; k – наблюдаемая константа скорости; $k_{\text{и}}$ – истинная константа скорости; $b_{\text{БЛ}}, b_{\text{ПГ}}, b_{\text{H}_2}$ – коэффициенты адсорбции БЛ, ПГ и водорода соответственно.

Для оценки применимости данного уравнения к описанию кинетики реакции была проведена серия линеаризаций экспериментальных зависимостей начальной скорости реакции (r_0) от начальных парциальных давлений компонентов. Начальные скорости находили по величине производной полиномиальной аппроксимирующей функции зависимости $P_{\text{БЛ}}$ от τ в точке $\tau = 0$. На рис. 6а представлена линейная корре-

ляция значений $\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.25}}{r_0^{0.5}}$ от $P_{\text{БЛ},0}$, полученная

обработкой экспериментальных кинетических зависимостей, приведенных на рис. 5а, в серии экспериментов с варьированием β_{H_2} и соответствующая уравнению:

$$\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.25}}{r_0^{0.5}} = \frac{1 + b_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.5}}{k^{0.5}} + \frac{b_{\text{БЛ}}}{k^{0.5}} P_{\text{БЛ},0}, \quad (4)$$

где r_0 – начальная скорость реакции, ат/ч; $P_{\text{БЛ},0}$ – начальное парциальное давление БЛ, ат; $P_{\text{H}_2,0}$ – начальное парциальное давление водорода, ат.

В этой серии экспериментов значения $P_{\text{H}_2,0}$ изменялись в очень узком интервале от 9.52 до 9.9 ат, поэтому первое слагаемое в правой части уравнения (4) можно считать примерно постоянной величиной. Экспериментальные данные аппроксимируются линейной зависимостью, соответствующей уравнению (4), с удовлетворительной точность корреляции $R^2 = 0.965$ (рис. 6а).

В серии экспериментов с варьированием общего начального давления при постоянном мольном соотношении водорода к БЛ (рис. 5б) наилучшей корреляции удалось добиться для за-

висимости $\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.75}}{r_0^{0.5}}$ от $P_{\text{БЛ},0}$, которая приведена на рис. 6б. Такая зависимость соответствует уравнению скорости (3), если предположить низкое значение коэффициента адсорбции водорода ($b_{\text{H}_2} \ll b_{\text{БЛ}}, b_{\text{ПГ}}$):

$$\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.75}}{r_0^{0.5}} = \frac{1}{k^{0.5} \beta_{\text{H}_2}^{0.25}} + \frac{b_{\text{БЛ}}}{k^{0.5} \beta_{\text{H}_2}^{0.25}} P_{\text{БЛ},0}. \quad (5)$$

В серии опытов с добавлением в исходную реакционную смесь 1,2-ПГ (рис. 5г) начальные парциальные давления БЛ и водорода изменяются в узких диапазонах: для БЛ – от 0.22 до

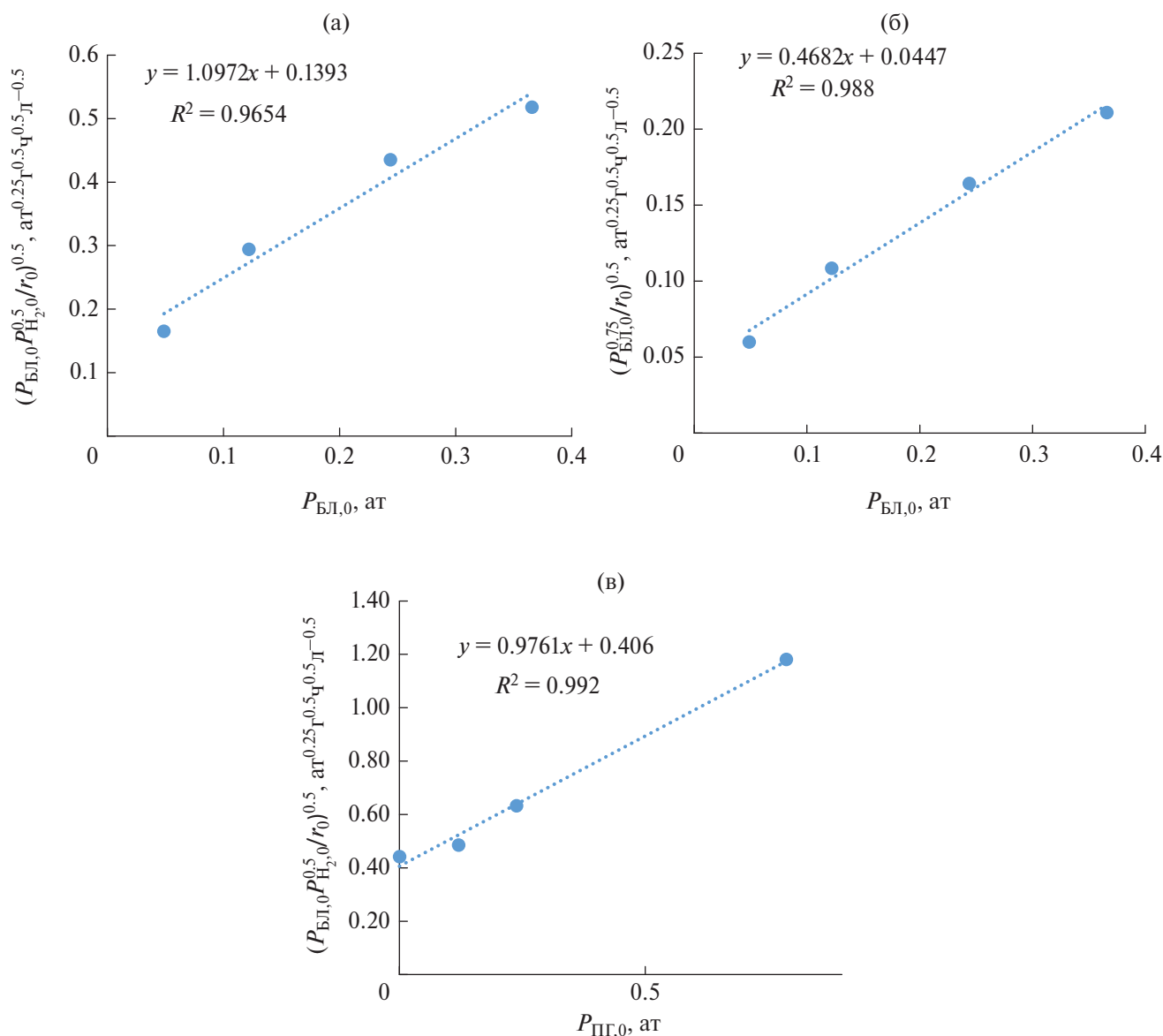


Рис. 6. Линейные корреляции, полученные при преобразовании кинетического уравнения: а – зависимость $\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.5} \times P_{\text{H}_2,0}^{0.25}}{r_0^{0.5}}$ от $P_{\text{БЛ},0}$ для серии экспериментов с варьированием P_{H_2} ; б – зависимость $\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.75}}{r_0^{0.5}}$ от $P_{\text{БЛ},0}$ для серии экспериментов с варьированием общего давления при $P_{\text{H}_2} = 40$; в – зависимость $\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.5} \times P_{\text{H}_2,0}^{0.25}}{r_0^{0.5}}$ от $P_{\text{ПГ},0}$ для серии экспериментов с варьированием $P_{\text{ПГ},0}$.

0.24 ат, а для водорода – от 8.99 до 9.76 ат. При этом величину начального парциального давления ПГ варьировали сильно, она составляла 0, 0.12, 0.238 и 0.787 ат. Начальная скорость в этих экспериментах значительно снижается с увеличением начального давления ПГ, что говорит о существенном влиянии адсорбции ПГ на кинетику реакции. Учитывая почти постоянные значения начальных давлений БЛ и водорода, можно считать сумму $(1 + b_{\text{БЛ}} P_{\text{БЛ},0} + b_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.5})$

в знаменателе уравнения (3) практически постоянной величиной. При таком допущении следовало ожидать линейную корреляцию, соответствующую уравнению:

$$\frac{P_{\text{БЛ},0}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.25}}{r_0^{0.5}} = \frac{1 + b_{\text{БЛ}} P_{\text{БЛ},0} + b_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2,0}^{0.5}}{k^{0.5}} + \frac{b_{\text{ПГ}}}{k^{0.5}} P_{\text{ПГ},0} \quad (6)$$

Данное предположение подтвердилось, как показано на рис. 6в.

Как видно из рис. 6а–6в, экспериментальные кинетические данные, полученные экстраполяцией в точке $\tau = 0$, линеаризуются с достаточно высокой точностью (точность линейной корреляции R^2 лежит в области 0.96–0.99). Это говорит о том, что предположение о виде кинетического уравнения (3) верно и может быть использовано для кинетического описания реакции. Следующим этапом стал расчет (оптимизация) значений констант, входящих в это уравнение и обеспечивающих адекватное описание всего массива экспериментальных кинетических данных.

Оптимизация констант кинетического уравнения

Полученные параметры линейных корреляций (рис. 6а–6в) позволили вычислить начальные приближения для констант уравнения (3). Из линейной аппроксимации на рис. 6б следует, что отношение углового коэффициента в уравнении (5) к свободному коэффициенту (отсекаемому отрезку) численно равно коэффициенту адсорбции БЛ $b_{\text{БЛ}}$, т.е. начальное приближение $b_{\text{БЛ}} = 0.4682/0.0447 \approx 10.5 \text{ ат}^{-1}$.

Начальное приближение эффективной константы скорости можно оценить через угловой коэффициент в уравнении (4) линейной корреляции, приведенной на рис. 6а, который соот-

ветствует отношению $\frac{b_{\text{БЛ}}}{k^{0.5}}$ и равен 1.0972. С учетом ранее найденного начального приближения $b_{\text{БЛ}}$ рассчитано начальное приближение этой константы: $k = (10.5/1.0972)^2 \approx 91.6 \text{ ат}^{-0.5} \text{ ч}^{-1}$. В уравнении (4) свободный коэффициент (отсекаемый отрезок) равен 0.1393, а по физическому смыслу он соответствует выражению $\frac{1 + b_{\text{Н}_2}^{0.5} P_{\text{Н}_2,0}^{0.5}}{k^{0.5}}$.

В серии экспериментов с варьированием $\beta_{\text{Н}_2}$ значение $P_{\text{Н}_2,0}^{0.5}$ изменяется в узком интервале 9.5–9.9 ат, поэтому, принимая среднее значение $P_{\text{Н}_2,0}^{0.5} = 9.7 \text{ ат}$ и найденное ранее начальное приближение k , было вычислено начальное приближение коэффициента адсорбции водорода $b_{\text{Н}_2} \approx 0.011 \text{ ат}^{-1}$.

Угловой коэффициент в уравнении (6) линейной корреляции, приведенной на рис. 6в, соответствует отношению $\frac{b_{\text{ПГ}}}{k^{0.5}}$ и равен 0.9761. С учетом начального приближения k рассчитано начальное приближение коэффициента адсорбции 1, 2-ПГ: $b_{\text{ПГ}} = 0.9761 k^{0.5} \approx 9.3 \text{ ат}^{-1}$.

Для решения нелинейной задачи оптимизации параметров кинетического уравнения (3) оно преобразовано в дифференциальное уравнение изменения степени конверсии БЛ ($X_{\text{БЛ}}$) от времени контакта:

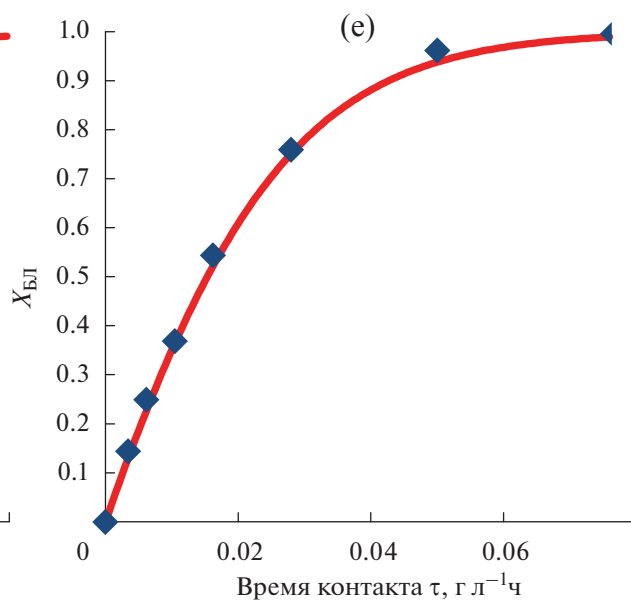
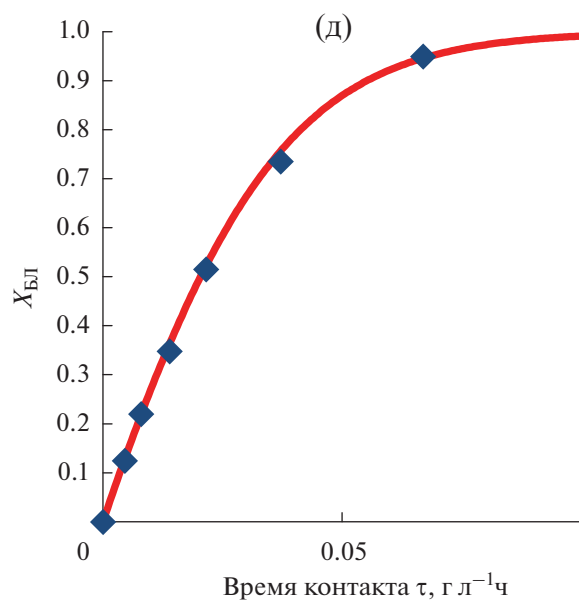
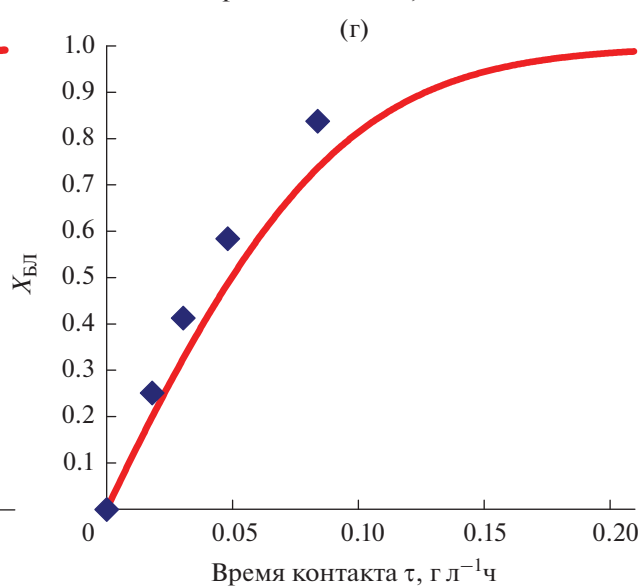
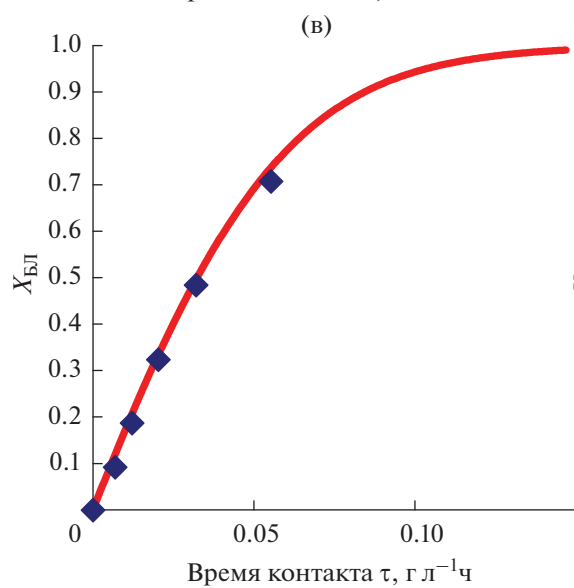
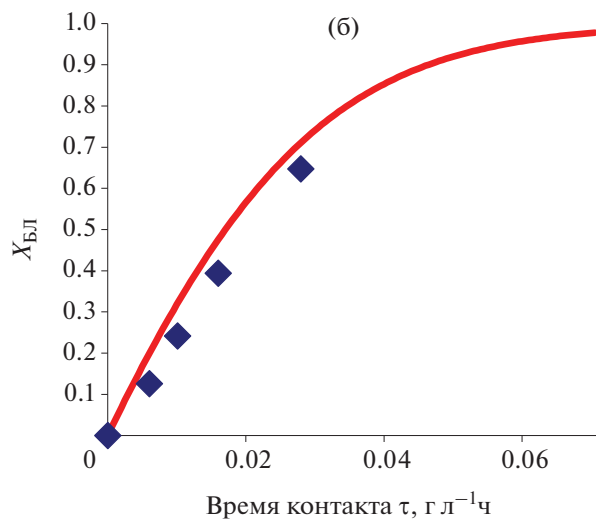
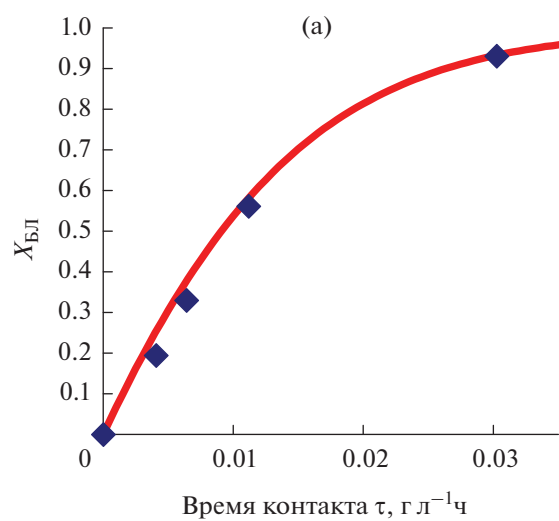
$$\frac{dX_{\text{БЛ}}}{d\tau} = \frac{k_{\text{и}} b_{\text{БЛ}} b_{\text{Н}_2}^{0.5} P_{\text{БЛ},0}^{0.5} (\beta_{\text{Н}_2} - 2X_{\text{БЛ}})(\beta_{\text{Н}_2} - 2X_{\text{БЛ}})^{0.5}}{\left(1 + b_{\text{БЛ}} P_{\text{БЛ},0} (1 - X_{\text{БЛ}}) + b_{\text{ПГ}} P_{\text{БЛ},0} (\beta_{\text{ПГ}} + X_{\text{БЛ}}) + b_{\text{Н}_2}^{0.5} P_{\text{БЛ},0}^{0.5} (\beta_{\text{Н}_2} - 2X_{\text{БЛ}})(\beta_{\text{Н}_2} - 2X_{\text{БЛ}})^{0.5}\right)^2}. \quad (7)$$

Оптимизацию значений констант проводили в программе Microsoft Excel в пакете MS Office методом обобщенного приведенного градиента (ОПГ), задавая последовательно на каждом этапе итераций новые “уточненные” начальные приближения параметров кинетического уравнения. Критерием оптимизации был минимум суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных величин конверсии БЛ. При этом на каждой итерации сужали диапазон изменения значений констант. В результате оптимизации был получен рассчитанный вектор констант кинетического уравнения (7), обеспечивающий глобальный минимум суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных значений конверсии БЛ всего мас-

сива экспериментальных данных: $k_{\text{и}} = 27.50 \text{ ат/ч}$; $b_{\text{БЛ}} = 25.90 \text{ ат}^{-1}$; $b_{\text{ПГ}} = 13.20 \text{ ат}^{-1}$; $b_{\text{Н}_2} = 0.56 \text{ ат}^{-1}$.

Сравнение экспериментальных данных о конверсии БЛ с расчетными значениями, вычисленными по уравнению (7) при использовании оптимизированных значений кинетических параметров, представлено на рис. 7. Из рисунка можно сделать вывод о достаточно точном описании кинетики реакции полученной кинетической моделью (7).

Из графика, представленного на рис. 8, видно, что коэффициент корреляции экспериментальных и расчетных значений конверсии бутиллактата для всего массива экспериментов равен 0.996 с высокой достоверностью аппроксимации



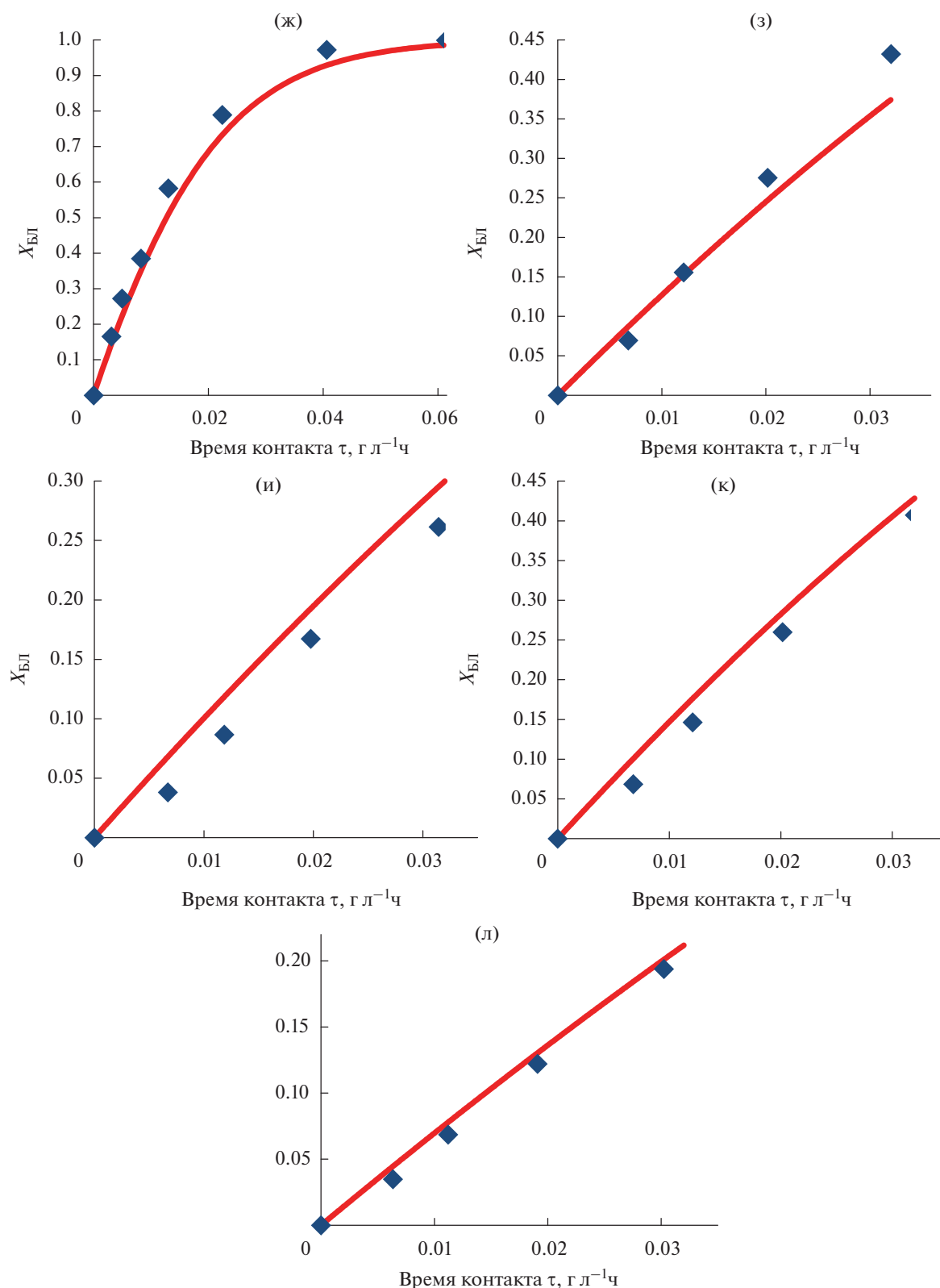


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений конверсии бутиллактата от времени контакта при 180°C и следующих условиях: а – общее давление 2 ат, начальное мольное отношение водород : бутиллактат $\beta_{\text{H}_2} = 40$; б – общее давление 5 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$; в – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$; г – общее давление 15 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$; д – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 60$; е – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 80$; ж – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 100$; з – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$, $\beta_{\text{ПГ}} = 0.5$; и – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$, $\beta_{\text{ПГ}} = 1$; к – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$, $\beta_{\text{ПГ}} = 0.25$, $\beta_{\text{BuOH}} = 0.25$; л – общее давление 10 ат, $\beta_{\text{H}_2} = 40$, $\beta_{\text{ПГ}} = 1.75$, $\beta_{\text{BuOH}} = 1.75$.

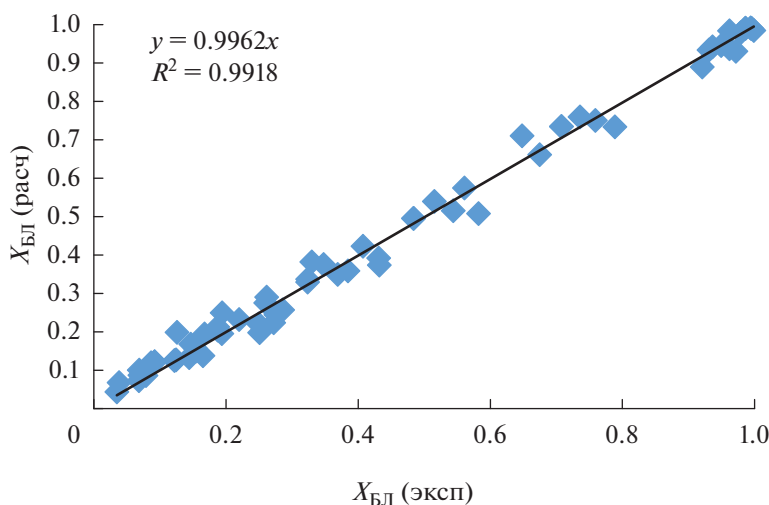


Рис. 8. Корреляция экспериментальных и расчетных значений конверсии бутиллактата для всего массива экспериментов.

$R^2 = 0.99$. С учетом точности определения конверсии БЛ (отклонение от среднего значения в параллельных экспериментах составляло не более 5%) это свидетельствует об адекватности предложенной кинетической модели процесса с найденными значениями кинетических параметров.

Влияние температуры

Для оценки влияния температуры на скорость реакции проведены кинетические эксперименты в интервале температур 170–200°C, результаты которых представлены на рис. 9а. Полученные кинетические кривые сначала обработаны методом начальных скоростей. Для каждой температуры начальную скорость (r_0) находили по значению производной полиномиальной аппроксимирующей функции зависимости $X_{БЛ}$ от τ в точке $\tau = 0$. Далее была построена зависимость $\ln(r_0)$ от температуры в линейных координатах уравнения Аррениуса (рис. 10а). Из величины углового коэффициента данной зависимости получено значение наблюдаемой энергии активации реакции (E_a), равное 71 кДж/моль.

Для сравнения кинетические кривые, представленные на рис. 9а, были обработаны методом трансформации по времени контакта, суть которого подробно изложена в книге [14]. Этот метод удобен для обработки сложных кинетических кривых, которые нельзя привести к линейному виду с помощью классических координат. Один из частных случаев метода трансформации заключается в подборе коэффициентов трансформации (η) к координате времени реакции (вре-

мени контакта), при умножении на который координаты времени контакта τ кинетические кривые в серии однофакторных экспериментов становятся конгруэнтными (совпадают). Метод вычисления η показан на рис. 9а. В серии экспериментов с варьированием температуры в качестве стандартной кинетической кривой выбрана зависимость конверсии бутиллактата от τ при 170°C. Далее были определены соотношения абсцисс $\eta_i = \tau_i/\tau_1$ (рис. 9а), при которых все кинетические кривые становятся конгруэнтными во всем диапазоне значений конверсии (совмещаются со стандартной кривой) при умножении абсцисс в i -ом эксперименте на η_i (рис. 9б). Это говорит о том, что вид кинетического уравнения не меняется в данной серии экспериментов, и коэффициент трансформации отражает коэффициент увеличения скорости реакции от температуры, причем не только в начальный момент времени, а во всем исследуемом диапазоне конверсии БЛ, как показано на рис. 9б. Поскольку начальные концентрации реагентов в этой серии опытов одинаковые, а меняется только температура, то коэффициент трансформации для эксперимента при i -ой температуре по физическому смыслу является множителем, отражающим отношение константы скорости при i -ой температуре к константе скорости при 170°C. Значения η для температур 170, 180, 190, 200°C составили соответственно 1.0, 1.4, 2.25, 3.8.

С использованием полученных коэффициентов трансформации была построена зависимость их значений от температуры в линейных координатах уравнения Аррениуса (рис. 10б). Из величины углового коэффициента этой зависимости

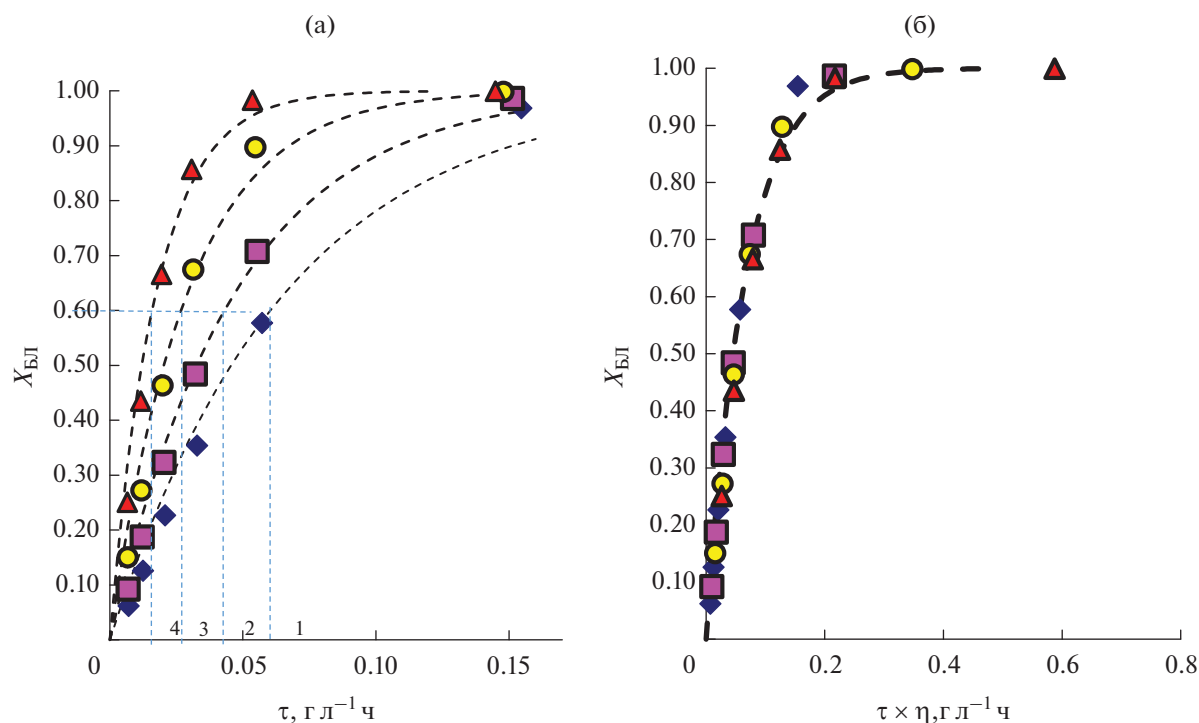


Рис. 9. Изменение конверсии бутиллактата от времени контакта (τ) (а) и приведенного времени контакта ($\eta \times \tau$) (б) при температурах 170 (♦), 180 (■), 190 (•) и 200°C (▲).

определена наблюдаемая энергия активации реакции (E_a), равная 78 кДж/моль. Эта величина достаточно близка к значению энергии активации, определенному из температурной зависимости величины начальной скорости процесса. Разли-

чие между значениями E_a , найденными разными методами, обусловлено тем, что энергия активации 71 кДж/моль характеризует зависимость начальной скорости реакции от температуры, а величина 78 кДж/моль отражает зависимость

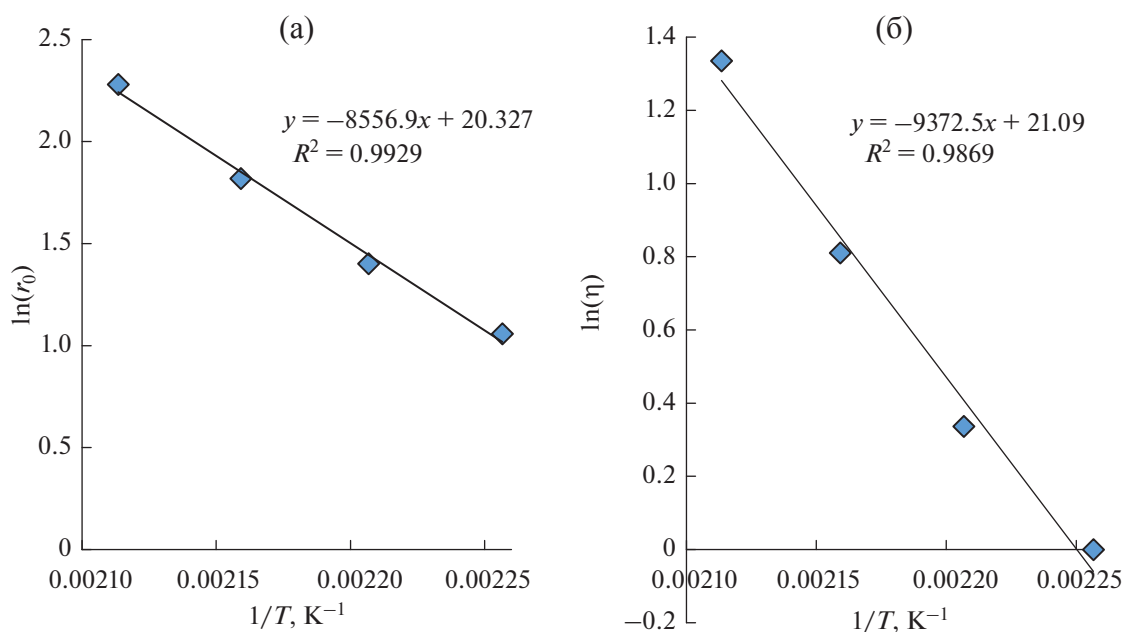


Рис. 10. Температурная зависимость начальной скорости реакции (а) и коэффициента трансформации (б) в линейных координатах уравнения Аррениуса.

константы скорости реакции ($k_{\text{и}}$) от температуры. Значение $k_{\text{и}}$ входит в уравнение (7) и позволяет описывать экспериментальные данные во всем исследованном диапазоне конверсии БЛ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучена кинетика гидрогенолиза бутиллактата на катализаторе 45.5% Cu/SiO₂, обладающем высокой активностью и селективностью образования 1,2-пропиленгликоля. Подтверждена высокая удельная производительность катализатора по 1,2-пропиленгликолю, которая составила до 6 г_{ПГ} г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ при конверсии БЛ до 99.5% и селективности образования 1,2-пропиленгликоля до 97% при 180°C и давлении водорода до 10 ат.

В результате кинетического исследования определено кинетическое уравнение реакции (3) и вычислены значения параметров этого уравнения: $k_{\text{и}} = 27.50$ ат/ч; $b_{\text{БЛ}} = 25.90$ ат⁻¹; $b_{\text{ПГ}} = 13.20$ ат⁻¹; $b_{\text{H}_2} = 0.56$ ат⁻¹. Эксперименты по влиянию температуры на скорость реакции позволили вычислить наблюдаемую энергию активации, которая составила 71 кДж/моль при обработке по начальным скоростям и 78 кДж/моль при использовании метода трансформации.

Полученное кинетическое уравнение с хорошей точностью описывает скорость реакции в изученном диапазоне условий и может быть использовано для математического моделирования реактора синтеза 1,2-пропиленгликоля по реакции гидрогенолиза бутиллактата при масштабировании реактора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН д.х.н. Хасину А.А., д.х.н. Юрьевой Т.М. и д.х.н. Минюковой Т.П., предоставившим образец катализатора 45.5% Cu/SiO₂ для проведения исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/propylene-glycol-market>
2. Weissermel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. DOI: 10.1002/9783527619191
3. Taylor R., Natrass L., Alberts G., Robson P., Chudziak C., Bauen A., Libelli I.M., Lotti G., Prussi M., Nistri R., Chiaramonti D., López-Contreras A.M., Bos H.L., Eggink G., Springer J., Bakker R., Ree R.V. From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals: Final report for the European Commission Directorate-General Energy. № ENER/C2/423-2012/SI2.673791. E4tech (UK) Ltd, April 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.2060.9127
4. Kozlovskiy R., Shvets V., Kuznetsov A. Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid // J. Clean. Prod. 2017. V. 155. P. 157. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.092
5. Kuznetsov A., Beloded A., Derunets A., Grosheva V., Vakar L., Kozlovskiy R., Shvets V. Biosynthesis of lactic acid in a membrane bioreactor for cleaner technology of polylactide production // Clean Technol. Environ. Policy. 2017. V. 19. № 3. P. 869. DOI: 10.1007/s10098-016-1275-z
6. Кузнецов А.Е., Козловский Р.А., Белодед А.В., Козловский И.А., Козловский М.Р., Кучеренко В.В., Насуров И.Р. Потенциал совершенствования технологии получения молочной кислоты для синтеза полилактида // Химическая промышленность сегодня. 2022. № 2. С. 2. DOI: 10.53884/27132854_2022_3_2
7. Yurieva T.M., Kustova G.N., Minyukova T.P., Poels E.K., Blik A., Demeshkina M.P., Plyasova L.M., Kriger T.A., Zaikovskii V.I. Non-hydrothermal synthesis of copper-, zinc- and copper-zinc hydrosilicates // Mater. Res. Innov. 2001. V. 5. № 1. P. 3.
8. Yurieva T.M., Minyukova T.P., Kustova G.N., Plyasova L.M., Kriger T.A., Demeshkina V.I., Zaikovskii M.P., Malakhov V.V., Dovlitova L.S. Copper ions distribution in synthetic copper-zinc hydrosilicate // Mater. Res. Innov. 2001. V. 5. № 2. P. 74.
9. Симонов М.Н., Симакова И.Л., Минюкова Т.П., Хасин А.А. Гидрирование молочной кислоты на восстановленных медьсодержащих катализаторах // Изв. РАН, серия хим. 2009. Т. 58. № 6. С. 1086. (Simonov M.N., Simakova I.L., Minyukova T.P., Khassin A.A. Hydrogenation of lactic acid on reduced copper-containing catalysts // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. № 6. P. 1114.)
10. Simonov M.N., Zaikin P.A., Simakova I.L. Highly selective catalytic propylene glycol synthesis from alkyl lactate over copper on silica: Performance and mechanism // Appl. Catal. B: Environ. 2012. V. 119–120. P. 340. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.003
11. Marchesan A.N., Oncken M.P., Filho R.M., Maciel M.R.W. A roadmap for renewable C₂–C₃

- glycols production: A process engineering approach // Green Chem. 2019. № 19. P. 1.
12. Xi Y., Jackson J.E., Miller D.J. Hydrogenation of Lactic Acid to 1,2-Propanediol over Ru-Based Catalysts // ChemCatChem 10(4), 2017, Open Access DOI: 10.1002/cctc.201701329.
13. Xi Y., Jackson J.E., Miller D.J. Characterizing Lactic Acid Hydrogenolysis Rates in Laboratory Trickle Bed Reactors // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 5440. dx.doi.org/10.1021/ie1023194
14. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. Москва: Мир, 1985. 264 с. (Schmid R., Sapunov V.H. Non-formal Kinetics. In Search for Chemical Reaction Pathways. Verlag Chemie, Weinheim–Deerfield Beach–Basel 1982. 199 P. DOI: 10.1002/cite.330550907)

Kinetics of the Reaction of Gas-Phase Hydrogenolysis of Butyl Lactate to Produce 1,2-Propylene Glycol on a Cu/SiO₂ Catalyst. Review

R. A. Kozlovskiy¹, *, M. S. Voronov¹, V. N. Sapunov¹, Y. P. Suchkov¹, V. S. Dubrovskiy¹,
D. S. Kniazev¹, I. A. Kozlovskiy¹, D. Y. Efimkin², **

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, Moscow, 125047 Russia

²LLC "Digital technologies and platforms", Dubinskaya str., 57, b. 1a, Moscow, 115054 Russia

*e-mail: kozlovskii.r.a@muctr.ru

**e-mail: EfimkinDIu@digtp.com

Kinetics of the reaction of gas-phase hydrogenolysis of butyl lactate over 45.5% Cu/SiO₂ catalyst was investigated. The catalyst provides high specific productivity (6 gPG g_{cat}⁻¹ h⁻¹), butyl lactate conversion (up to 99.5%) and selectivity to produce 1,2-Propylene glycol (up to 97%) at 180°C, which allows us to consider the investigated reaction as promising for industrial synthesis of 1,2-Propylene glycol. As a result of the research, the influence of process conditions (pressure, ratio of reagents, concentration of products, temperature) on the reaction rate was established, a kinetic equation was obtained, the values of the kinetic parameters of this equation were determined, which makes it possible to adequately describe the experimental data, and the effective activation energy of the reaction was calculated.

Keywords: butyl lactate, hydrogenolysis, 1,2-propylene glycol, heterogeneous catalyst, kinetic equation

FUNDING

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FSSM-2023-0004).

УДК 544.653.1;544.476-478

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННЫХ СТРУКТУР В СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ Mg–Al КАК АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА

© 2024 г. М. Н. Михайлов^b, Л. М. Кустов^{a, b, *}

^aФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^bФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2024 г.

После доработки 26.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Методом функционала плотности исследованы процессы дегидрирования и дегидратации этанола на льюисовском кислотном центре (ЛКЦ) смешанного оксида Mg–Al. Предложена структура активных центров смешанного оксида. Изучены возможные интермедиаты и механизм протекания подобных реакций на ЛКЦ смешанного оксида, содержащего алюминий или хром. Показано, что при изоморфном замещении алюминия на хром в структуре смешанного оксида происходит снижение энергетического барьера процесса дегидрирования этанола.

Ключевые слова: этанол, реакция Гербе, смешанные оксиды, льюисовские кислотные центры, дегидрирование, дегидратация, теория функционала плотности, функционал B3LYP, функционал BHHLYP

DOI: 10.31857/S0453881124040039, EDN: R1HRJW

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений переработки биоэтанола является реакция Гербе – конденсация двух молекул этилового спирта с получением бутанола-1 [1, 2]. Наиболее эффективными катализаторами данного превращения выступают системы на основе смешанных оксидов Mg–Al [3–7]. Смешанные оксиды, образованные путем прокаливания многокомпонентных систем со структурой гидротальцита, отличаются высокой дисперсностью и площадью поверхности, а также наличием как кислотных, так и основных центров [8, 9]. Кроме того, структурные особенности прекурсора смешанного оксида позволяют легко внедрять в его состав в процессе приготовления катионы различных металлов, благодаря которым его конечные свойства могут варьироваться в широких пределах [10–12].

Каталитическая активность смешанных оксидов Mg–Al в реакции конденсации этанола связана с бифункциональной природой подоб-

ных систем – на поверхности смешанного оксида могут находиться как основные [13–16], так и кислотные [17–20] центры различной силы. Структура основных центров, связанных с присутствием магния в смешанном оксиде, достаточно хорошо изучена и в целом соответствует структуре основных центров оксида магния. На них преимущественно реализуется ключевая стадия реакции Гербе – альдольная конденсация. Однако, согласно текущим представлениям о механизме процесса конденсации этанола, основной интермедиат реакции – это ацетальдегид, который получается в ходе отщепления от этанола молекулы водорода. Для протекания реакции дегидрирования необходимы кислотно-основные парные центры, которые представляют собой координационно ненасыщенный ион металла – льюисовский кислотный центр (ЛКЦ), связанный с кислородом. В то же время в присутствии сильных кислотных центров может катализироваться дегидратация этанола с образованием этилена, который является нежелательным продуктом. Тем не менее,

несмотря на важную роль кислотных свойств смешанных оксидов в реакции получения бутанола-1 из этанола, структура подобных центров на их поверхности на текущий момент остается недостаточно изученной.

Предполагается, что наличие кислотной функции в смешанных оксидах напрямую связано с их структурой и процессом приготовления. Ряд авторов рассматривает возможность образования в процессе прокаливания гидротальцитов твердых растворов оксидов Mg–Al [21], в которых катионы Mg^{2+} находятся в тетраэдрических позициях, а Al^{3+} – в октаэдрических. Однако наряду со структурой нормальной шпинели также обсуждается вероятность существования структур, в которых катионы-заместители могут иметь не только октаэдрическую, но и тетраэдрическую конфигурацию, а смешанные оксиды Mg–Al имеют промежуточную между периклазом и шпинелью структуру [22, 23]. Ранее в работе [24] авторами высказывалось предположение, что шпинелеподобные рентгеноаморфные структуры, обнаруженные в смешанных оксидах, выступают важным фрагментом активной поверхности, поскольку могут содержать координационно ненасыщенные атомы металла.

Информация о структуре льюисовских кислотных-основных парных центров в смешанных оксидах и их активности в реакциях дегидрирования/дегидратации этанола в литературе отсутствует. В то же время исследованию структуры кислотных центров $\gamma-Al_2O_3$ посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ [25–28]. В частности, в ряде публикаций предпринимается попытка изучения превращений этанола на ЛКЦ оксида алюминия [29]. В теоретическом исследовании с использованием метода функционала плотности (DFT) было показано [30], что в качестве наиболее реакционноспособных центров оксида алюминия выступают трехкоординированные дефектные центры (Al^{III} , ЛКЦ), ответственные за разрыв связей C–C и H–H в молекулах различных классов органических соединений и молекулах водорода. Кроме того, наличие на поверхности атомов кислорода с высокой основностью может способствовать росту реакционной способности поверхности. Присутствие подобных центров возможно также и в случае смешанных оксидов Mg–Al при образовании структуры обратной шпинели, в которой алюминий находится в тетраэдрической позиции.

Структура смешанного оксида Mg–Al допускает ее модифицирование за счет частичного замещения магния или алюминия на другой двух- или трехвалентный катион. Использование различных заместителей позволяет изменять как морфологические свойства поверхности, так и кислотно-основные характеристики материала. Результаты, полученные в работе [24], наглядно демонстрируют возможность изменения кислотных характеристик смешанного оксида в зависимости от выбранного металла-заместителя. При этом прослеживается прямая корреляция кислотных характеристик образцов и их каталитической активности. Наиболее выдающиеся результаты удалось получить при изоморфном замещении алюминия на хром. Однако имеющиеся экспериментальные методы пока еще недостаточно чувствительны для определения структуры активных центров катализаторов, поэтому в настоящей работе были использованы квантово-химические методы, в частности, метод функционала плотности (DFT).

С применением данного метода была получена информация о геометрических характеристиках и электронных свойствах фрагментов структуры катализаторов, которые могут выполнять роль активных центров, и изучен механизм протекания реакций дегидрирования и дегидратации на этих центрах. Для этого предполагалось смоделировать процессы дегидрирования/дегидратации на льюисовском кислотном центре смешанного оксида, образованного с участием координационно ненасыщенного атома алюминия или хрома в составе частично инвертированной шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения расчета

Исследования структур активных центров дегидрирования/дегидратации этанола проведены методом функционала плотности (DFT). Для описания структуры смешанного использовали кластерное приближение. Расчет электронного строения кластеров проводили методом DFT с помощью обменно-корреляционных функционалов B3LYP [31–33] и BHHLYP [34, 35] для системы с закрытой и открытой электронной оболочкой соответственно. На всех атомах применялся псевдопотенциал SBKJ [36] и соответствующий ему базисный набор, дополненный поляризационными функциями на всех атомах.

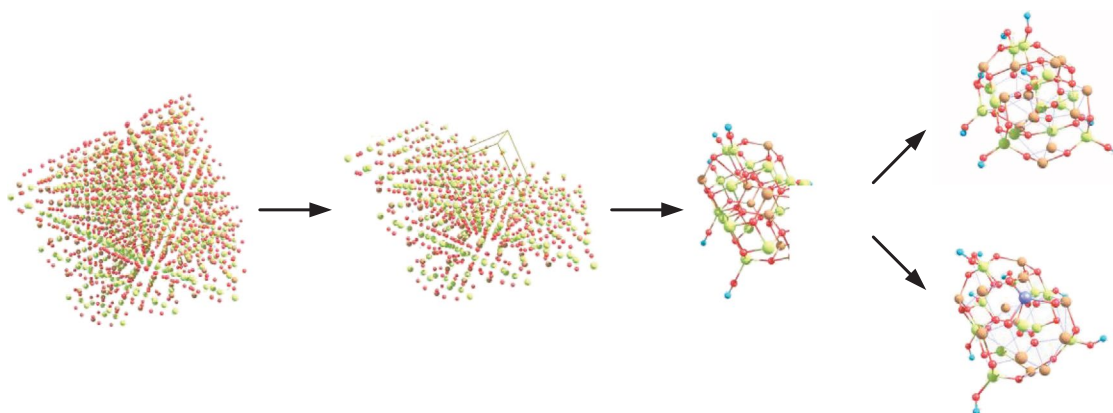


Рис. 1. Выбор кластера смешанного оксида.

Все расчеты выполнены с применением пакета квантово-химических программ Firefly [37].

Для моделирования фрагмента структуры смешанного оксида был выбран кластер, изображенный на рис. 1. Соответственно, из структуры алюмомagneзиевой шпинели выделена область, в которой восемь атомов алюминия в октаэдрических позициях на внешней поверхности кластера замещены на магний, а четыре атома магния в тетраэдрических позициях — на алюминий, образуя, таким образом, частично обратную шпинель. Все оборванные связи Al—O и Mg—O кластера насыщаются атомами водорода, помещенными на расстояния 0.98 Å вдоль связей Me—O [38, 39]. Для моделирования структуры смешанного оксида, содержащего хром, в позицию трехкоординированного алюминия в локальном окружении частично инвертированной шпинели помещали атом хрома. Окончательные кластеры имеют стехиометрию $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$ и $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидрирование этанола на кластере $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$

Моделирование процесса дегидрирования этанола с участием ЛКЦ с атомом алюминия

проводили на примере кластера $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$. В оптимизированной структуре кластера длина связей атома алюминия с атомами кислорода в ближайшем окружении составляет 1.746 Å для Al(7)—O(16) и Al(7)—O(21) и 1.756 Å для Al(7)—O(25), что несколько меньше, чем остальные длины связей атома алюминия с атомами кислорода в кластере.

Процесс образования ацетальдегида из этанола, использованный для расчетов, отражен на схеме 1.

Процесс получения ацетальдегида начинается с формирования адсорбционного комплекса **1** между молекулой спирта и кластером. Молекула спирта координируется с активным центром через кислород гидроксильной группы и ориентирована вдоль линии связи Al(7)—O(25). Изменение полной энергии при образовании адсорбционного комплекса составляет –12.9 ккал/моль. Длина образовавшейся связи Al(7)—O(35) равна 1.939 Å, что в среднем на 0.2 Å больше, чем длина аналогичных связей Al—O в кластере. Процесс адсорбции не приводит к видимым изменениям в геометрии кластера. Далее, через переходное состояние **1TS**, происходит отрыв протона от OH-группы спирта и его перенос на атом O(25) в кластере с образованием структуры **2**. Энергетический барьер этой стадии сос-

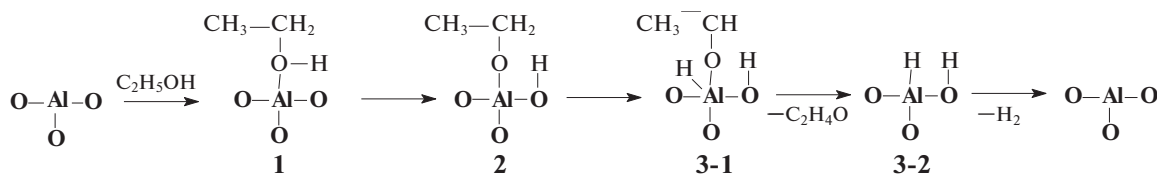


Схема 1. Схема процесса дегидрирования этанола на ЛКЦ с алюминием.

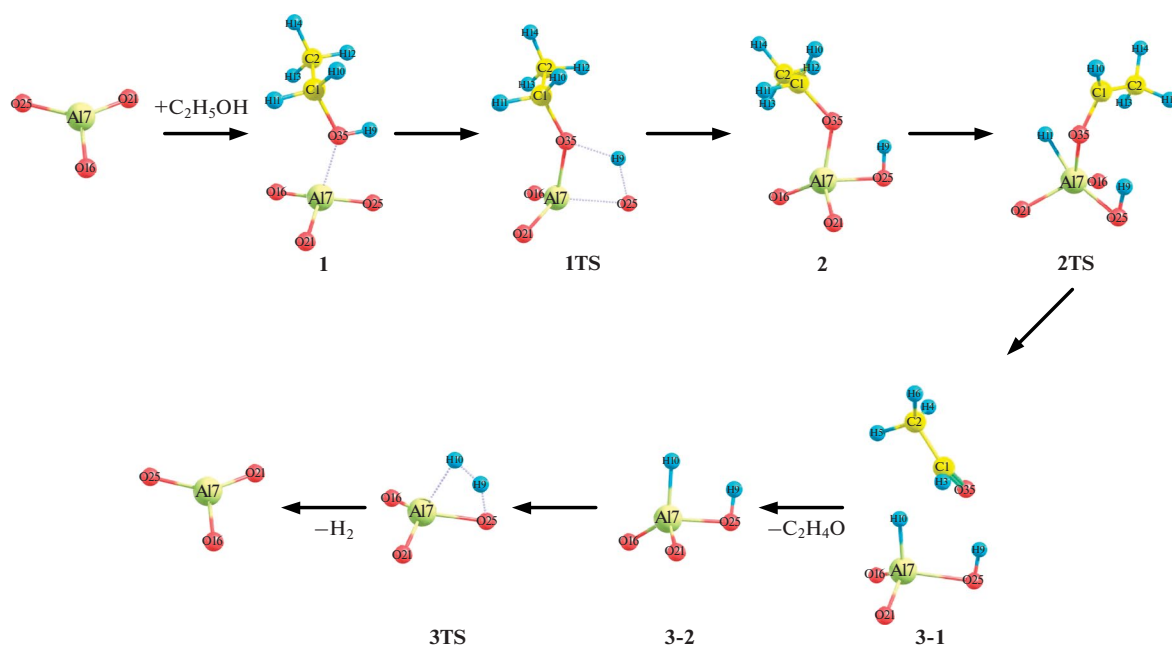


Рис. 2. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, в реакции дегидрирования.

Таблица 1. Длины связей в структурах на рис. 2

Связь	Длина связи в структуре, Å							
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2	3TS
Al(7)–O(16)	1.746	1.759	1.746	1.765	1.765	1.744	1.759	1.742
Al(7)–O(21)	1.756	1.747	1.756	1.753	1.740	1.727	1.796	1.750
Al(7)–O(25)	1.756	1.779	1.955	2.151	2.065	2.088	2.107	1.925
Al(7)–O(35)	—	1.939	1.862	1.748	1.751	—	—	—
O(25)–H(9)	—	—	1.331	0.989	0.977	0.980	0.982	1.216
Al(7)–H(10)	—	—	—	—	1.626	1.585	1.606	1.772

Прочерки ячейки означают, что соответствующая связь в структуре отсутствует.

тавляет 54.9 ккал/моль. Отрыв протона и образование этоксигруппы ведет к незначительным структурным изменениям кластера — длина связи Al(7)–O(25) увеличивается до 2.151 Å.

На следующем этапе через переходное состояние 2TS происходит формирование структуры 3-1. Энергетический барьер этого превращения равен 33.9 ккал/моль. Формирование структуры 3-1 происходит без существенных изменений в геометрии кластера. Длина связи Al(7)–H(10) составляет 1.585 Å, что практически в два раза больше, чем длина связи O(25)–H(9).

Следующим этапом процесса дегидрирования этанола является десорбция ацетальдегида с поверхности кластера с образованием структуры 3-2. Далее идет завершающая стадия процесса дегидрирования этанола — формирование и десорбция молекулы водорода с поверхности кластера, протекающая через переходное состояние 3TS. Данный процесс имеет достаточно низкий энергетический барьер, равный 7.4 ккал/моль. Итоговый механизм взаимодействия кислотно-основного центра кластера $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$ с молекулой этанола отражен на рис. 2 (для компактности приведено только локальное окружение атома алюминия в кластере). Длины связей в структурах на рис. 2 приведены в табл. 1.

Дегидратация этанола на кластере $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$

Моделирование процесса дегидратации этанола с получением этилена и воды проводили с использованием аналогичного кластера

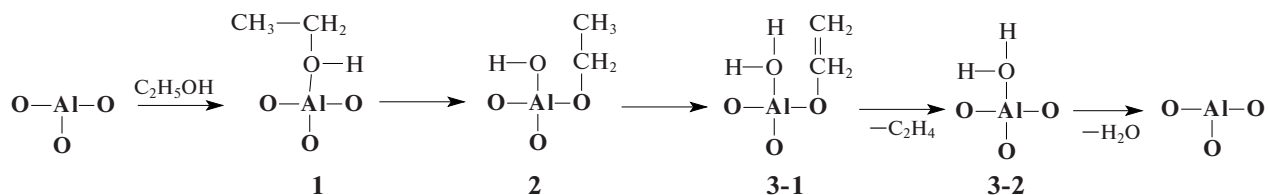


Схема 2. Основные этапы процесса дегидратации этанола на кислотно-основных центрах, включающих атом алюминия.

$\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$, параметры которого описаны выше. Схематичное изображение основных стадий представлено на схеме 2.

Как и в случае с превращением этанола в ацетальдегид, процесс дегидратации спирта начинается с формирования адсорбционного комплекса этанол–кластер **1**. Длина образующейся

связи $\text{Al}(7)\text{--O}(35)$ равна $1.961 \text{ \AA}$. Можно отметить, что данная связь несколько длиннее, чем аналогичная связь в адсорбционном комплексе, образующемся в процессе дегидрирования. Изменение полной энергии при образовании этого адсорбционного комплекса также выше и составляет -19.9 ккал/моль. Процесс адсорбции

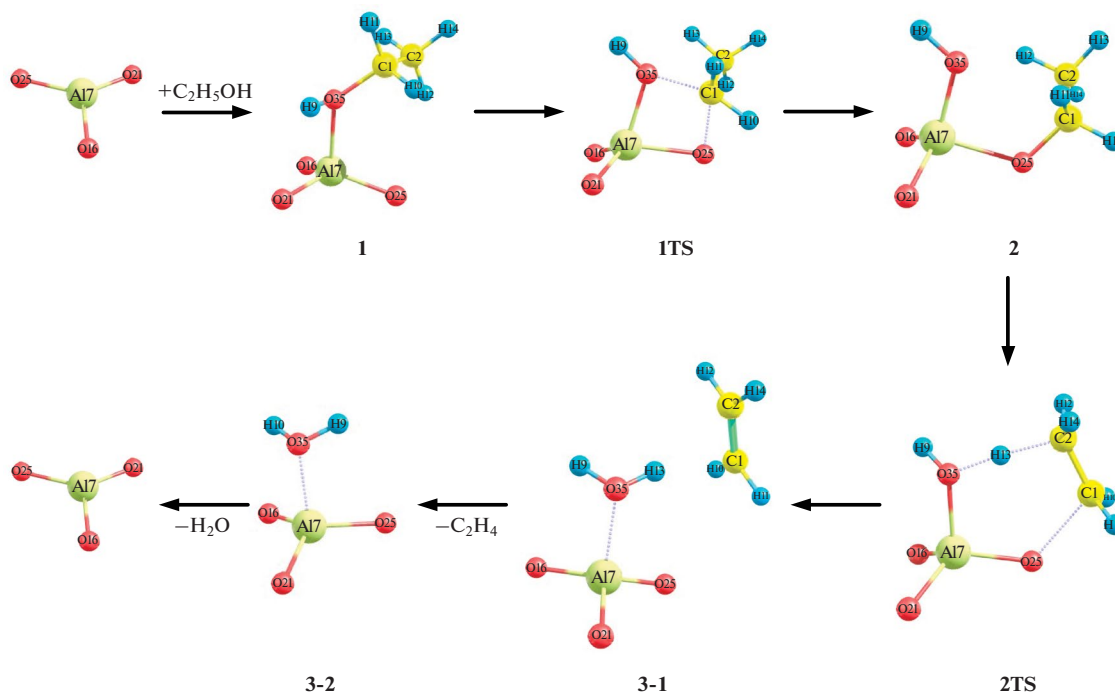


Рис. 3. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидратации.

Таблица 2. Длины связей в структурах на рис. 3

Связь	Длина связи в структуре, $\text{\AA}$						
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2
$\text{Al}(7)\text{--O}(16)$	1.746	1.754	1.817	1.774	1.773	1.765	1.791
$\text{Al}(7)\text{--O}(21)$	1.756	1.765	1.844	1.806	1.792	1.747	1.750
$\text{Al}(7)\text{--O}(25)$	1.756	1.769	1.818	1.981	1.780	1.772	1.782
$\text{Al}(7)\text{--O}(35)$	—	1.961	1.763	1.741	1.847	1.960	1.978
$\text{C}(1)\text{--O}(25)$	—	—	1.735	1.458	2.083	2.497	—
$\text{O}(35)\text{--H}(10)$	—	—	—	—	1.197	0.998	0.984

не приводит к существенным изменениям в геометрии кластера. В отличие от комплекса, формирующегося в ходе дегидрирования спирта, молекула этанола располагается таким образом, что связь C(1)–O(35) расположена вдоль связи Al(7)–O(25).

На следующем этапе происходит разрыв связи C–O в молекуле этанола, вследствие чего этильная группа образует связь с кислородом решетки, а на атоме алюминия остается гидроксильная группа, формируя структуру **2** через переходное состояние **1TS**. Энергетический барьер этого превращения составляет 66.1 ккал/моль. Длина образовавшейся связи C(1)–O(25) равна 1.486 Å. Длина связи Al(7)–O(35) при этом уменьшается до 1.747 Å и становится сравнима по величине с таковой связей Al(7)–O(16) и Al(7)–O(21). Также необходимо отметить увеличение длины связи Al(7)–O(25) с 1.769 до 2.058 Å. Как и в случае дегидрирования, для процесса дегидратации характерна тенденция к увеличению длины связи Al–O при протекании реакции.

Далее через переходное состояние **2TS** путем отрыва β-Н от адсорбированной этильной группы идет формирование структуры **3-1**. Барьер этой стадии составляет 39.6 ккал/моль. Перенос протона к кислороду гидроксильной группы приводит к образованию молекулы воды, адсорбированной на атоме алюминия. При этом длины связей Al–O в кластере уменьшаются и становятся близки к исходным значениям, как и связь Al(7)–O(35), длина которой равна 1.960 Å. На следующем этапе происходит поэтапная десорбция продуктов с поверхности кластера – вначале отщепляется этилен и образуется структура **3-2**, затем удаляется молекула воды, связанная с атомом алюминия, а кластер возвращается в исходное состояние. Полный механизм взаимодействия кислотного-основного центра кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ с молекулой этанола в процессе дегидратации представлен на рис. 3. Длины связей в структурах на рис. 3 приведены в табл. 2.

Дегидрирование этанола на кластере $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$

Для моделирования процесса дегидрирования этанола с участием активного центра, содержащего ион хрома, использовали кластер $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Длина связей Cr–O в оптимизированной структуре кластера составляет 1.799, 1.813 и 1.838 Å для Cr(1)–O(16), Cr(1)–O(21) и Cr(1)–O(25) соответственно. Эти величины больше, чем длина связей Al–O в кластере, содержащем алюминий.

Процесс образования ацетальдегида из этанола с участием кислотного-основного центра, содержащего хром, представлен на схеме 3.

Первым этапом процесса дегидрирования является формирование адсорбционного комплекса – молекула этанола координируется с кластером, образуя связь Cr(1)–O(35) длиной 2.133 Å. Это значение больше, чем в случае образования связи Al–O в аналогичном процессе, описанном для кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Также происходит незначительное удлинение связей Cr(1)–O(16) до 1.809 Å, Cr(1)–O(21) до 1.821 Å и Cr(1)–O(25) до 1.914 Å. Изменение полной энергии при формировании адсорбционного комплекса составляет –13.1 ккал/моль. Свободный электрон при этом локализован на атоме хрома.

На следующем этапе появляется структура **2** через переходное состояние **1TS**. Происходит активация O–H-связи в молекуле этанола и перенос протона на кислород решетки с образованием связи O(26)–H(9). Также незначительно увеличивается связь Cr(1)–O(25) до 2.146 Å, а связь Cr(1)–O(35), наоборот, становится короче – 1.856 Å. Энергетический барьер для данного превращения равен 40.1 ккал/моль.

Далее через переходное состояние **2TS** формируется структура **3-1**. Отрыв протона от α-атома углерода приводит к появлению гидридной структуры Cr(1)–H(11) с длиной связи 1.557 Å. Это значение сопоставимо с величиной, полученной для кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Значение

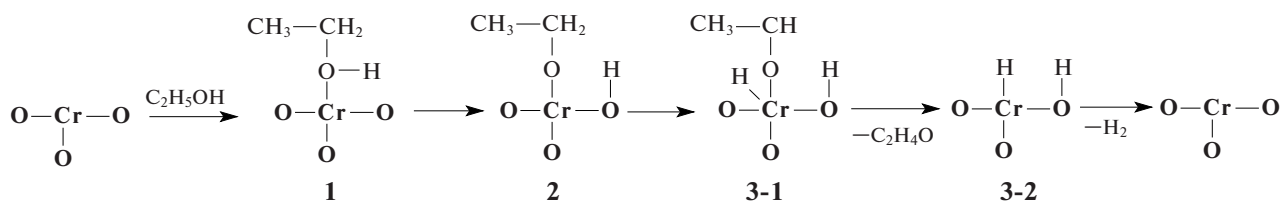


Схема 3. Основные этапы процесса дегидрирования этанола на кислотно-основном центре, содержащем хром.

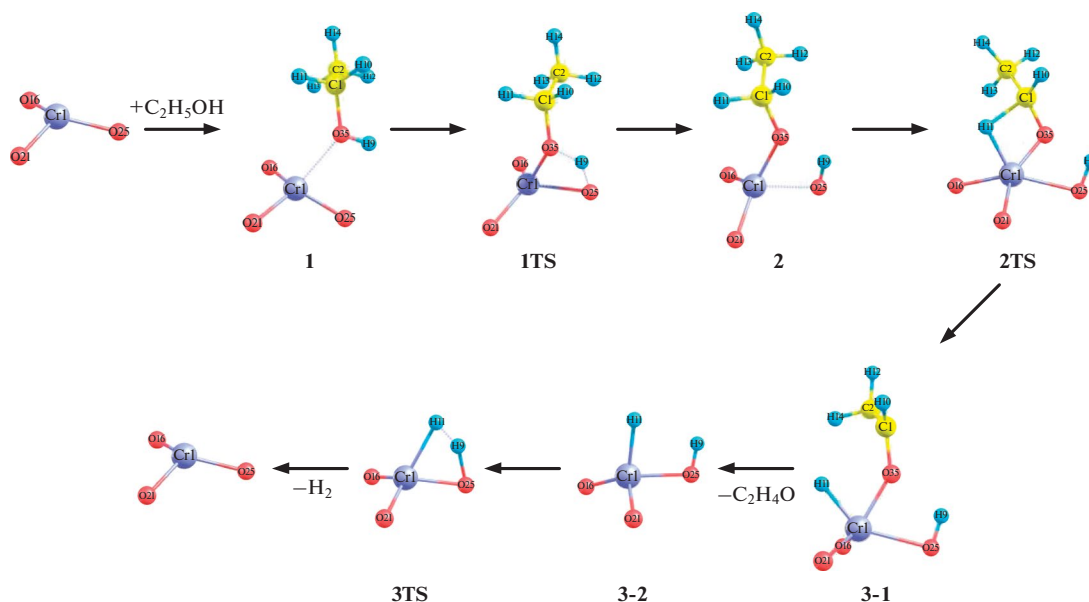


Рис. 4. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидрирования.

Таблица 3. Длины связей в структурах на рис. 4

Связь	Длина связи в структуре, Å							
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2	3TS
Cr(1)–O(16)	1.799	1.809	1.783	1.813	1.810	1.740	1.800	1.792
Cr(1)–O(21)	1.813	1.821	1.796	1.835	1.802	1.746	1.816	1.818
Cr(1)–O(25)	1.838	1.914	2.048	2.146	2.095	2.154	2.381	1.978
Cr(1)–O(35)	—	2.133	1.946	1.856	1.844	1.797	—	—
O(25)–H(9)	—	—	1.311	0.980	0.963	0.965	0.966	1.263
Cr(1)–H(10)	—	—	—	—	1.616	1.557	1.622	1.862

энергетического барьера для данного перехода составляет 31.3 ккал/моль. Длины связей в кластере и локальном окружении атома хрома остаются без изменений. В процессе превращения происходит перенос неспаренного электрона с атома хрома на атом углерода C(1).

После десорбции молекулы ацетальдегида на поверхности кластера остаются два атома водорода (Cr(1)–H(11) и O(25)–H(9)) — структура 3-2. Из них через переходное состояние 3TS формируется молекулярный водород, который затем десорбируется с поверхности кластера. После десорбции ацетальдегида неспаренный электрон вновь возвращается на хром, где остается до окончания превращения. Итоговый механизм взаимодействия кислотно-основного центра кластера $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$ с молекулой этанола представлен на рис. 4. Значения длин связей для структур на рис. 4 приведены в табл. 3.

Дегидратация этанола на кластере $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$

Моделирование дегидратации этанола проведено для аналогичного кластера с атомом хрома, который был описан ранее при обсуждении процесса дегидрирования. Основные этапы образования этилена и воды из этанола представлены на схеме 4.

Первым этапом процесса дегидратации этанола на кластере $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$ является формирование адсорбционного комплекса с молекулой спирта 1. Этанол координируется с атомом хрома по кислороду и образует связь Cr(1)–O(35) длиной 2.208 Å. Закономерности, отмеченные для кластера с алюминием, прослеживаются и в данном случае — длина связи металл–кислород для адсорбционного комплекса процесса дегидратации несколько выше, чем для дегидрирования, а изменение полной энергии практически

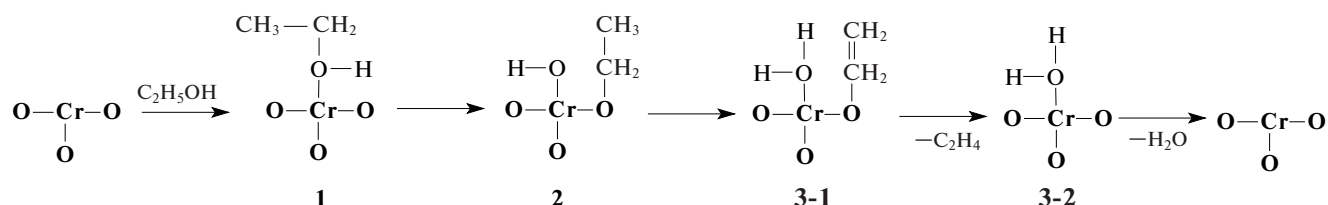


Схема 4. Основные этапы процесса дегидратации этанола на кислотно-основном центре, содержащем хром.

в 2.5 раза ниже (8.5 ккал/моль). Однако, в отличие от остальных рассмотренных случаев, в этой ситуации адсорбция этанола не меняет геометрию локального окружения хрома – связь Cr(1)–O(25) остается практически неизменной.

Далее происходит разрыв связи C–O и через переходное состояние **1TS** формируется структура **2** – OH-группа остается связанной с атомом хрома, а этильная группа переносится на кислород решетки. Энергетический барьер для данного превращения равен 57.3 ккал/моль. При этом длина связи Cr(1)–O(35) сокращается до 1.788 Å, что сравнимо с таковой остальных связей Cr–O в кластере. Вновь образовавшаяся связь C(1)–O(25) имеет длину 1.415 Å. Она всего на 5% короче, чем в аналогичной структуре для кластера Mg₁₂Al₁₄O₃₄H₈.

Следующим этапом превращения является формирование этилена и воды на поверхности

кластера – структура **3-1**. Происходит активация связи C–H и отрыв протона от α-углерода с последующим возникновением связи H(14)–O(35), равнозначной по длине с H(9)–O(35). Процесс проходит через переходное состояние **2TS** с энергетическим барьером 56.6 ккал/моль.

После этого продукты поэтапно десорбируются с поверхности кластера. Сначала происходит удаление этилена, а затем с образовавшейся в этом процессе структуры **3-2** десорбируется вода, и кластер возвращается в первоначальное состояние. Необходимо отметить, что, в отличие от Mg₁₂Al₁₄O₃₄H₈, процесс дегидратации воды на Mg₁₂CrAl₁₃O₃₄H₈ практически не сказывается на геометрии кластера и не приводит к значимым изменениям длин связей внутри кластера. Итоговый механизм взаимодействия кластера Mg₁₂CrAl₁₃O₃₄H₈ с молекулой этилового спирта представлен на рис. 5. Значения длин связей для структур на рис. 5 приведены в табл. 4.

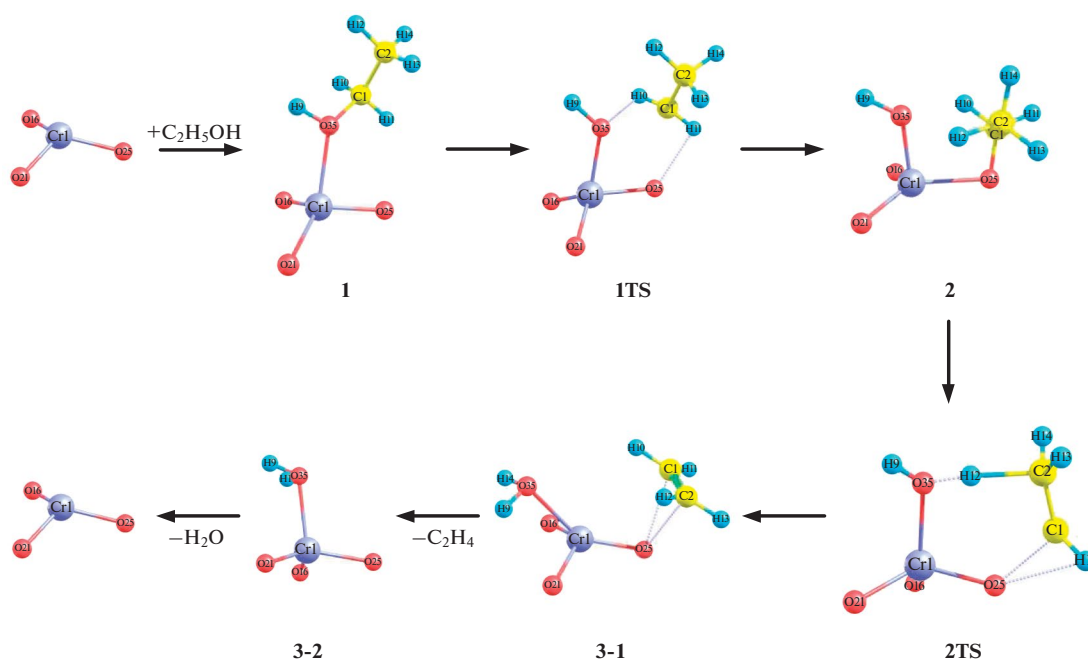


Рис. 5. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидратации.

Таблица 4. Длины связей в структурах на рис. 5

Связь	Длина связи в структуре, Å						
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2
Cr(1)–O(16)	1.799	1.812	1.827	1.774	1.790	1.818	1.819
Cr(1)–O(21)	1.813	1.834	1.850	1.779	1.788	1.829	1.827
Cr(1)–O(25)	1.838	1.873	1.966	1.978	1.954	1.893	1.902
Cr(1)–O(35)	—	2.208	1.868	1.788	1.941	2.093	2.093
C(1)–O(25)	—	—	2.309	1.415	1.669	—	—
O(35)–H(10)	—	—	—	—	1.153	0.978	0.975

Анализ полученных результатов

Представленные в работе результаты получены с использованием различных обменно-корреляционных функционалов в зависимости от типа системы. В процессе расчетов установлено, что распределение электронной плотности для системы $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ с открытой электронной оболочкой не может быть адекватно описано с применением функционала B3LYP. В литературе имеются сведения [40], что при расчете систем с открытой электронной оболочкой гибридные функционалы плотности B3LYP и BHHLYP дают различные результаты. Так, в работе [41] было показано, что при расчете структур с электронными “дырками” использование обменно-корреляционного функционала BHHLYP дает результаты, которые лучше соотносятся с экспериментальными данными. При этом разница в найденных значениях изменения энергии с применением этих функционалов составляет 3–4 ккал/моль. Поэтому в настоящей работе для исследования системы с открытой электронной оболочкой использовали обменно-корреляционный функционал BHHLYP.

Для сопоставления данных, полученных для различных гибридных функционалов плотности, проведены исследования кластера с атомом алюминия — структуры с закрытой электронной оболочкой. После расчета этих структур (функционал B3LYP) также проведен сравнительный анализ нескольких стадий (функционал BHHLYP). Разница в изменении энергии при применении этих функционалов находится в пределах погрешности (не более 5 ккал/моль), что позволяет использовать различные обменно-корреляционные функционалы в зависимости от рассматриваемой системы.

Для выяснения механизмов дегидрирования и дегидратации этанола на кислотном центре смешанного оксида Mg–Al были исследованы различные схемы протекания этих про-

цессов. Первоначально молекула спирта формирует адсорбционный комплекс с центром на поверхности катализатора, координируясь с ним по атому кислорода в гидроксильной группе. Далее происходит отрыв протона от гидроксильной группы, который образует связь с атомом кислорода на поверхности. В результате формируется алкоксигруппа, которая затем может превратиться как в альдегид, так и в олефин. Этот этап протекает одинаково и на оксиде магния, и на смешанном оксиде — алкоксигруппы на поверхности катализаторов, образованные из этанола и метанола, были зафиксированы методом DRIFTS в [42, 43].

Дальнейшие процессы, приводящие к появлению альдегида или олефина, связаны с активацией связи C–H и переноса водорода. Согласно [44, 45], альдегид формируется при отрыве атома водорода, связанного с α -углеродом, а олефин — при участии в реакции водорода, связанного с β -углеродом. Однако, исходя из полученных данных, подобная схема имеет место только при образовании ацетальдегида, тогда как для дегидратации более оправдан подход, предусматривающий активацию связи C–O и отрыв всей гидроксильной группы. В данном случае на протекание процесса также может влиять пространственная ориентация молекулы этанола в момент адсорбции, как это было показано выше.

В соответствии с литературными данными [46], следующий после отрыва протона от гидроксильной группы этанола этап — перенос α -H. При этом подразумевается, что протон переносится на кислород решетки. Однако результаты расчета не согласуются с полученными ранее данными — более энергетически выгодным является перенос протона непосредственно на атом алюминия с образованием гидридной структуры. Такой механизм имеет более низкий энергетический барьер для обеих рассмотренных систем.

Превращения, ведущие к образованию этилена, которые описаны в [29], происходят путем активации связи С–Н и переноса β–Н на кислород решетки. Тем не менее, результаты расчета позволяют предположить, что этот механизм не может быть использован для смешанных оксидов. Более энергетически выгодный путь протекания реакции в данном случае – разрыв связи С–О в молекуле этанола, вследствие которого

этильная группа образует связь с кислородом решетки, а гидроксильная группа остается на атоме алюминия.

Процесс получения ацетальдегида на $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$, несмотря на сходный путь протекания, имеет существенные различия по энергии. Наиболее энергетически затратная стадия для обоих рассмотренных ва-

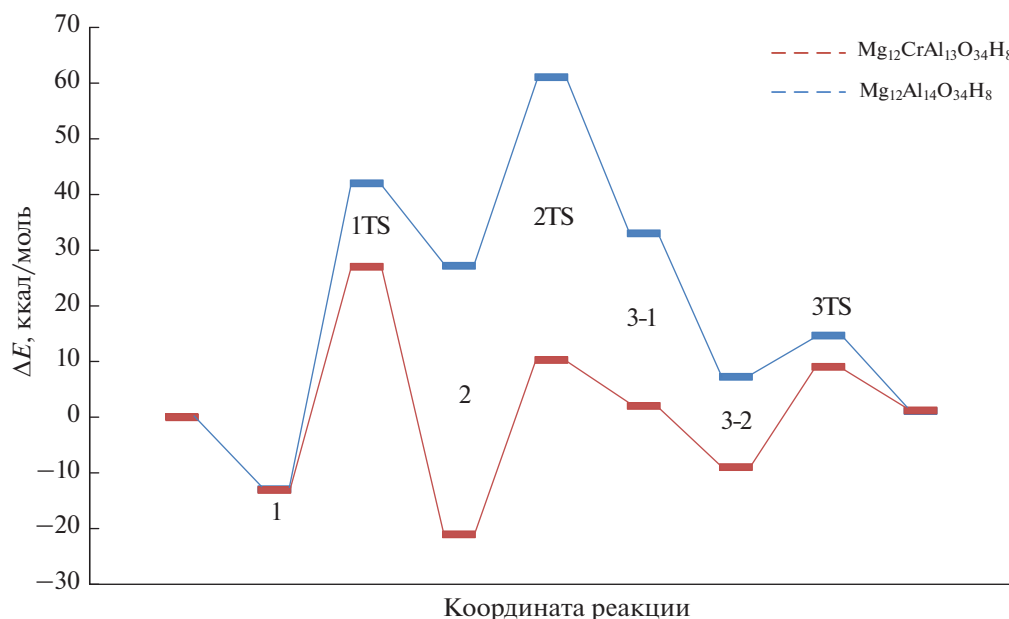


Рис. 6. Изменение полной энергии для процесса дегидрирования этанола на кластере смешанного оксида с алюминием и хромом.

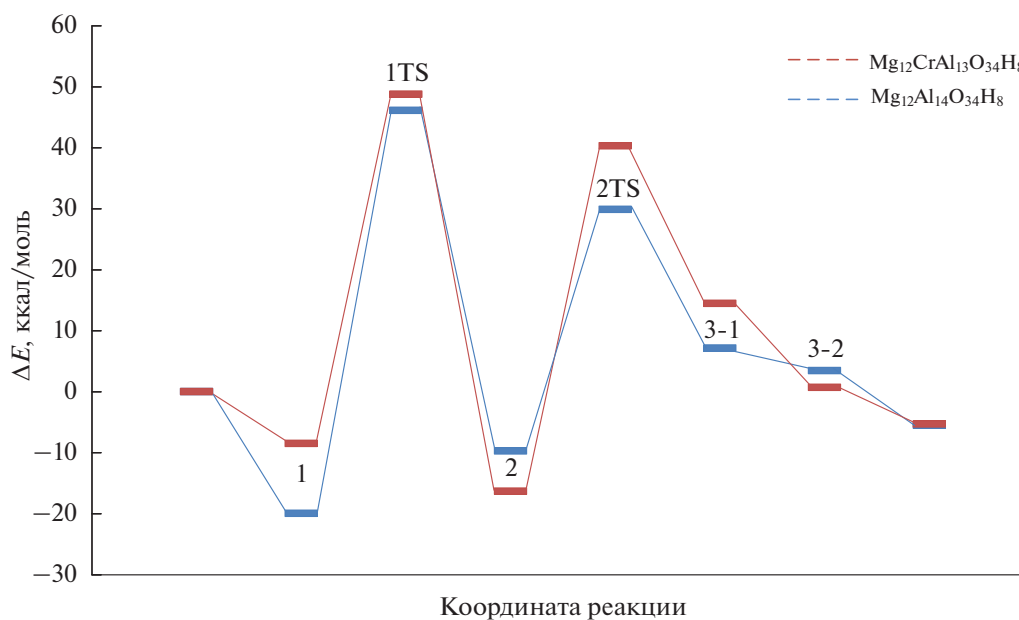


Рис. 7. Изменение полной энергии для процесса дегидратации этанола на кластере смешанного оксида с алюминием и хромом.

риантов — перенос протона от гидроксильной группы спирта к кислороду в локальном окружении координационно ненасыщенного металлического центра. Ее энергетический барьер составляет 54.9 ккал/моль ($\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$) и 40.1 ккал/моль ($\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$), соответственно. Разница в значениях энергетического барьера порядка 14.8 ккал/моль является достаточно существенной и позволяет предположить, что в условиях реакции конденсации этанола в бутанол-1 активные центры, связанные с хромом, будут более эффективны в процессе дегидрирования этанола, чем центры, связанные с алюминием, в исходном смешанном оксиде. Анализ изменения полной энергии для дегидрирования этанола представлен на рис. 6.

Для дегидратации профили изменения полной энергии для $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ достаточно близки. Как для дегидрирования, наибольший энергетический барьер связан с первым переходным состоянием. Однако в этом случае происходит разрыв связи C—O, а не O—H. Разница в значениях энергии для кластеров меньше, чем в дегидрировании, и составляет 8.8 ккал/моль. На рис. 7 приведены данные об изменении полной энергии для дегидратации этанола для систем $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$.

В целом, для обеих систем дегидрирование более выгодно энергетически, чем дегидратация. Согласно расчетам, различие в значениях энергетического барьера для $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ составляет 11.2 ккал/моль, а для $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ — уже 17.3 ккал/моль, а значит, в обоих случаях реакция образования ацетальдегида из этанола будет превалировать над реакцией образования этилена. Этим может объясняться высокая активность подобных систем в процессе получения бутанола-1 из этанола. В то же время, различия в энергетическом профиле в случае дегидрирования могут послужить объяснением более высокой каталитической активности смешанного оксида, содержащего хром, в реакции конденсации этанола, а рассмотренные в работе структуры, содержащие координационно ненасыщенные атомы металла в окружении атомов кислорода, могут выступать в качестве активных центров смешанных оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе методом функционала плотности проведено исследование взаимодействия молекулы этанола с фрагментами смешан-

ного оксида $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Для каждой системы смоделированы процессы дегидрирования и дегидратации этанола на кислотно-основных центрах кластера. Показана возможность переноса водорода на атом металла с появлением гидридной структуры в процессе образования ацетальдегида из этанола, а также описан механизм отрыва гидроксильной группы от молекулы спирта в процессе дегидратации. Таким образом, впервые предложены механизмы формирования ацетальдегида и этилена из этанола для смешанных оксидов и описаны вероятные структуры активных центров на их поверхности. Показано, что увеличение каталитической активности смешанного оксида, содержащего хром, может быть связано с возникновением активных центров, содержащих координационно ненасыщенный атом хрома вместо алюминия. Такая замена позволяет снизить активационный барьер для процесса переноса протона гидроксильной группы спирта при образовании ацетальдегида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 23-73-30007.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 251. P. 337.
2. Kozłowski J.T., Davis R.J. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1588.
3. Choudary B.M., Kantam M.L., Neeraja V., Rao K.K., Figueras F., Delmotte L. // Green Chem. 2001. V. 3. P. 257.
4. Cerveny J., Splichalova J., Kacer P., Kovanda F., Kuzma M., Cerveny L. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 285. P. 150.
5. Sharma S.K., Parikh P.A., Jasra R.V. // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 278. P. 135.
6. Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 287. P. 183.
7. Xie W., Liu Y., Chun H. // Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 352.
8. Abello S., Medina F., Tichit D., Perez-Ramírez J., Groen J.C., Sueiras J.E., Salagre P., Cesteros Y. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 728.

9. Maru M.S., Ram S., Shukla R.S. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 3. С. 305 (Maru M.S., Ram S., Shukla R.S. // Kinet. Catal. 2023. V. 63. № 3. P. 276.)
10. Guerrero-Urbaneja P., Garcia-Sancho C., Moreno-Tost R., Merida-Robles J., Santamaria-Gonzalez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 199.
11. Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л., Кардаш Т.Ю., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Романенко А.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 364. (Bukhtiyarova M.V., Nuzhdin A.L., Kardash N.Yu., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Yu., Romanenko A.V. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 3. P. 343.)
12. Liu P., Derchi M., Hensen E.J.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 144. P. 135.
13. Guerrero-Urbaneja P., Garcia-Sancho C., Moreno-Tost R., Merida-Robles J., Santamaria-Gonzalez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 199.
14. Jimenez-Sanchidrian C., Ruiz J.R. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 367.
15. Navajas A., Campo I., Arzamendi G., Hernandez W.Y., Bobadilla L.F., Centeno M.A., Odriozola J.A., Gandia L.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 100. P. 299.
16. Liu P., Derchi M., Hensen E.J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 467. P. 124.
17. Tichit D., Coq B. // CATTECH. 2003. V. 7. P. 206.
18. Tichit D., Lutić D., Coq B., Durand R., Teissier R. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 167.
19. Tichit D., Gerardin C., Durand R., Coq B. // Top. Catal. 2006. V. 39. P. 89.
20. Xu Z.P., Zhang J., Adebajo M.O., Zhang H., Zhou C.H. // Appl. Clay Sci. 2011. V. 53. P. 139.
21. Millange F., Walton R.I., O'Hare D. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1713.
22. Thomas G.S., Radha A.V., Kamath P.V., Kannan S. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12365.
23. Sato T., Kato K., Endo T., Shimada M. // React. Solids. 1986. V. 2. P. 253.
24. Бессуднов А.Э., Кустов Л.М., Мишин И.В., Михайлов М.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. V. 4. P. 666. (Bessudnov A.E., Kustov L.M., Mishin I.V., Mikhailov M.N. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 4. P. 666.)
25. Knözinger G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1968. V. 7. P. 791.
26. Morterra C., Ghiotti G., Boccuzzi F., Coluccia S. // J. Catal. 1978. V. 51. P. 299.
27. Feng G., Huo C.F., Deng C.M., Huang L., Li Y.W., Wang J., Jiao H.J. // Mol. Catal. A. 2009. V. 304. P. 58.
28. Clayborne P.A., Nelson T.C., De Vore T.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 257. P. 225.
29. Roy S., Mpourmpakis G., Hong D.-Y., Vlachos D.G., Bhan A., Gorte R.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1846.
30. Fang Z., Wang Y., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 41. P. 23413.
31. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
33. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
34. Lee C., Yang W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 45. P. 13244.
35. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
36. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
37. Granovsky A.A. // Firefly version 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
38. Игнатов С.К., Багатурьянц А.А., Разуваев А.Г., Алфимов М.В., Мотовицкова М.В., Додонов В.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1998. Т. 47. № 7. С. 1257. (Ignatov S.K., Bagatur'yants A.A., Razuvaev A.G., Alfimov M.V., Motovshchikova M.B., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. № 7. P. 1257.)
39. Bagatur'yants A.A., Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Gropen O. // Mater. Sci. Semiconductor Proc. 2000. V. 3. P. 71.
40. Solans-Monfort X., Branchadell V., Sodupe M., Sierka M., Sauer J. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 6034.
41. Николаева Е.В., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 2. С. 269. (Nikolaeva E.V., Mamonov N.A., Kustov L.M., Mikhailov M.N. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 2. P. 269.)
42. Bailly M., Chizallet C., Costentin G., Krafft J., Lauron-Pernot H., Che M. // J. Catal. 2005. V. 235. P. 413.
43. Kozłowski J.T., Aronson M.T., Davis R. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 96. P. 508.
44. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 53.
45. Shinohara Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., Mishima S. // J. Chem. Software. 1998. V. 4. P. 41.
46. Kozłowski J.T., Davis R.J. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1588.

Modeling Coordinatively Unsaturated Structures in Mixed Mg-Al Oxides as Active Sites for Dehydrogenation and Dehydration of Ethanol

M. N. Mikhailov², L. M. Kustov^{1, 2, *}

¹*Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

²*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lmk@ioc.ac.ru*

Processes of dehydrogenation and dehydration of ethanol on a Lewis acid site (LAS) of mixed Mg–Al oxide have been studied by density-functional theory approach. The structure of the active site of the mixed oxide system has been proposed. Possible intermediates have been studied and the mechanisms of these processes occurring on LAS of mixed oxide containing aluminum or chromium have been suggested. Isomorphous substitution of aluminum for chromium in the structure of mixed oxide results in a decrease of the energetic barrier for the process of ethanol dehydrogenation.

Keywords: ethanol, Gerbe reaction, mixed oxides, Lewis acid sites, dehydrogenation, dehydration, density functional theory

FUNDING

The authors acknowledge the financial support of the Russian Science Foundation, grant no. 23-73-30007.

УДК 544.47

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ СУЗУКИ В УСЛОВИЯХ КОНКУРИРУЮЩИХ СУБСТРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОРИСТЫЙ АРОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР

© 2024 г. Л. Ж. Никошвили^a, *, Е. С. Бахвалова^a, М. Г. Сульман^a

^aФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, наб. А. Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

*e-mail: nlinda@science.tver.ru

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 22.10.2024 г.

Принята к публикации 23.10.2024 г.

В рамках работы исследовано протекание реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов в присутствии катализаторов, содержащих Pd^{II} или наночастицы Pd⁰, синтезированных с применением сульфированного аморфного ароматического полимера в качестве носителя. Обсуждается влияние условий реакции (скорости перемешивания, температуры, природы основания), а также различных пар конкурирующих арилгалогенидов (бромидов и иодидов), как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями. Впервые показано, что арилбромиды с электроноакцепторными заместителями в *пара*-положении по отношению к галогену, могут сильно замедлить конверсию друг друга, а также остановить превращение других арилбромидов в случае применения наночастиц Pd⁰ в качестве источника каталитически активных форм палладия. Добавки анионов солей натрия (хлорида, бромида и ацетата) способны предотвратить остановку реакции.

Ключевые слова: кросс-сочетание Сузуки, конкурирующие субстраты, палладий, наночастицы, сшитые ароматические полимеры, безлигандные катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881124040044, EDN: RIGKNV

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективной каталитической системы требует знания структуры каталитических центров, а также факторов и условий, которые активируют и дезактивируют систему в ходе реакции. Направленный дизайн каталитических систем, содержащих переходные металлы, осложняется их динамической природой, поскольку в ходе реакции катализатор испытывает химические превращения [1, 2]. Исследования в этой области привели к появлению концепции катализаторов “коктейльного” типа, основная идея которой заключается в том, что из несколь-

ких форм металла-катализатора, содержащихся в растворе, как минимум одна проявляет активность [3].

Среди процессов, катализируемых палладием, наибольшее распространение нашли реакции образования углерод-углеродных связей, являющиеся ключевым инструментом синтетической органической химии [4]. Особый интерес исследователей вызывают реакции кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека [3, 5–9], о чем говорит увеличение за последние десятилетия количества посвященных им публикаций [10–12].

Особенности каталитического цикла процессов кросс-сочетания приводят к непрерывному взаимопревращению различных форм палладия — соединений Pd^{II}, кластеров, а также наночастиц (НЧ) Pd⁰, следовательно, агрегация, диссоциация и вымывание палладия могут способствовать изменению морфологии катализатора и, как следствие, его активности и се-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенфлуоресцентный анализ; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ПРЭМ — просвечивающая растровая электронная микроскопия; НФ — нафталин; SHФ — сульфированный пористый аморфный ароматический полимер на основе НФ; НЧ — наночастицы; УПП — удельная площадь поверхности; HAADF — высокоугловой кольцевой детектор темного поля; ЭДС — энергодисперсионный рентгеновский спектрометр.

лективности. Для эффективного направленного дизайна необходимо наличие модели эволюции катализатора в ходе реакции [3, 6].

Одним из подходов, получивших широкое применение в случае сложных химических процессов, является исследование закономерностей протекания конкурирующих реакций. Этот подход чаще всего используют для изучения поведения высокоактивных соединений, образующихся *in situ*, выделение которых в чистом виде не представляется возможным.

В основе метода конкурирующих реакций лежит способность одной и той же частицы (это может быть молекула, свободный радикал, ион) одновременно взаимодействовать с несколькими реагентами, которые конкурируют друг с другом [13].

Отдельного внимания заслуживает подход, основанный на оценке величины дифференциальной селективности катализатора по определенному продукту как параметра, не зависящего от концентрации активных частиц, зачастую являющейся нестационарной. Однако из-за трудоемкости реализации его крайне редко используют в исследованиях механизмов реакций.

Группой ученых под руководством А.Ф. Шмидта разработан метод оценки величины дифференциальной селективности с помощью так называемых фазовых траекторий, требующих исключительно интегральных кинетических данных. Впервые этот подход был применен для различения случаев катализа реакций кросс-сочетания Хека и Сузуки растворенными молекулярными комплексами палладия в растворе или соединениями, находящимися в гетерогенной фазе [14]. Основная его идея заключается в сравнении фазовых траекторий в серии экспериментов с разными начальными условиями. Однако анализ индивидуальной фазовой траектории, получаемой в ходе одного эксперимента, также может быть использован для исследования механизмов каталитических реакций, в частности, для изучения динамики превращений активного катализатора в ходе реакции. Возможности применения данного подхода в этих целях были продемонстрированы на примере ряда катализируемых соединениями палладия реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногашира и Хека, а также прямого арилирования гетероароматических соединений [15–17].

В рамках настоящей работы приведенный выше метод фазовых траекторий впервые апро-

бирован для конкурентных реакций, протекающих в присутствии палладиевых каталитических систем на основе сульфированного пористого аморфного ароматического полимера. Ранее было показано, что введение сульфогрупп в состав полимера повышает его гидрофильность, улучшая смачиваемость в выбранных полярных растворителях, снижает адсорбцию продуктов реакции, а также способствует более равномерному распределению Pd-содержащей фазы катализатора [18]. Поэтому в представленной работе в качестве носителя использовали функционализированный полимер, позволяющий обеспечить более высокую стабильность и активность катализаторов по сравнению с аналогом, не содержащим функциональные группы.

Необходимо отметить, что одностадийный синтез аморфного ароматического полимера осуществляли посредством реакции Фриделя–Крафтса, которая обеспечивает быстрое формирование прочных ковалентных связей с образованием сшитой пористой полимерной сетки [19]. Алкилирование мономеров по Фриделю–Крафтсу не требует наличия специфических заместителей в их составе и позволяет избежать применения дорогостоящих катализаторов полимеризации на основе благородных металлов.

Несмотря на большое количество публикаций об успешном использовании пористых ароматических полимеров в качестве носителей каталитических систем [20, 21], изменение морфологии катализаторов в ходе реакций кросс-сочетания в присутствии таких систем, а также влияние условий реакции на их поведение является малоизученным направлением. Поэтому целью настоящей работы было исследование кинетических особенностей протекания реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов (арилбромидов и иодидов) в присутствии палладийсодержащих катализаторов, синтезированных с применением в качестве носителя пористого аморфного ароматического полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Использовали следующие реактивы: 4-броманизол (98%, “Merck KGaA”, Германия); 4-бромбензальдегид (98%, “Alfa Aesar”, Германия); 4-бромнитробензол (98%, АО “Вектон”, Россия); бромид натрия (99.5%, Acros Organics, Бельгия); 4-метоксибифенил (99%, “Tokyo Chemical

Industry Co. Ltd.", Япония); дифениламин (99%, ООО "Примахимсервис", Россия); ацетат палладия (47.68% Pd, ОАО "Аурат", Россия); этанол (99.8%, "Константа-Фарм М", Россия); 4-иоданизол (98%), фенолбороновая кислота (95%), бифенил (99.5%), боргидрид натрия (99.5%) – "Sigma-Aldrich", США; хлорид натрия (99.9%), ацетат натрия 3-водный (99.9%) – АО "База №1 Химреактивов", Россия; гидроксид натрия ($\geq 98\%$), изопропанол (99.5%) – ООО "НПФ Химмедсервис", Россия; карбонат натрия ($\geq 99.8\%$), карбонат калия ($\geq 99\%$) – ООО "АО Реахим", Россия. Ацетат натрия предварительно обезвоживали, остальные вещества использовали без дополнительной обработки. Вода подвергалась дистилляции.

Синтез полимерного носителя

Синтез полимера проводили путем сшивки 20 ммоль нафталина (НФ) диметилацетатом формальдегида (метилалем) в количестве 120 ммоль по методике, описанной ранее в работе [18]. В качестве растворителя в типичном эксперименте применяли 1,2-дихлорэтан (20 мл), а в качестве катализатора полимеризации – безводный FeCl_3 (60 ммоль). Сульфирование полимера осуществляли по методике, описанной в работах [18, 22], с использованием H_2SO_4 в качестве сульфорирующего агента.

Синтез катализаторов

Палладиевый катализатор 1% Pd/SHФ (SHФ – сульфированный пористый аморфный ароматический полимер на основе НФ) синтезировали методом пропитки по влагоемкости. В типичном эксперименте 0.5 г SHФ пропитывали 3 мл раствора прекурсора $(\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ в тетрагидрофуране. Затем полученный образец, в состав которого входит 1 мас. % Pd (содержание металла подтверждено методом рентгенфлуоресцентного анализа), сушили на воздухе при 65°C до достижения постоянной массы. С целью формирования наночастиц (НЧ) палладия проводили восстановление катализатора в среде этанола с помощью

водного раствора NaBH_4 (0.1 моль/л) [18]. Восстановленная каталитическая система обозначена как 1% Pd/SHФ-R.

Методика проведения реакции Сузуки

Как исходный, так и восстановленный образцы Pd-содержащих катализаторов были протестированы в модельной реакции кросс-сочетания Сузуки (схема 1) при варьировании следующих параметров: природы субстрата (4-броманизол, 4-иоданизол, 4-бромнитробензол, 4-бромбензальдегид), природы основания (NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3), температуры ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) и скорости перемешивания (300–1200 об/мин).

Процесс проводили в периодическом режиме на воздухе. В термостатированный до заданной температуры реактор вносили арилгалогенид (1 ммоль), фенолбороновую кислоту (1.5 ммоль), основание и 20 мл растворителя – смесь этанола и воды. В случае применения в качестве основания NaOH объем воды составлял 5 мл, замена NaOH на Na_2CO_3 и K_2CO_3 требовала увеличения количества воды до 7 и 8 мл соответственно при сохранении суммарного объема 20 мл. Природа и соотношение растворителей были обусловлены отсутствием необходимости использования агентов фазового переноса, так как в диапазоне выбранных концентраций исходных реагентов, а также продуктов реакции система оставалась гомогенной. Важно отметить, что NaOH добавляли в реакционную смесь в количестве 2 ммоль, тогда как Na_2CO_3 или K_2CO_3 – 1 ммоль, предполагая их полную диссоциацию.

Реакционную смесь оставляли на 60 мин при перемешивании. Затем, после отбора "нулевой" пробы, добавляли катализатор (20 мг, что составляет 0.2 мол. % Pd по отношению к арилгалогениду) в виде суспензии в 10 мл этанола (общий объем жидкой фазы 30 мл). Продолжительность реакции от момента внесения катализатора – 60 мин.

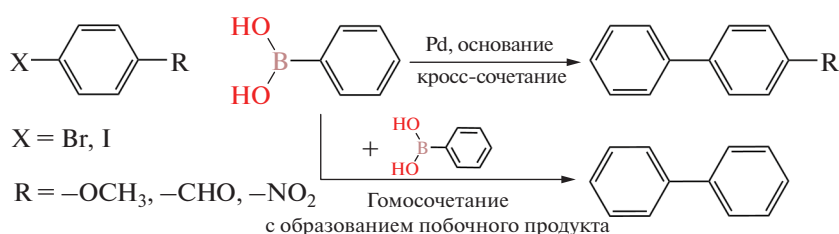


Схема 1. Реакция кросс-сочетания Сузуки.

Для исследования поведения каталитических систем 1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R в условиях конкурирующих субстратов были выбраны следующие пары веществ: 4-броманизол и 4-иоданизол; 4-броманизол и 4-бромнитробензол; 4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид. Оба субстрата вносили в реактор одновременно в количестве по 1 ммоль каждого. Реакцию проводили аналогично приведенной выше методике при температуре 60°C, скорости перемешивания 900 об/мин в присутствии 10 мг катализатора. Количества фенолбороновой кислоты и основания (NaOH) были увеличены в 2 раза по сравнению с типичным экспериментом и составили 3 и 4 ммоль соответственно. Исходили из предположения, что такого избытка будет достаточно для того, чтобы конверсия арилгалогенидов не лимитировалась недостатком данных реагентов [23].

Кроме того, было изучено влияние добавок (NaCl, NaBr, CH₃COONa) на конверсию конкурирующих арилгалогенидов. Соли натрия вводили одновременно с остальными реагентами из расчета 50 экв на общее количество палладия в катализате.

Анализ катализата осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (“Shimadzu”, Япония). Температура испарителя, интерфейса и источника ионов — 260°C, давление газа носителя (He) — 74.8 кПа, линейная скорость потока газа носителя — 36.3 см/с; режим сканирования детектора от 10 до 500 а.е.м./z; ионизация электронным ударом. Продолжительность анализа составляла 30 мин. Анализируемую смесь разделяли на капиллярной колонке Agilent HP-1MS 100 м × 0.25 мм × 0.25 мкм в режиме программирования температуры термостата: 120°C (0 мин) → 10°C/мин (160°C) → 25°C/мин (300°C) → 300°C (2.4 мин). В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт, дифениламин служил внутренним стандартом.

Конверсию арилгалогенида (X , %) вычисляли в соответствии с уравнением (1):

$$X = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 — концентрация арилгалогенида в “0” пробе, моль/л; C_i — концентрация арилгалогенида в пробе катализата в ходе реакции, моль/л.

Так как в ходе кросс-сочетания возможно образование побочного продукта — бифенила,

то производили расчет доли целевого продукта (S , %) в соответствии с уравнением (2):

$$S = C_p / (C_p + C_{bf}) \times 100\%, \quad (2)$$

где C_p — концентрация продукта кросс-сочетания, моль/л; C_{bf} — концентрация бифенила, моль/л.

Активность катализаторов (W , моль_{субстр} моль_{Pd}⁻¹ мин⁻¹) рассчитывали как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации арилгалогенида от времени, отнесенный к концентрации всего Pd в реакционной смеси в соответствии с уравнением (3):

$$W = (C_0 - C_i) / (C_{Pd} t), \quad (3)$$

где C_{Pd} — концентрация палладия, моль/л; t — время реакции, мин.

Методы характеристики полимера и катализаторов

Синтезированный полимер и катализаторы на его основе были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции азота, рентгенфлуоресцентного анализа (РФА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оптической микроскопии и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). Содержание палладия определяли методом РФА на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (“Carl Zeiss Jena”, Германия). Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота проводили с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA 3100 и прибора подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (“Coulter Corporation”, США). Состав поверхности полимера и катализаторов, а также валентное состояние палладия исследовали методом РФЭС на электронном спектрометре ЭС-2403 (СКБ АП РАН, Россия), оснащенный анализатором энергий PHOIBOS 100-5MCD (“SPECS”, Германия) и источником рентгеновского излучения XR-50 (“SPECS”, Германия). Средний диаметр НЧ Pd определяли с погрешностью ± 0.1 нм методом ПРЭМ с применением просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai Osiris (“Thermo Fisher Scientific”, США), работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ и оборудованного высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС). Размеры гранул

полимера оценивали с использованием оптического микроскопа и камеры Горяева (сторона малого квадрата — 0.05 ± 0.01 мм, сторона большого квадрата — 0.2 ± 0.015 мм, площадь сетки — 9 мм^2). Полученные фотографии обрабатывали при помощи программ Adobe Photoshop и Scion Image, расчет среднего диаметра частиц и их распределения по размерам проводили с помощью программы Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация полимерного носителя и катализаторов

На рис. 1 представлена фотография полимера SHФ, полученная в камере Горяева. Средний размер частиц SHФ приближенно оценен в 10.4 ± 9.0 мкм.

Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что после сульфирования полимера на основе НФ его кажущаяся удельная площадь поверхности (УПП) уменьшилась с 757 до 627 $\text{м}^2/\text{г}$, при этом характер пористости практически не изменился. Снижение кажущейся УПП, вероятно, обусловлено ча-

стичным расщеплением метиленовых мостиков, образовавшихся в процессе сшивки НФ метила-лем, с их одновременным окислением [18].

Методом РФЭС обнаружено, что на поверхности полимера SHФ присутствует сера (1.7 ат. %) в виде SO_3H -групп: энергия связи ($E_{\text{св}}$) $\text{S}2p_{3/2}$ составляет 168.7 ± 0.1 эВ. В ходе РФЭС-исследования восстановленного катализатора 1% Pd/SHФ-R на поверхности образца был найден металлический палладий с $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.8 \pm 0.1$ эВ (рис. 2а). Методом ПРЭМ (рис. 2б) подтверждено наличие в составе 1% Pd/SHФ-R наночастиц палладия со средним диаметром 8.3 ± 2.7 нм.

Влияние условий реакции

В реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой было изучено влияние следующих параметров: интенсивности перемешивания, температуры, а также природы основания.

Известно, что протекание гомогенно-каталитических процессов слабо зависит от скорости перемешивания, однако в случае суспензии твердого катализатора на наблюдаемые кинетические закономерности могут оказывать воздей-

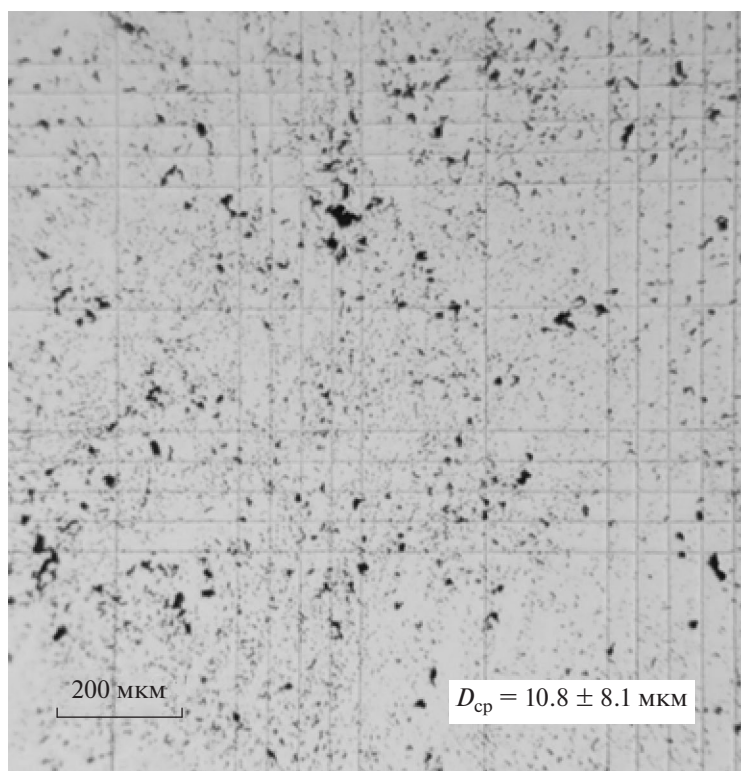


Рис. 1. Фотография гранул полимера SHФ.

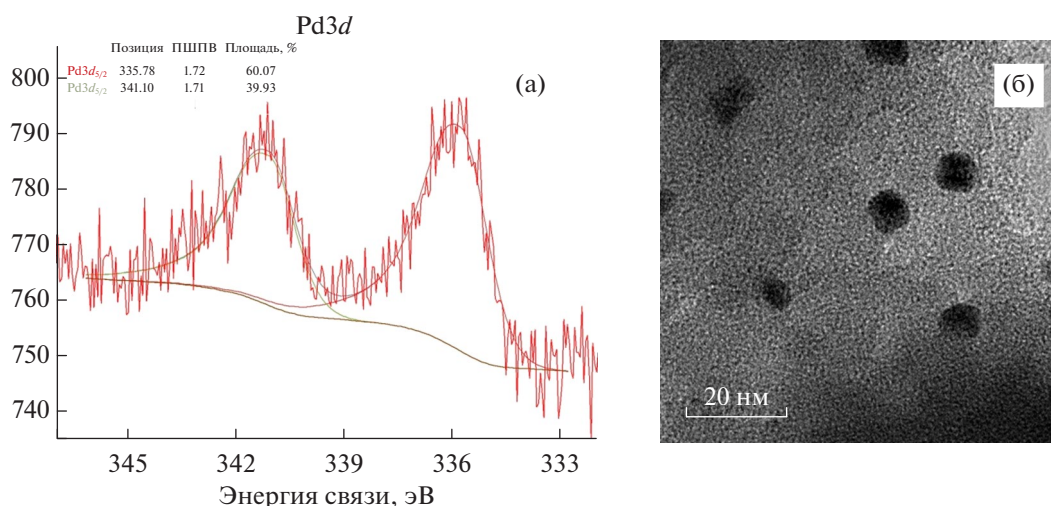


Рис. 2. РФЭ-спектр высокого разрешения Pd3d (а) и светлопольное ПЭМ-изображение катализатора 1% Pd/SHФ-R (б).

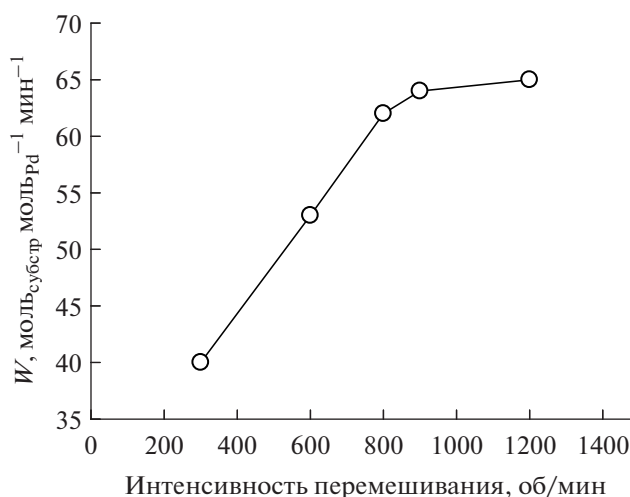


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от скорости перемешивания в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты в присутствии 1% Pd/SHФ-R.

ствие как внешнедиффузионные, так и внутридиффузионные факторы. На примере реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, которую проводили при 60°C с использованием NaOH в качестве основания, в присутствии предварительно восстановленной каталитической системы 1% Pd/SHФ-R, содержащей НЧ палладия (см. выше), исследовано влияние интенсивности перемешивания в диапазоне 300–1200 об/мин. Обнаружено (рис. 3), что с увеличением скорости перемешивания от 300 до 800 об/мин происходит линейный рост наблюдаемой каталитической активности W , а в диапазоне от 900–1200 об/мин активность не

зависит от этого показателя. Можно сделать вывод, что проведение реакции при скорости перемешивания 900 об/мин и выше позволяет устранить внешнедиффузионные ограничения. Что касается внутридиффузионных ограничений, то, поскольку выбранный полимер является тонкодисперсным (рис. 1) и хорошо смачивается выбранными растворителями, было сделано предположение об отсутствии внутридиффузионных ограничений.

Исследование влияния температуры в диапазоне от 40 до 60°C на протекание реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты проводили при скорости перемешивания 900 об/мин в присутствии как исходного (1% Pd/SHФ, рис. 4а), так и предварительно восстановленного (1% Pd/SHФ-R, рис. 4б) образцов. Показано (рис. 4), что скорость реакции в присутствии обоих катализаторов возрастает пропорционально повышению температуры. Это позволяет провести приблизительную оценку значения кажущейся энергии активации ($E_{a, \text{каж}}$), которая составляет 74 ± 5 и 45 ± 5 кДж/моль соответственно. Необходимо отметить, что при расчете $E_{a, \text{каж}}$ значение k вычисляли как тангенс угла наклона начального линейного участка на кинетических кривых зависимости концентрации 4-броманизола от времени.

Найденные величины $E_{a, \text{каж}}$ согласуются с результатами, полученными ранее для монометаллических палладиевых катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол [23], а также с данными, представленными другими исследовательскими группами. Например, в работе

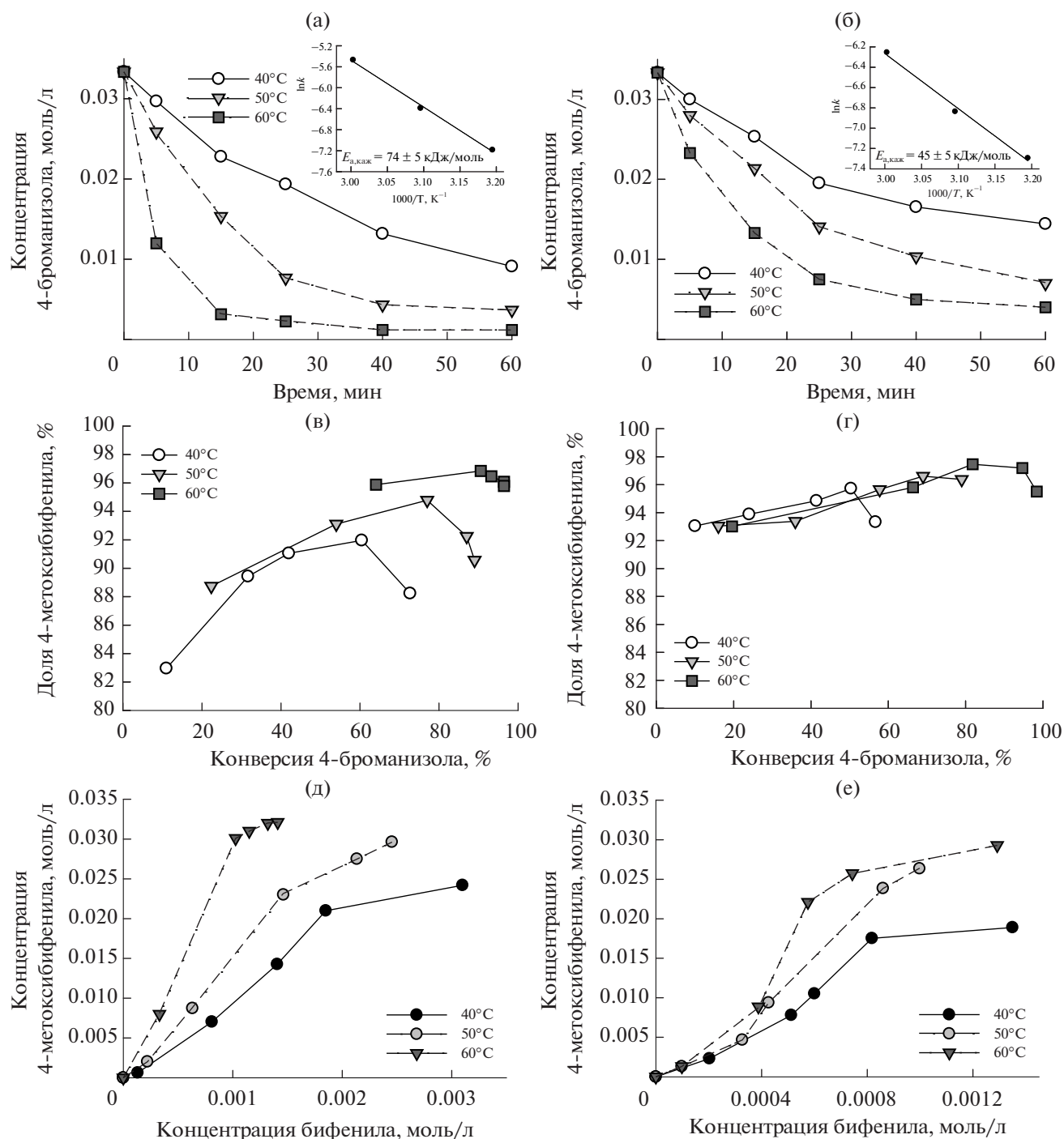


Рис. 4. Зависимости концентрации 4-броманизола от времени (а, б), доли продукта кросс-сочетания в смеси с продуктом гомо-сочетания (бифенилом) от конверсии 4-броманизола (в, г), а также соответствующие фазовые траектории (д, е) при варьировании температуры реакции в присутствии исходного 1% Pd/SHФ (а, в, д) и восстановленного 1% Pd/SHФ-R (б, г, е) образцов.

[24] для НЧ Pd, нанесенных на цеолиты, значения кажущейся энергии активации составляли порядка 41–56 кДж/моль. Для хлорида палладия (II), нанесенного на гидротальцит, в реакции кросс-сочетания бромбензола и фенилбороновой кислоты $E_{a, \text{каж}} = 47$ кДж/моль [25].

В работе [26] было исследовано протекание кросс-сочетания Сузуки между 3-йодтолуолом и фенилбороновой кислотой в присутствии биметаллической каталитической системы, представляющей собой НЧ Au-Pd, нанесенные на ZrO_2 . Было показано, что при проведении ре-

акции в темноте кажущаяся энергия активации была равна 49.2 кДж/моль, тогда как при облучении видимым светом — 33.7 кДж/моль.

Интересно отметить, что повышение температуры приводит к увеличению доли продукта кросс-сочетания (4-метоксибифенила) в смеси с продуктом гомосочетания фенилбороновой кислоты — бифенилом (рис. 4в и 4г). Данный эффект в большей степени проявляется в случае невосстановленного образца 1% Pd/SHФ, содержащего в начальный момент времени Pd^{II}, по сравнению с восстановленным 1% Pd/SHФ-R, содержащим НЧ Pd⁰. Известно [27–29], что накоплению продукта гомосочетания арилбороновой кислоты способствует присутствие кислорода и воды в системе, которые участвуют в образовании оксидов [28] и пероксокомплексов [27] палладия, а также в активации арилбороновой кислоты — образовании пероксидов [29], которые в щелочной среде могут разрушаться до фенолов [30], пики которых обнаруживаются на хроматограммах катализата. Ранее [31] нами было показано, что замена воздуха на азот помогает снизить содержание бифенила в катализате, в результате чего доля 4-метоксибифенила в смеси с бифенилом возрастает с примерно 96 до >98% при конверсии 4-броманизола 94%. В рамках настоящей работы все реакции проводили на воздухе в смеси этанола и воды. Таким образом, можно предположить, что повышенное накопление бифенила в катализате в случае исходного образца 1% Pd/SHФ обусловлено наличием в его составе Pd^{II}, при этом с ростом температуры возможно увеличение скорости осаждения палладия с формированием НЧ Pd⁰.

Реакции кросс-сочетания и гомосочетания протекают параллельно, однако присутствие разных заместителей у выбранных в настоящей работе арилгалогенида и арилбороновой кислоты позволило разделить продукты этих двух реакций и рассчитать кажущуюся энергию активации процесса гомосочетания фенилбороновой кислоты, которая в случае 1% Pd/SHФ составила 42 ± 5 кДж/моль. Если построить фазовые траектории накопления 4-метоксибифенила и бифенила, то можно заметить, что, в отличие от 1% Pd/SHФ (рис. 4д), при использовании восстановленного 1% Pd/SHФ-R (рис. 4е) фазовые траектории имеют S-образную форму и более вогнуты в начале координат. Это свидетельствует о том, что в присутствии Pd^{II} (1% Pd/SHФ) накопление бифенила происходит сразу же после начала реакции и идет, вероятно, независимо от синтеза 4-ме-

токсибифенила. До достижения концентрации бифенила 0.0002–0.0004 моль/л (первые 5 мин реакции) фазовые траектории, наблюдаемые для образцов 1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R при разных температурах, практически не отличаются. Совпадение фазовых траекторий при использовании различных по природе предшественников катализаторов наблюдалось и в ряде других работ [16, 32] и может быть обусловлено тем, что в реакции принимают участие одинаковые активирующие частицы. При более высоком содержании бифенила в случае 1% Pd/SHФ-R (рис. 4е) происходит ускорение синтеза 4-метоксибифенила. Данный факт может быть связан с тем, что становится больше высокореакционноспособных форм палладия (вероятно, гомогенных комплексов Pd⁰), формирующихся из НЧ, по сравнению с первыми минутами реакции.

Влияние природы основания изучали при интенсивности перемешивания 900 об/мин и температуре 60°C в присутствии катализатора 1% Pd/SHФ-R. Установлено, что замена NaOH на Na₂CO₃ приводит к уменьшению конверсии 4-броманизола, достигаемой за 60 мин реакции, с 88 до 86%. Замена Na₂CO₃ на K₂CO₃ еще больше снижает этот показатель — до 82%. Доля 4-метоксибифенила в смеси с бифенилом при использовании K₂CO₃ практически не изменяется по сравнению с таковой в опытах, проведенных с другими основаниями, и составляет ~98% при конверсии 4-броманизола 82%.

Исследование кинетических закономерностей поведения катализаторов в условиях конкурирующих субстратов

Известно, что при проведении эксперимента в условиях пары конкурирующих арилгалогенидов, имеющих различную реакционную способность, можно наблюдать ускорение конверсии менее активного субстрата, совпадающее по времени с практически полным израсходованием более активного. Это может свидетельствовать о быстром характере стадии окислительного присоединения с участием не только реакционноспособных арилиодидов, но и неактивированных арилбромидов [17].

Таким образом, в рамках настоящей работы для безлигандного катализатора 1% Pd/SHФ-R, содержащего НЧ Pd⁰ в качестве источника каталитически активных форм палладия, было впервые исследовано кросс-сочетание Сузуки в присутствии конкурирующих субстратов (рис. 5 и 6). Все эксперименты проводили при 60°C с при-

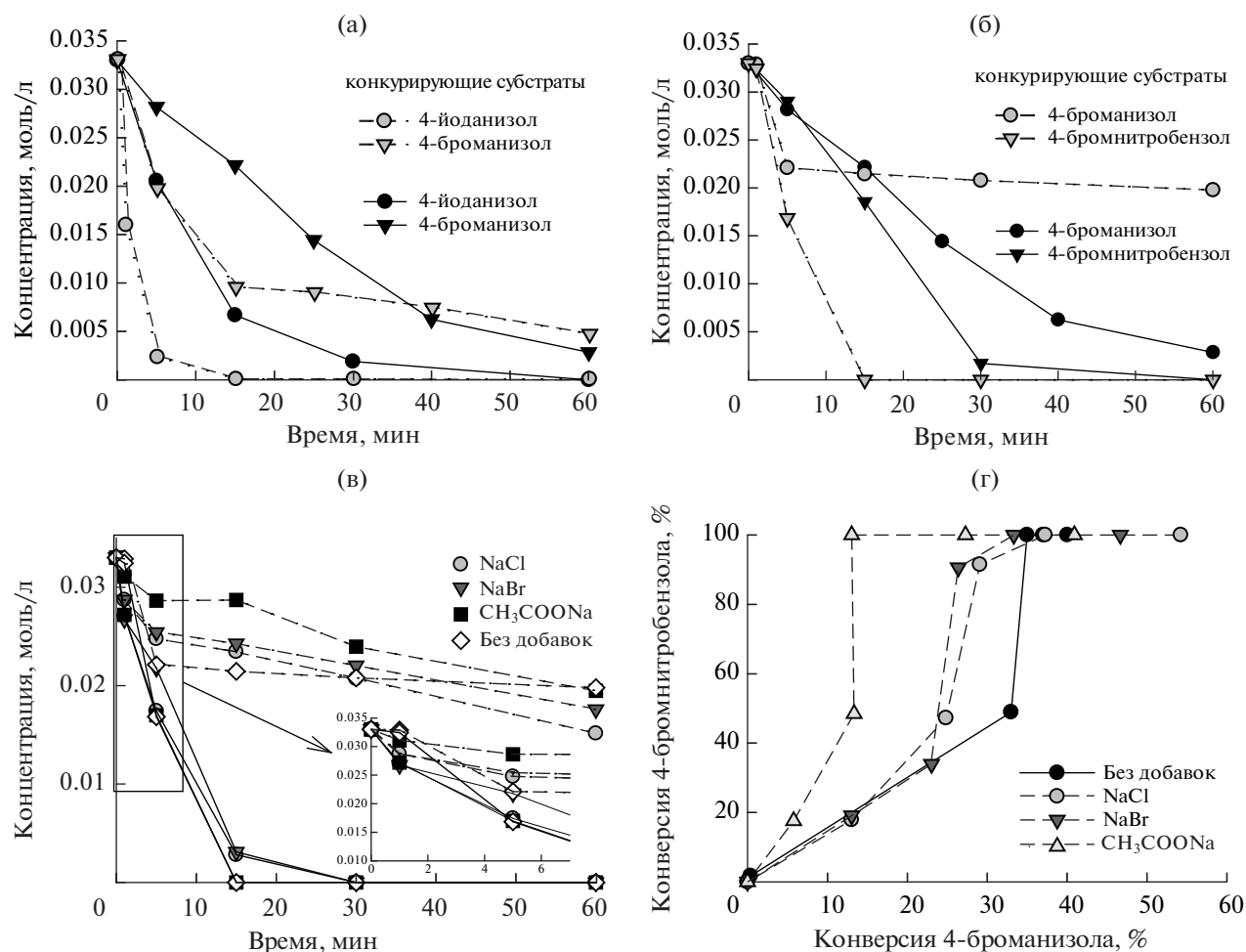


Рис. 5. Кинетические кривые зависимости концентрации арилгалогенидов от времени в условиях конкурирующих субстратов: 4-йоданизола и 4-броманизола (а), 4-бромнитробензола и 4-броманизола (б), а также влияние добавок солей натрия на зависимость концентрации 4-бромнитробензола (сплошные линии) и 4-броманизола (пунктирные линии) от времени (в) и фазовые траектории (г) в присутствии катализатора 1% Pd/SHФ-R.

менением NaOH в качестве основания, однако количество катализатора было уменьшено в 2 раза (с 20 до 10 мг) по сравнению с опытами, в которых варьировали условия реакции. Стоит подчеркнуть, что при использовании 10 мг образца 1% Pd/SHФ-R активность W , отнесенная к общему количеству палладия в реакционной смеси, оставалась такой же, как и в случае 20 мг катализатора. Это также свидетельствует об отсутствии внутридиффузионных и внешдиффузионных ограничений.

Для пары арилгалогенидов 4-йоданизол и 4-броманизол показано (рис. 5а), что в условиях конкурирующих субстратов происходит взаимное ускорение конверсии обоих арилгалогенидов по сравнению с опытами с индивидуальными веществами. В обоих случаях 4-йоданизол проявляет более высокую активность, чем

4-броманизол, а фазовая траектория, построенная в координатах “конверсия 4-йоданизола–конверсия 4-броманизола”, является линейной, что говорит о неизменности природы каталитически активной формы палладия, отвечающей за превращения обоих арилгалогенидов [15]. Относительно низкая активность арилбромидов в реакциях кросс-сочетания может быть связана с их неспособностью эффективно удерживать молекулярные комплексы Pd⁰ в растворе в условиях отсутствия сильных органических лигандов. Ранее в ходе расчетов энергии адсорбции бензольного кольца на маленьких кластерах Pd⁰ (состоящих из четырех или девяти атомов) нами было установлено [33], что адсорбция 4-йоданизола происходит диссоциативно и безактивационно, что принципиально отличает его от 4-броманизола. Это может объяснить высокую активность

арилиодидов в реакции кросс-сочетания Сузуки, а также склонность палладиевых катализаторов к быстрой дезактивации в присутствии арил-иодидов в отличие от менее реакционноспособных арилбромидов. Последнее, вероятно, может быть обусловлено резким нарушением морфологии катализатора и образованием неактивных форм (палладиевой черни) вследствие быстрых процессов растворения и осаждения палладия.

Из вида кинетических кривых, приведенных на рис. 5а, следует, что в условиях конкурирующих субстратов после полного исчерпания 4-иоданизола происходит замедление конверсии 4-броманизола, которое в целом характерно для экспериментов с его участием (рис. 4). В отличие от случая, описанного в работе [17], ускорения конверсии менее активного субстрата (4-броманизола) не наблюдалось. Больше того, когда в качестве конкурирующих субстратов используются два арилбромида (4-броманизол и 4-бромнитробензол), после достижения 100% конверсии более активного 4-бромнитробензола происходит практически полная остановка конверсии 4-броманизола (рис. 5б), хотя в начальный момент времени, как и в опытах с 4-иоданизолом, оба субстрата взаимно ускоряют конверсию друг друга. Соответствующая фазовая траектория в координатах “конверсия 4-бромнитробензола–конверсия 4-броманизола” до момента остановки реакции имеет вид прямой (рис. 5г).

На примере пары 4-броманизол и 4-бромнитробензол было решено провести эксперименты с добавками солей NaCl, NaBr, CH₃COONa, анионы которых могут входить в состав активных комплексов палладия, участвующих в селективноопределяющих стадиях, повышая активность катализатора [34–38]. Обнаружено, что во всех случаях добавление солей натрия вначале приводит к торможению конверсии 4-броманизола, но затем, по истечении порядка 15 мин реакции в случае CH₃COONa и 5 мин – в случае NaCl и NaBr, наблюдается ускорение конверсии 4-броманизола, тогда как конверсия 4-бромнитробензола, наоборот, замедляется (рис. 5в). Таким образом, трансформация 4-броманизола в присутствии добавок продолжается даже после полного исчерпания 4-бромнитробензола и достигает 54% при использовании NaCl. Также в присутствии добавок в начальный период реакции вид кинетических кривых становится более сглаженным – исчезает незначительный индукционный период, характерный для

4-бромнитробензола как в индивидуальных экспериментах (рис. 5б), так и в условиях конкурирующих субстратов без добавок (рис. 5в). При этом введение добавок не сказывается на скорости накопления продукта гомосочетания фенилбороновой кислоты (бифенила): во всех опытах доля 4-метоксибифенила в смеси с бифенилом составляет 85–86% при конверсии 4-броманизола 40%.

Уменьшение реакционной способности в ряду Cl[–] > Br[–] > CH₃COO[–] наблюдалось в работе [38] для реакций Pd–Pd трансметаллирования с участием различных ацетилов палладия. Было сделано предположение, что ионы галогенов приводят к образованию более реакционноспособных металлоорганических нуклеофилов, способных ускорять стадию трансметаллирования. Авторами [38] также отмечалось, что хлорид-ионы могут участвовать в образовании анионного соединения [Pd⁰Cl(L)₂][–] в результате *in situ* восстановления Pd^{II}, ускоряя стадию окислительно-присоединения. Fairlamb I.J.S. с соавт. [35] предложили механизм, основанный на предположении о том, что каталитическую активность проявляют НЧ Pd, сформированные *in situ* из предшественников (например, хлоридов или ацетатов палладия) и стабилизированные различными анионами. В работе [39] было показано, что небольшие кластеры Pd, образованные с участием галоген-анионов и органических лигандов, способны активировать арилбороновую кислоту, после чего происходит активация арилгалогенида. В активации арилбороновой кислоты могут быть задействованы и поверхностные соединения Pd [39], что делает вероятным участие поверхности НЧ в случае восстановленных катализаторов, таких как 1% Pd/SHФ-R.

Таким образом, все вышесказанное позволяет предположить, что в случае кросс-сочетания Сузуки между 4-броанизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии 1% Pd/SHФ-R, формирование активных форм палладия *in situ* в начальный момент времени, вероятно, происходит с участием арилбороновой кислоты, при этом скорость процесса лимитируется стадией окислительного присоединения. Важно подчеркнуть, что вопрос о лимитирующей стадии в реакциях кросс-сочетания до настоящего момента является спорным. Проблема заключается в том, что смена лимитирующей стадии может происходить при замене одного галогена на другой, например, иода на бром, а также при изменении природы заместителя в составе арилгало-

генида [38]. В случае пары конкурентных субстратов 4-иоданизол и 4-броманизол, вероятно, 4-иоданизол способствует быстрому образованию растворимых форм палладия, тогда как бром-анионы принимают участие в стабилизации каталитически активных частиц. Несмотря на то, что скорость стадии окислительного присоединения в случае 4-иоданизола выше, чем в случае 4-броманизола, конверсия иод- и бром-производных в присутствии 1% Pd/SHФ-R происходит схожим образом как в экспериментах с индивидуальными веществами, так и в условиях конкурирующих субстратов.

Что касается пары 4-броманизол и 4-бромнитробензол, электроноакцепторная группа $-\text{NO}_2$, в отличие от электронодонорной $-\text{OCH}_3$, является активирующей [40] и будет способствовать ускорению реакции окислительного присоединения, что объясняет более высокую активность 4-бромнитробензола по сравнению

с 4-броманизолом. Вместе с тем очевидно, что данный арилбромид не способен сам генерировать активные формы палладия из HCl Pd^0 , присутствующих в составе 1% Pd/SHФ-R, и нуждается в ускоренной генерации активных частиц палладия с участием фенилбороновой кислоты. Возможно, происходит смена лимитирующей стадии с окислительного присоединения на трансметаллирование. В пользу этого предположения свидетельствует исчезновение периода индукции в присутствии добавок (рис. 5в), а также то, что в случае исходной каталитической системы 1% Pd/SHФ, содержащей Pd^{II} , конверсия 4-бромнитробензола достигает 100% менее чем за 1 мин (конверсия 4-броманизола, как и в опытах с 1% Pd/SHФ-R, практически останавливается спустя 15 мин реакции и составляет 65%). Введение NaCl в реакционную смесь позволяет увеличить конверсию 4-броманизола с 65 до 70%, активность W при этом возрастает с 56 до 250 $\text{моль}_{4\text{-броманизола}} \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{мин}^{-1}$.

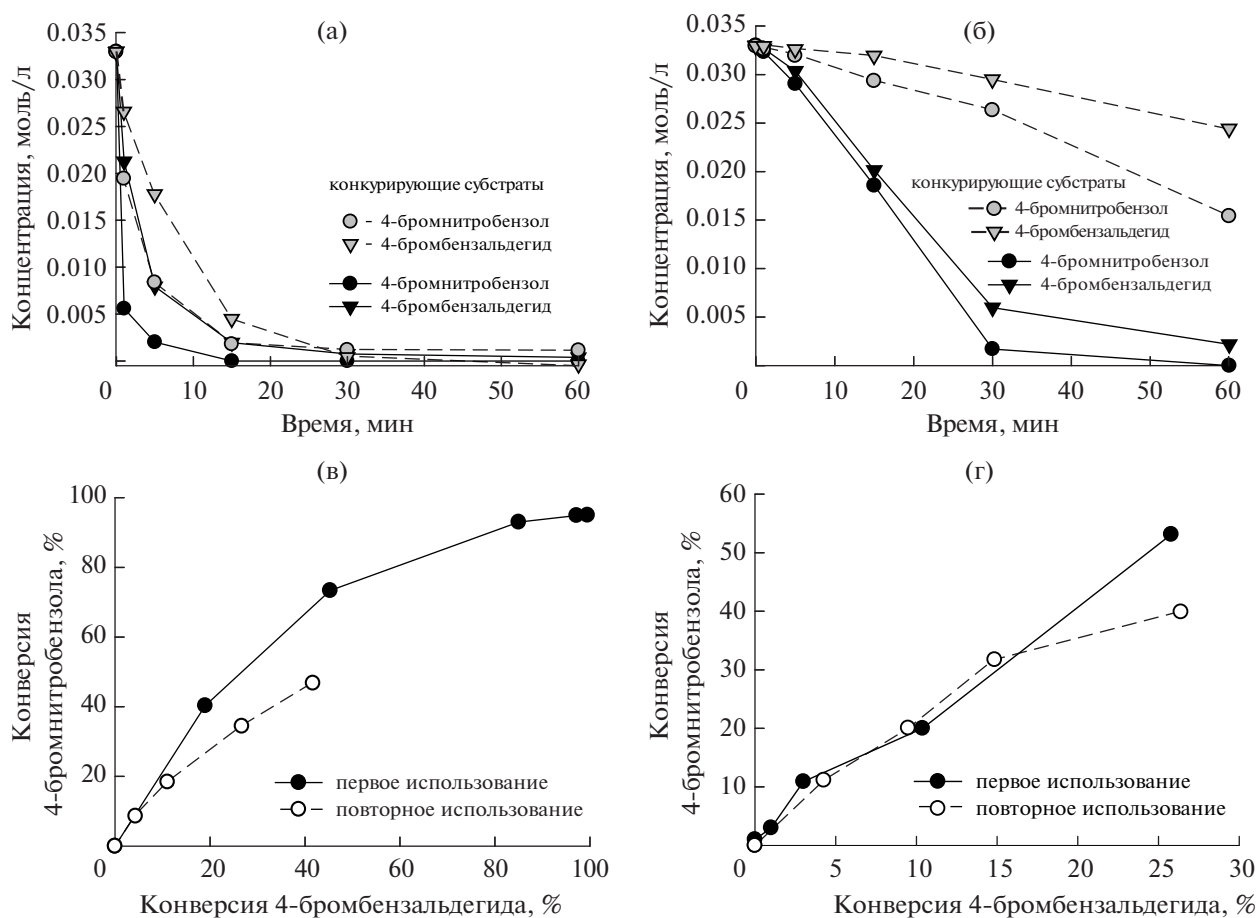


Рис. 6. Сравнение зависимостей концентраций 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида от времени в отдельных экспериментах (черные символы) и в условиях конкурирующих субстратов (серые символы) в присутствии исходного 1% Pd/SHФ (а) и восстановленного 1% Pd/SHФ-R (б) катализаторов, а также соответствующие фазовые траектории, полученные при первом и повторном использовании образцов 1% Pd/SHФ (в) и 1% Pd/SHФ-R (г) в условиях конкурирующих субстратов.

Следуя данной логике, была исследована еще одна пара арилбромидов (4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид), оба содержат электроноакцепторные заместители. На рис. 6 приведено сравнение конверсии 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида в опытах с индивидуальными веществами и в условиях конкурирующих субстратов, а также показаны фазовые траектории реакции кросс-сочетания Сузуки с конкурирующими субстратами в присутствии как исходного (1% Pd/SHФ), так и предварительно восстановленного (1% Pd/SHФ-R) катализаторов.

Очевидно, что при использовании 1% Pd/SHФ и 4-бромнитробензол, и 4-бромбензальдегид проявляют высокую активность в реакции кросс-сочетания с фенилбороновой кислотой: W составляет $884 \text{ моль}_{4\text{-бромнитробензола}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $377 \text{ моль}_{4\text{-бромбензальдегида}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. В присутствии конкурирующих субстратов происходит

снижение начальной скорости реакции (рис. 6а) до $429 \text{ моль}_{4\text{-бромнитробензола}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и $208 \text{ моль}_{4\text{-бромбензальдегида}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. В случае восстановленного катализатора 1% Pd/SHФ-R для обоих арилбромидов наблюдается наличие небольшого индукционного периода на кинетических кривых зависимости конверсии от времени (рис. 6б). Эффект торможения реакции заметно усиливается в условиях конкурирующих субстратов: активность снижается для 4-бромнитробензола с 33 до 8 $\text{моль}_{4\text{-бромнитробензола}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и для 4-бромбензальдегида с 32 до 4 $\text{моль}_{4\text{-бромбензальдегида}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

Фазовые траектории в присутствии невосстановленного (1% Pd/SHФ) и предварительно восстановленного (1% Pd/SHФ-R) образцов отличаются (рис. 6в). Отклонение от линейной зависимости, вероятно, говорит об одновременном влиянии нескольких форм палладия на на-

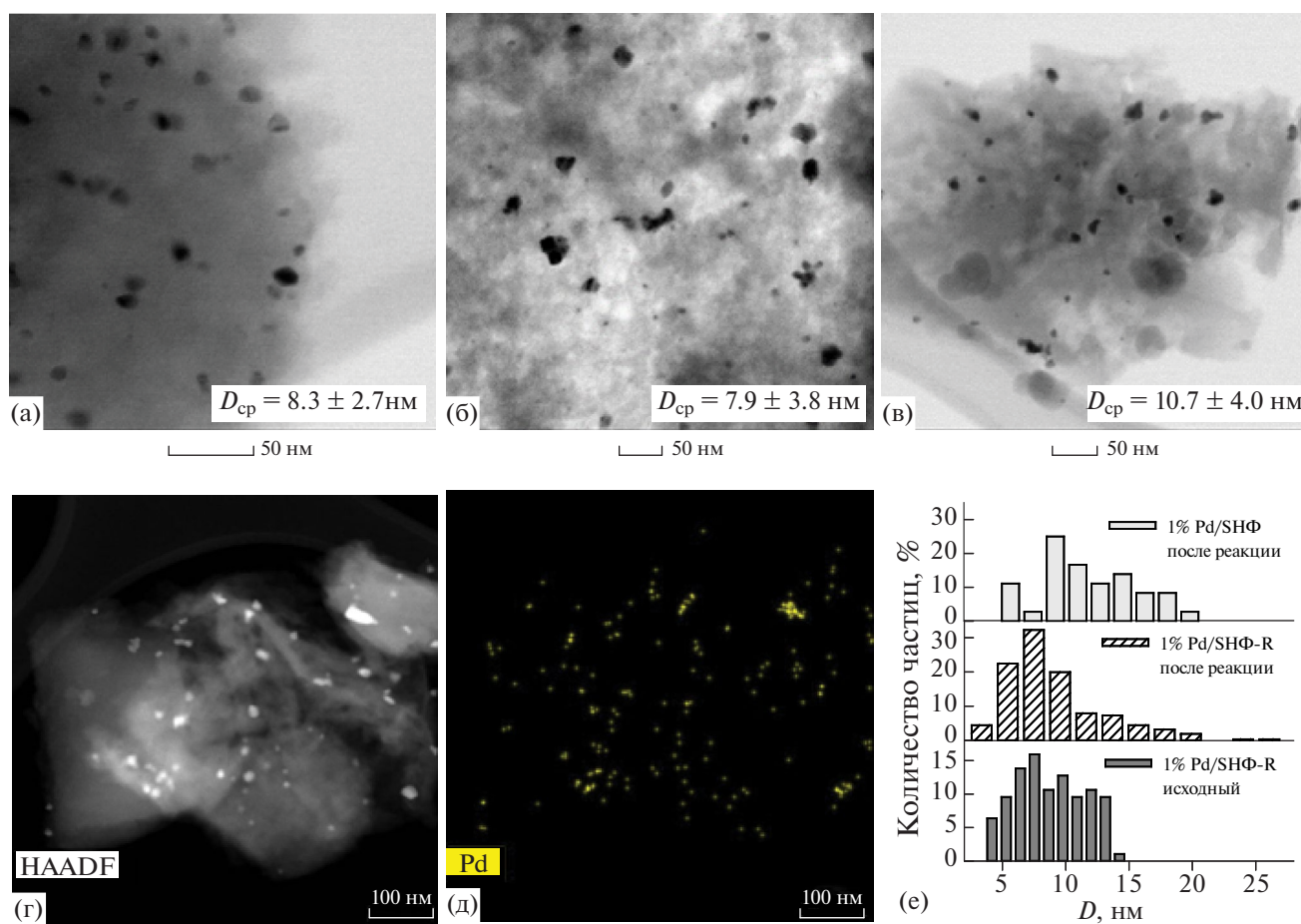


Рис. 7. Светлопольные ПРЭМ-изображения исходного 1% Pd/SHФ-R (а) и образцов 1% Pd/SHФ-R (б) и 1% Pd/SHФ (в) после реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов (4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида); пример темнопольного снимка (г) и ЭДС-картирования по Pd (д) для катализатора 1% Pd/SHФ-R после реакции, а также гистограммы распределения частиц по размерам в образцах (е).

блюдаемые кинетические закономерности в случае 1% Pd/SHФ. Интересные данные получены в ходе повторного использования образцов 1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R в условиях конкурирующих субстратов (рис. 6в и 6г). Обнаружено изменение фазовых траекторий реакции. В случае 1% Pd/SHФ траектория становится более сглаженной (что указывает на возможный рост вклада НЧ Pd⁰), тогда как в случае 1% Pd/SHФ-R, наоборот, наблюдается отклонение от линейной зависимости, вероятно, свидетельствующее о появлении некоторой доли гомогенных форм палладия в результате частичного растворения НЧ в ходе первого использования катализатора.

Для подтверждения данной гипотезы было проведено ПРЭМ-исследование образцов 1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R, взятых после однократного применения в реакции кросс-сочетания с одновременным участием 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида (рис. 7). Как можно видеть из представленных микрофотографий, в отработанном образце 1% Pd/SHФ-R средний диаметр НЧ Pd⁰ меняется незначительно по сравнению с исходным катализатором (рис. 7а и 7б). При этом распределение НЧ по размерам нарушается (рис. 7г–7е): появляется фракция НЧ диаметром порядка 3 нм, а также имеются крупные агрегаты НЧ, размеры которых доходят до 20–25 нм, что свидетельствует о процессах растворения, миграции и переосаждения палладия в полимерном окружении SHФ. В образце 1% Pd/SHФ, взятом после реакции, также очевидно присутствие крупных НЧ Pd⁰ диаметром 10.7 ± 4.0 нм (рис. 7в), образующих агрегаты. Ранее [18] мы наблюдали аналогичное явление в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, однако процессы растворения и переосаждения палладия были более выражены по сравнению с опытами в условиях конкурирующих 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида – формировались НЧ меньшего диаметра, а крупные агрегаты встречались реже. Тот факт, что растворение и переосаждение палладия происходят гораздо менее интенсивно в случае реакции с конкурирующими 4-бромнитробензолом и 4-бромбензальдегидом в присутствии 1% Pd/SHФ-R, хорошо коррелирует с наблюдаемой низкой активностью данного катализатора в эксперименте (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В реакции между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой проведена серия эксперимен-

тов с варьированием условий кросс-сочетания (природа основания, скорость перемешивания и температура). Методом оценки дифференциальной селективности и фазовых траекторий накопления продуктов кросс-сочетания (4-метоксибифенила) и гомосочетания (бифенила) установлено, что, в отличие от исходного катализатора 1% Pd/SHФ, содержащего Pd^{II}, в случае восстановленного 1% Pd/SHФ-R, содержащего НЧ Pd⁰, независимо от температуры наблюдается ускорение синтеза 4-метоксибифенила при одновременном накоплении бифенила, что свидетельствует о формировании каталитически активных частиц из предшественников (НЧ палладия).

Впервые проведено исследование поведения безлигандных катализаторов, стабилизированных в “порах” сульфированного аморфного ароматического полимера SHФ, в реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов (4-броманизола, 4-иоданизола, 4-бромнитробензола и 4-бромбензальдегида). Обнаружено, что 4-броманизол и 4-иоданизол в присутствии 1% Pd/SHФ-R взаимно ускоряют конверсию друг друга, не меняя в то же время механизм кросс-сочетания. Тогда как использование 4-бромнитробензола в смеси с 4-броманизолом после непродолжительного взаимного ускорения в начале реакции приводит к полной остановке конверсии последнего. Впервые показано, что конверсия 4-броманизола в условиях конкуренции с 4-бромнитробензолом может быть увеличена за счет добавок солей натрия (NaCl, NaBr, CH₃COONa), которые, по-видимому, способны ускорять стадию трансметаллирования. Интересно также, что, независимо от предположения о лимитирующей стадии, в случае, когда источником каталитически активных частиц служат НЧ Pd⁰, ключевую роль, вероятно, играют поверхностные соединения палладия, участвующие в активации фенилбороновой кислоты до стадии активации арилгалогенида.

Пары арилбромидов, содержащих электроноакцепторные заместители (4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид), замедляют друг друга. Данный эффект особенно сильно проявляется в случае восстановленного катализатора 1% Pd/SHФ-R, что, вероятно, есть следствие практической неспособности выбранных арилгалогенидов переводить палладий в растворимую активную форму и удерживать его от осаждения. Изменение формы фазовых траекторий конверсии 4-бромнитробензола и 4-бром-

бензальдегида при повторном использовании образцов 1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R также свидетельствует об изменении морфологии катализаторов, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Следует отметить, что обе каталитические системы (1% Pd/SHФ и 1% Pd/SHФ-R) после использования в реакции Сузуки оказываются близки по морфологии и, предположительно, содержат “коктейль” из различных форм Pd. В невосстановленном образце в ходе реакции происходит формирование НЧ, в то время как в предварительно восстановленном катализаторе — процессы растворения, переосаждения и миграции Pd, сопровождающиеся изменением распределения НЧ по размерам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Васильеву А.Л. (ИК РАН) за помощь в проведении ПРЭМ, а также к.х.н. Быкову А.В. (ФГБОУ ВО ТвГТУ) за помощь в проведении РФЭС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trzeciak A.M., Augustyniak A.W. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 384. P. 1.
2. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., DemmaCarà P. // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. P. 432.
3. Eremin D.B., Ananikov V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 2.
4. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 4. С. 81.
5. Ashraf M., Ahmad M.S., Inomata Y., Inomata Y., Ullah N., Tahir M.N., Kida T. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 476. P. 214928.
6. Kashin A.S., Ananikov V.P. // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. P. 11117.
7. Astruc D. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1884.
8. Шмидт А.Ф., Аль-Халайка А., Смирнов В.В., Курохтина А.А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 669. (Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V., Kurokhtina A.A. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. P. 638.)
9. Chinchilla R., Nájera C. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5084.
10. D'Alterio M.C., Casals-Cruaños È., Tzouras N.V., Talarico G., Nolan S.P., Poater A. // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 13481.
11. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. P. 9092.
12. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 1. С. 39. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. P. 32.)
13. Денисов Е.Т. *Кинетика гомогенных каталитических реакций: учеб. пособие для вузов. 2-е изд.* Москва: Высшая школа, 1978. 367 с.
14. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. № 1. P. 84.)
15. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А. // *Тонкие химические технологии*. 2023. Т. 18. № 4. С. 328. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. // *Fine Chem. Technol.* 2023. V. 18. P. 328.)
16. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Григорьева Т.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 4. С. 428. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Grigoryeva T.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 4. P. 431.)
17. Ларина Е.В., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 3. С. 358. (Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Kurokhtina A.A., Shmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 3. P. 337.)
18. Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Y.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L., Nikoshvili L.Z. // *Molecules*. 2023. V. 28. P. 4938.
19. Tan L., Tan B. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3322.
20. Yadav C., Maka V.K., Payra S., Moorthy J.N. // *J. Catal.* 2020. V. 384. P. 61.
21. Wang G., Wu Z., Liang Y., Liu W., Zhan H., Song M., Sun Y. // *J. Catal.* 2020. V. 384. P. 177.
22. Dalla Valle C., Zecca M., Rastrelli F., Tubaro C., Centomo P. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 600.
23. Sapunov V.N., Nikoshvili L.Z., Bakhvalova E.S., Sulman M.G., Matveeva V.G. // *Processes*. 2023. V. 11. P. 878.
24. Gao M., Wang J., Shang W., Chai Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. // *Catal. Today*. 2023. V. 410. P. 237.

25. Ruiz J.R., Jiménez-Sanchidrián C., Mora M. // *Tetrahedron*. 2006. V. 62. P. 2922.
26. Xiao Q., Sarina S., Jaatinen E., Jia J., Arnold D.P., Liu H., Zhu H. // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 4272.
27. Adamo C., Amatore C., Ciofini I., Jutand A., Lakmini H. // *J Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 6829.
28. Collins G., Schmidt M., O'Dwyer C., Holmes J.D., McGlacken G.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 4142.
29. Saini S., Kumar K., Saini P., Sethi M., Meena P., Dandia A., Weigand W., Parewa V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. Article ASAP.
30. Jang W., Yun J., Ludwig L., Jang S.G., Bae J.Y., Byun H., Kim J.-H. // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 834.
31. Nikoshvili L., Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Sidorov A.I., Vasiliev A.L., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sapunov V.N., Kiwi-Minsker L. // *Processes*. 2020. V. 8. P. 1653.
32. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 5. P. 551.)
33. Бахвалова Е.С., Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Киви Л.Л. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021. № 13. С. 646.
34. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 234. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 207.)
35. Scott N.W.J., Ford M.J., Jeddi N., Eyles A., Simon L., Whitwood A.C., Tanner T., Willans C.E., Fairlamb I.J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 9682.
36. Kalek M., Jezowska M., Stawinski J. // *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 3207.
37. Jutand A. // *Appl. Organometal. Chem.* 2004. V. 18. P. 574.
38. Ivančič A., Košmrlj J., Gazvoda M. // *Commun. Chem.* 2023. V. 6. P. 51.
39. Fu F., Xiang J., Cheng H., Cheng L., Chong H., Wang S., Li P., Wei S., Zhu M., Li Y. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 1860.
40. Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 6885.

Kinetic Peculiarities of Suzuki Reaction under Conditions of Competing Substrates in the Presence of Palladium Catalysts Deposited on Sulfonated Porous Aromatic Polymer

L. Zh. Nikoshvili^{1,*}, E. S. Bakhvalova¹, M. G. Sulman¹

¹Tver State Technical University, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, A. Nikitina str. 22, Tver, 170026 Russia

*e-mail: nlinda@science.tver.ru

In this work, the Suzuki reaction was studied under conditions of competing substrates in the presence of catalysts, containing Pd^{II} or Pd⁰ nanoparticles, synthesized using a sulfonated amorphous aromatic polymer as a support. The paper discusses the influence of reaction conditions (stirring rate, temperature, nature of the base), as well as various pairs of competing aryl halides (bromides and iodides) containing both electron-donating and electron-withdrawing groups. It was shown for the first time that aryl bromides containing electron-withdrawing groups in the *p*-position with respect to the halogen are capable of noticeably slowing down the conversion of each other, as well as stopping the conversion of other aryl bromides in the presence of Pd⁰ nanoparticles as a source of catalytically active forms of palladium. Additives of sodium salt anions (chloride, bromide and acetate) are able to prevent the reaction from stopping.

Keywords: Suzuki cross-coupling, competing substrates, palladium, nanoparticles, crosslinked aromatic polymers, ligandless catalysts

FUNDING

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant 23-29-00604).

УДК 544.476.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭТАПОВ КОНВЕРСИИ СИНТЕЗ-ГАЗА В СПИРТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛИБДЕН-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ DFT В БАЗИСЕ ПЛОСКИХ ВОЛН

© 2024 г. Е. А. Пермяков^а, *, В. М. Коган^а

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: permeakra@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 10.10.2024 г.

В работе рассматриваются механистические аспекты синтеза спиртов на катализаторах KCoMoS. С использованием предложенной модели активного центра выполнены расчеты методом DFT поверхностных частиц, участвующих в синтезе спиртов. Для ключевых стадий реакции с применением метода NEB найдены энергии активации. Проанализированы два возможных пути разрыва связи C–O: с образованием метильного или метиленового интермедиатов. Обсуждается механизм дальнейшего роста цепи. Изучена роль калия путем сравнения энергетических профилей процесса синтеза спиртов на модельных центрах, модифицированных и не модифицированных калием. Наиболее заметный эффект от введения калия в модель заключается в стабилизации метиленового интермедиата.

Ключевые слова: CoMoS, DFT, синтез спиртов, конверсия синтез-газа

DOI: 10.31857/S0453881124040055, **EDN:** RIDMFL

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез спиртов на молибденсульфидных катализаторах — перспективный способ их получения на основе синтез-газа, потенциально создающий большую добавленную стоимость и позволяющий использовать без глубокой очистки синтез-газ, произведенный из низкокачественного топлива с примесями серы [1]. Процесс сопровождается образованием углеводородов и CO₂ как побочных продуктов. Для повышения селективности по целевым продуктам необходимо улучшить понимание его механизма.

Молибденсульфидные катализаторы широко применяют в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидрооблагораживания, в ходе которых происходит удаление гетероатомов, в первую очередь серы, из углеводородного сырья и его частичное гидрирование [2]. Активная фаза молибденсульфидного катализатора — кристаллиты дисульфида молибдена, которые образованы слоями, построенными из гексагональных призм [MoS₆] с общими боковыми ребрами. Боковая поверхность слоя относительно инертна, и между собой слои связаны слабыми

силами Ван-дер-Ваальса. Типичные катализаторы имеют от 1 до 10–20 слоев в кристаллитах с линейным размером от 5 до 20–40 нм.

Активные центры молибденсульфидных катализаторов расположены на ребре слоя кристаллита [3] и представляют собой несколько расположенных рядом координационных вакансий на атомах металла [4, 5]. Атомы металла-промотора (Co, Ni) концентрируются на ребре кристаллита, образуя т.н. CoMoS/NiMoS-фазу, обнаруживаемую методами рентгеновской [6] и мессбауэровской [7] спектроскопии. При промотировании ребра его сродство к сере снижается, что приводит к образованию дополнительных координационных вакансий, на которые могут адсорбироваться нейтральные молекулы с неподеленной электронной парой, например, тиофен, пиридин, CO и др. [8].

Для CoMoS-катализатора показано существование двух типов активных центров гидрообессеривания [9]. В условиях гидрообессеривания тиофена для первого типа активных центров более характерна гидрирующая активность, для второго — гидрообессеривающая. Предполага-

ется, что второй тип активных центров ассоциирован со смешанными координационно ненасыщенными центрами, в состав которых входят одновременно атомы кобальта и молибдена, в то время как в состав активных центров первого типа входят только атомы молибдена.

Модификация CoMoS-катализатора гидрообессеривания калием приводит к снижению его активности, при этом активность в реакции гидрирования снижается сильнее, чем активность в реакции гидрообессеривания [10]. Результаты квантово-механического моделирования говорят о том, что введение калия в состав модельного активного центра приводит к появлению дополнительной электронной плотности на атомах металла и снижает льюисовскую кислотность [8]. Это способствует десорбции продуктов – оснований Льюиса, снижает оксифильность катализатора и затрудняет процессы восстановительного элиминирования.

В условиях конверсии синтез-газа добавка калия к CoMoS-катализатору подавляет образование алканов и благоприятствует образованию спиртов [11]. В то же время показано, что активные центры синтеза спиртов и гидрообессеривания – это одни и те же центры [12]. Следовательно, при моделировании синтеза спиртов модельный активный центр должен содержать и атомы кобальта, и атомы молибдена. При этом в модели должны присутствовать атомы калия.

Вероятность роста цепи (α) в синтезе спиртов для C_1 существенно выше, чем для C_2 . С дальнейшим ростом цепи α существенно падает [13]. Наиболее очевидный фактор при переходе от C_1 к C_2 – стерический. Следовательно, ключевая стадия должна быть чувствительна к стерическим эффектам при атоме углерода, связанном с кислородом.

В ранних работах был предложен механизм, согласно молекула CO реагирует по механизму внедрения, а разрыв связи C–O происходит в алколятподобном интермедиате [12]. Однако такой разрыв затруднен, поскольку алкильный углерод в алколятподобном интермедиате удален от атомов металла. Позднее был предложен механизм с разрывом связи в альдегидподобном интермедиате [14].

Альдегидоподобный интермедиат синтеза спиртов координирован карбонильными атомами углерода и кислорода к разным атомам металла, поэтому разрыв связи C–O в нем должен протекать легче, чем в алколятном. Для этого

процесса возможны два механизма – гидрогенолиз (аналог S_N2 механизма в органической химии) и прямой разрыв (аналог S_N1 механизма в органической химии). Путь гидрогенолиза должен быть чувствителен к стерическим затруднениям и может объяснить изменения α с ростом цепи, однако исключать прямой разрыв нельзя. Для определения того, какой механизм реализуется, была построена сеть реакций на модельном активном центре. Для индивидуальных структур проведены расчеты относительной энергии, а для ключевых этапов – квантовохимические расчеты энергии активации. Активацию водорода катализатором в настоящей работе не моделировали.

МЕТОДЫ И МОДЕЛЬ

Расчеты выполняли методом DFT в базисе плоских волн со спин-поляризацией в пакете Quantum Espresso 7.2 [15]. Использовали псевдопотенциалы коллекции pseudodojo [16] функционала pbesol группы nc.fr.04.stringent. Для поиска профиля реакции применяли метод NEB (Nudge Elastic Band), реализованный в пакете Quantum Espresso.

Ранее было показано, что наиболее активны в синтезе спиртов активные центры, в состав которых одновременно входят кобальт и молибден [11, 12]. На S-ребре CoMoS-катализатора атомы кобальта неактивны. На M-ребре они приводят к образованию координационных вакансий [8]. Модельный активный центр должен быть способен адсорбировать все участвующие в процессе частицы, для чего требуется достаточное количество расположенных рядом координационных вакансий, т.е. в состав активного центра должны входить не менее двух находящихся рядом атомов кобальта. Модельный активный центр должен содержать атом молибдена в состоянии, способном участвовать в стабилизации частиц на активном центре, однако не должен связывать адсорбат слишком сильно. Это возможно, если атом молибдена связан сульфидным мостиком с другим атомом молибдена: в этом случае при адсорбции на атоме молибдена сульфидный мостик обратимо “раскрывается”, превращаясь в терминальный сульфид и освобождая один атом молибдена для стабилизации адсорбата. Используемая ленточная модель должна иметь период кратный трем [17]. Модельный центр должен быть изолирован от своего образа в соседней ячейке. Калий вводится

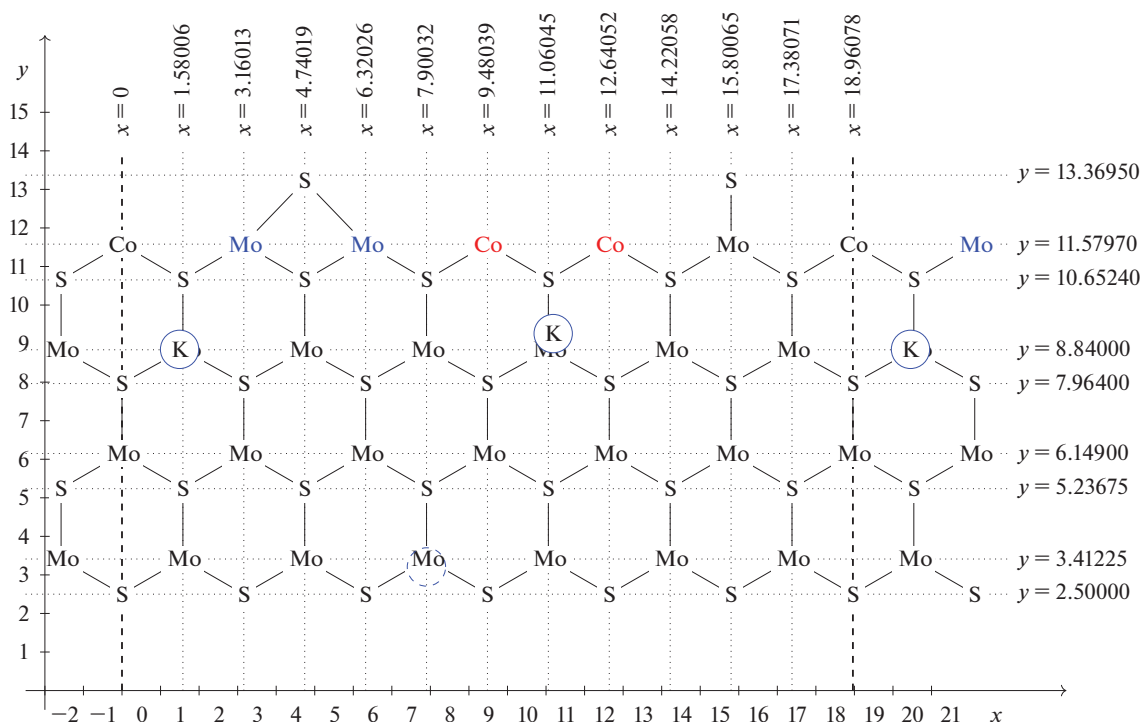


Рис. 1. Схема расчетной модели, проекция на плоскость $z = 0$. Пунктирными линиями изображены границы повторяющегося участка ленты; цветным шрифтом выделены атомы активного центра; синими окружностями показаны позиции атомов калия для модели: сплошными — находящиеся ближе к наблюдателю и загораживающие атомы молибдена за ними, пунктирной — заслоненный атомом молибдена модельной ленты.

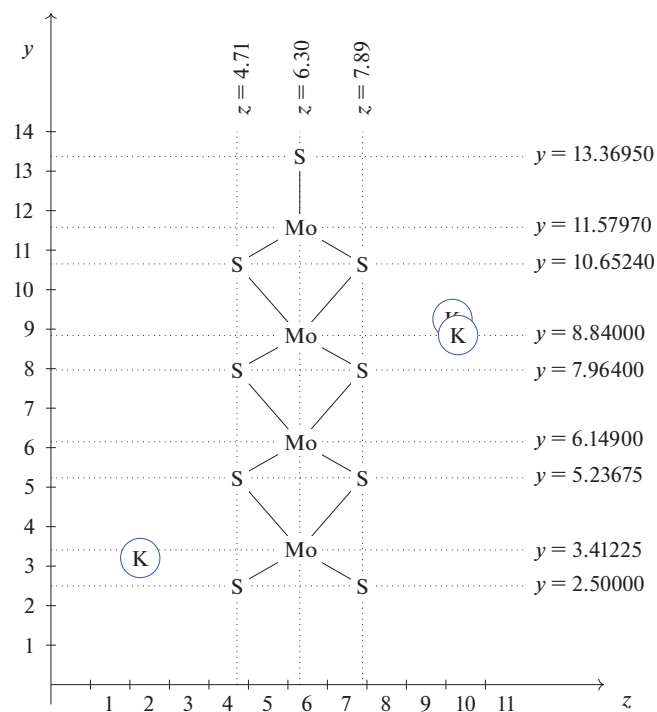


Рис. 2. Схема расчетной модели, проекция на плоскость $x = 0$, синими окружностями показаны позиции атомов калия.

в модель как изолированные атомы, адсорбированные на боковой поверхности ленты.

Исходя из этих требований, модельная ячейка построена следующим образом. Лента дисульфида молибдена из четырех рядов атомов вписана в ячейку размером $18.06 \times 25.0 \times 12.6 \text{ \AA}$ (6 атомов металла вдоль ребра). Моделировалось М-ребро. Атомы двух рядов, удаленных от М-ребра, были зафиксированы. Положение остальных атомов оптимизировалось. На ребре построен модельный центр из двух атомов молибдена и двух атомов кобальта (рис. 1, 2). Пара атомов молибдена содержит “качающийся” сульфидный мостик, и с его стороны для изоляции активного центра от его образа в “соседней” суперячейке был поставлен дополнительный атом кобальта. Для изоляции со стороны пары атомов кобальта использовался атом молибдена с терминальным сульфидом. Атомы молибдена и серы с $y < 7$ были зафиксированы, остальные атомы “отпущены”. Внесенные дополнительные атомы калия на боковой поверхности находятся в виде катионов, а новая электронная плотность находится на модельной ленте и концентрируется на активном центре [8]. Ионы калия связаны с модельной лентой ненаправленными кулоновскими сила-

ми и могут мигрировать в сторону отрицательного заряда. На рис. 1, 2 показано “стартовое” положение атомов металла и серы и “равновесное” положение атомов калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные результаты представлены в табл. 1.

Для первичной оценки свойств активно-го центра был проведен расчет структур с адсорбцией СО и атомарного водорода в разных позициях. На рис. 3 приведены референсная структура (А) и структуры с адсорбатами (В–Н). Структуры В, С и F демонстрирует предполагаемую роль “качающегося” мостика: атом серы такого мостика способен “открывать” оксофильную координационную вакансию на атоме молибдена, однако это происходит с существенными затратами энергии.

Согласно расчетам, молекула СО адсорбируется прочно (~2.5 эВ), а атомарный водород — относительно непрочно (<0.5 эВ). Молекула СО

сильнее адсорбируется на атоме кобальта вдали от “качающегося” мостика, а водород — вблизи. Это можно интерпретировать как проявление недостатка электронной плотности на атомах молибдена с сульфидным мостиком, которые оттягивают электронную плотность с ближайших атомов кобальта. Недостаток электронной плотности снижает энергию адсорбции СО, поскольку СО связывается с металлами в основном за счет обратного донирования. Напротив, атомарный водород имеет низкую электроотрицательность и выступает как донор электронной плотности.

Для исследования возможных путей разрыва связи С–О была использована схема, изображенная на рис. 4. Ниже представлены энергетические профили двух магистральных путей с калием (рис. 5) и без него (рис. 6). Цветом выделены переходные состояния. Точные значения энергии структуры приведены на рис. 4.

Каталитический цикл начинается с адсорбции СО, которое происходит с выделением ~2.5 эВ. Высокая энергия адсорбции означа-

Таблица 1. Относительная энергия изученных модельных структур и некоторых возможных продуктов реакции СО и Н₂ в сравнении с референсной структурой (первая строка) и молекулами СО и Н₂ в газовой фазе

Структура	Относительная энергия структуры, эВ	
	без калия	с калием
Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(CO)..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo.(S)..Mo..Co(CO)..Co..Mo(S).. Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co(CO)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(H)..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo.(S)..Mo..Co.(H)..Co..Mo(S).. Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co(H)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo..((H)CO)..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo..(OC(H))..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo..((H)(H)CO)..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo..(OC(H)(H))..Co..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co(H)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co(CO)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co.(C(H)(H)C(O))..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo..(OC(H)(H))..Co..Co(H)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₃)..Co..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₃)..Co(CO)..Mo(S).. Co..Mo(S)..Mo(O)..Co((CH ₃)C(O))..Co..Mo(S).. CH ₄ + H ₂ O C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	0.00 -0.79 -2.67 -2.47 0.69 -0.45 0.00 -0.88 -1.64 -1.47 -2.55 -1.90 -2.35 -4.28 -4.06 -3.01 -3.23 -5.50 -5.27 -3.48 -5.14	0.00 -2.42 -2.41 -2.08 -2.63 -4.56 -4.27 -3.02 -3.32 -5.61 -5.21

Примечание. Пустые ячейки означают, что расчет не выполнялся. Две точки между атомами металла означают, что мостиков нет. Группа между двумя точками — мостик. Группа после атома металла до точки терминально координирована на атоме металла.

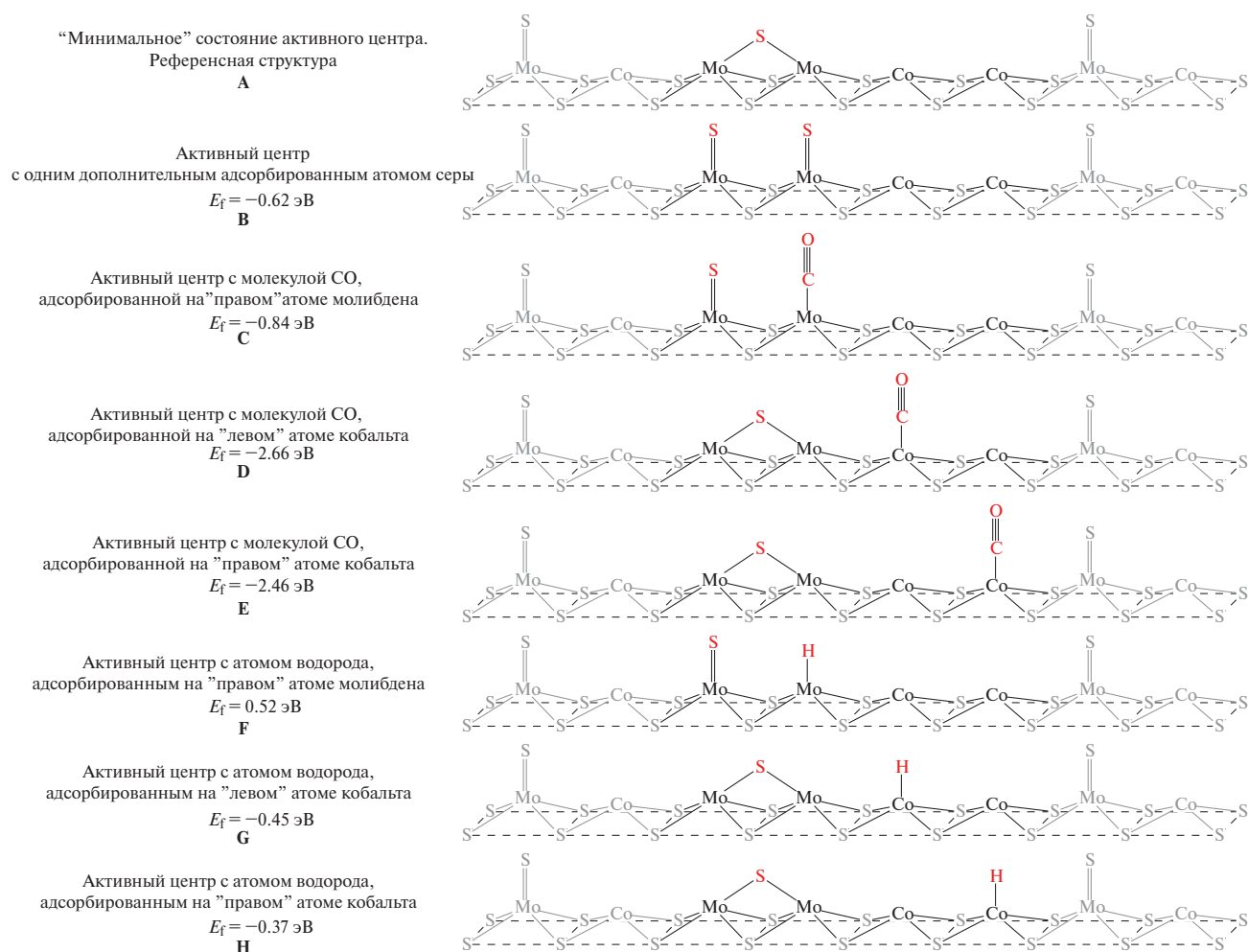


Рис. 3. Схематичное изображение модельного активного центра и энергия адсорбции (E_f) CO и [H] в некоторых позициях.

ет, что CO адсорбируется необратимо и должен прореагировать для десорбции.

Далее CO гидрируется до альдегидоподобного интермедиата **3**. Этот процесс не моделировали, гидрирующая активность молибденсульфидных катализаторов хорошо известна. Альдегидоподобный интермедиат адсорбирован кислородом на атоме молибдена и углеродом на атоме кобальта. Энергия структуры с адсорбцией углеродом на атоме молибдена на ~ 1 эВ выше для структуры без калия. Мы рассматриваем это как проявление высокой оксофильности атома молибдена, которая должна облегчить разрыв связи C—O.

Разрыв связи C—O может происходить по механизму гидрогенолиза при участии адсорбированного водорода **4** с образованием метильного интермедиата **6** либо напрямую с появлением метиленового интермедиата **5**. По результатам расчетов переходное состояние шага гидрогено-

лиза близко по структуре к метиленовому интермедиату. Вероятно, метиленовый интермедиат может гидрироваться до метильного. Значения энергии активации образования метиленового и метильного фрагментов относительно близки, и то, какой из них предпочтителен, определяется скорее всего наличием или отсутствием гидридного водорода вблизи адсорбата.

Прямой разрыв связи C—O протекает с меньшим барьером, чем гидрогенолиз, однако с большим поглощением энергии. При разрыве связи по механизму гидрогенолиза энергия выделяется. Энергия активации процесса прямого разрыва связи C—O не зависит от присутствия в модели калия. В то же время, калий существенно стабилизирует образующийся метиленовый интермедиат: в модели без калия энергия активации обратного процесса (образования альдегидоподобного интермедиата из метиленового и кислорода на молибдене) составляет всего

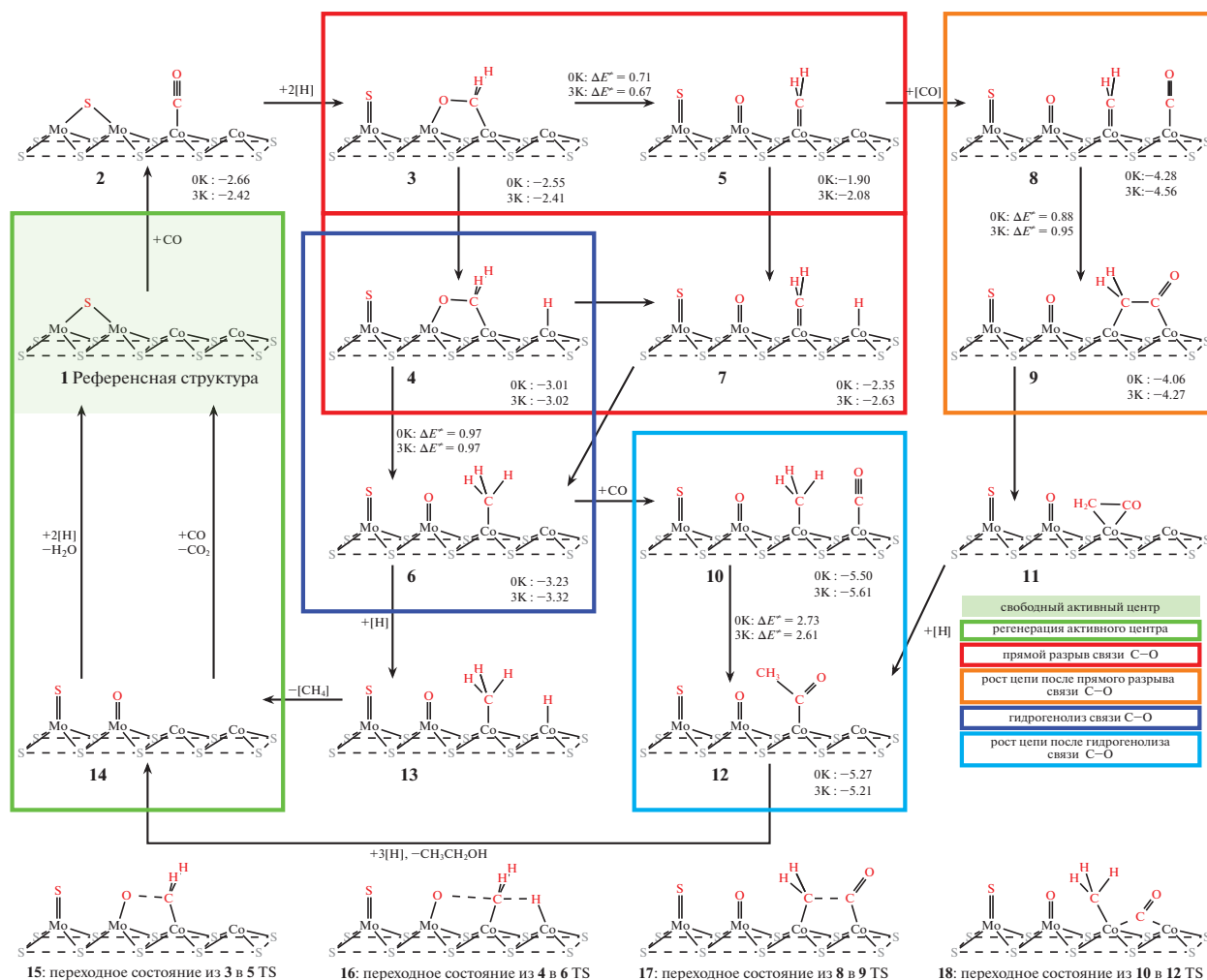


Рис. 4. Упрощенная схема сети реакций в синтезе этанола. Под структурами приведена энергия структуры относительно референсной структуры 1 и молекул CO и H₂. Для ключевых стадий даны энергии активации ($\Delta E^\ddagger$). Значения энергии (эВ) приведены для структур с калием (3K) и без калия (0K).

0.06 эВ, с калием же она равна 0.35 эВ. Таким образом, добавление калия способствует образованию и стабилизации метиленового интермедиата и позволяет ему прореагировать далее, в то время как в отсутствие калия метиленовый интермедиат практически безбарьерно трансформируется обратно в альдегидоподобный.

Метиленовый интермедиат может реагировать с адсорбированной молекулой CO с появлением кетеноподобного интермедиата. Барьер составляет 0.88 и 0.95 эВ без калия и с калием соответственно. Добавка калия поднимает энергию активации процесса стабилизируя и продукт, и исходную структуру на ~0.2 эВ. Этот барьер довольно низок, и процесс может играть существенную роль в условиях реакции. Можно заключить, что если уж метиленовый фрагмент

образовался, то в C₂-продукт он в присутствии CO трансформируется. Но это не так для метильного фрагмента.

Внедрение адсорбированного CO в связь Co-CH₃ мы ранее полагали основным путем роста цепи. Однако в результате расчетов мы получили энергию активации ~2.4 эВ для структуры без калия и ~2.6 с калием. В найденном переходном состоянии атом углерода находится в промежутке между атомами кобальта и имеет прямой контакт с атомами серы боковой поверхности. Кроме того, есть существенные стерические контакты. Атом кобальта, на котором формируется ацильный лиганд, находится в приблизительно плоскоквадратном окружении атомов серы. Для внедрения молекула CO и метильный фрагмент должны оказаться в соседних координационных позици-

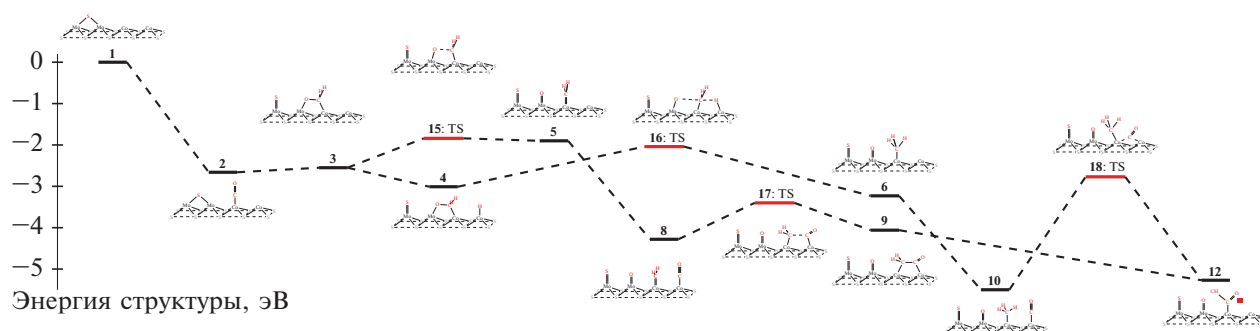


Рис. 5. Энергетический профиль ключевых этапов синтеза спиртов в модели без калия.

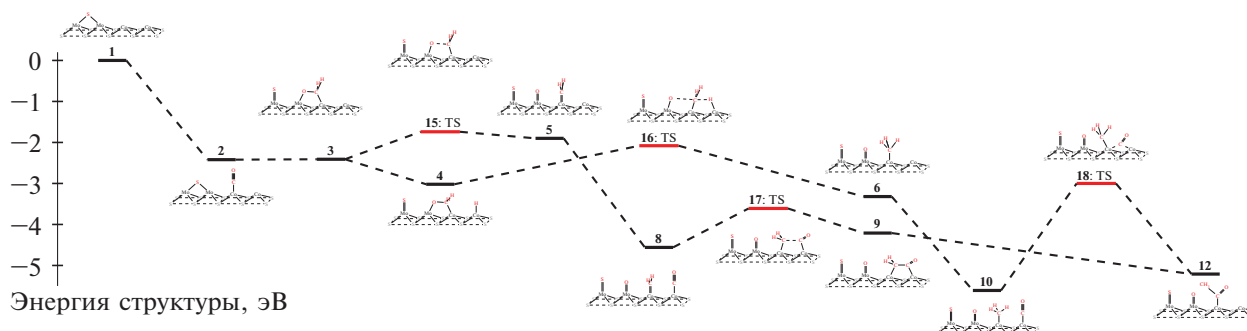


Рис. 6. Энергетический профиль ключевых этапов синтеза спиртов в модели с тремя атомами калия.

ях, для чего атом кобальта должен существенно “выдвинуться” из плоскости атомов серы.

Это означает, что, хотя гидрогенолиз связи C—O и возможен, участие образующегося метильного фрагмента в росте цепи затруднено в силу высокой энергии активации (2.6 эВ). В то же время метиленовый фрагмент сравнительно легко реагирует с молекулой CO с образованием кетеноподобного фрагмента, который может далее гидрироваться до ацильного. По всей видимости, это и есть основной маршрут роста цепи, а образующийся в гидрогенолизе метильный фрагмент в конечном итоге превращается в метан. Следовательно, именно на этапе возможного образования метиленового интермедиата и его дальнейшей реакции или конверсии обратно и определяется селективность процесса по углеводородам и высшим спиртам.

Образующийся после десорбции углеродсодержащего продукта оксигенированный центр может регенерировать по одному из двух механизмов: с участием водорода (и десорбций воды) и с участием CO (и десорбций CO₂). Результатом является десорбция конечных продуктов и регенерация исходного состояния. Рассчитанная энергия образования метана из синтез-газа составляет –3.48 эВ, а этанола — –5.14 эВ или –2.57 эВ в пересчете на

один атом углерода (в предположении связывания избыточного кислорода в воду). Таким образом, образование метана в условиях синтеза спиртов энергетически более выгодно, и сдвиг селективности в сторону этанола при добавлении калия к молибденсульфидным катализаторам определяется кинетическими факторами. В первую очередь это некоторая стабилизация метиленового интермедиата, что означает снижение энергии переходного состояния в дальнейшем внедрении CO, несмотря на незначительный рост барьера этого шага. Добавление калия понижает энергию активации внедрения CO в связь металл–метил на 0.12 эВ. Однако эта энергия все равно остается очень высокой (~2.6 эВ). Введение калия в модель также стабилизирует частицы, ковалентно связанные с активным центром (гидрид, метил, метилен и др.), и дестабилизирует дативно связанные частицы (CO, H₂O). Калий способствует десорбции продуктов и предотвращает блокирование активного центра избыточным CO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из ключевых этапов синтеза спиртов является разрыв связи C—O, происходящий в реакции альдегидоподобного интермедиата.

Разрыв может происходить в результате гидрогенолиза или напрямую.

Гидрогенолиз альдегидоподобного интермедиата приводит к образованию метильного фрагмента, который может гидрироваться до метана. Реакция роста цепи с участием метильного фрагмента затруднена. Следовательно, в синтезе спиртов нужно подавлять гидрогенолиз. Этому способствует использование синтез-газа с малой долей водорода и высокой долей СО.

Метиленовый интермедиат высокоактивен, и его образование легко обратимо. Введение калия в модель стабилизирует и сам метиленовый интермедиат, и продукты его реакции с адсорбированными частицами. Для повышения вероятности роста цепи нужно, чтобы метиленовый интермедиат прореагировал с молекулой СО, а не с другими молекулами. Этому способствует высокая доля СО в сырье и его высокое давление.

Добавление калия к катализатору приводит к стабилизации метиленового интермедиата, способствуя росту цепи, стабилизации ковалентно и дестабилизации дативно связанных частиц. Последнее очищает поверхность катализатора от конечных продуктов и предотвращает блокирование активных центров катализатора избыточным СО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaman S., Smith K.J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2012. V. 54. № 1. P. 41.
2. Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. Eds. P. Raybaud, H. Toulhoat. Paris: Editions Technip, 2013.
3. Daage M., Chianelli R.R. // J. Catal. 1994. V. 149. № 2. P. 414.
4. Mom R.V., Louwen J.N., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. 2546.
5. Salazar N., Rangarajan S., Rodríguez-Fernández J., Mavrikakis M., Lauritsen J.V. // Nature Commun. 2020. V. 11. Art. 4369.
6. Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P. // Catal. Today. 2008. V. 130. № 1. P. 149.
7. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. // J. Catal. 1981. V. 68. № 2. P. 433.
8. Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Maximov V.V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 19.
9. Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Korshevets I.K. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 234. № 1–2. P. 207.
10. Ishutenko D., Nikulshin P., Pimerzin A. // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 16.
11. Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Т.Н., Елисеев О.Л., Лapidус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В.М. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 253. (Dorokhov V.S., Bondarenko T.N., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M., Ishutenko D.I., Nikul'Shin P.A., Kotsareva K.V., Trusova E.A. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 2. P. 243.)
12. Коган В.М., Никульшин П.А., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Можяев А.В., Ишутенко Д.И., Елисеев О.Л., Рождественская Н.Н., Лapidус А.Л. // Изв. АН. Серия хим. 2014. Т. 63. № 2. С. 332. (Kogan V.M., Nikul'shin P.A., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Mozhaev A.V., Ishutenko D., Eliseev O.L., Rozhdestvenskaya N.N., Lapidusa A.L. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 2. P. 332.)
13. Maximov V.V., Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Wang A., Kooyman P.J., Kogan V.M. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1443.
14. Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V., Kogan V.M. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 841.
15. Giannozzi P., Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Corso A.B., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A. Jr, Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini D., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 465901.
16. Van Setten M.J., Giantomassi M., Bousquet E., Verstraete M.J., Hamann D.R., Gonze X., Rignanese G.-M. // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 226. P. 39.
17. Permyakov E.A., Maximov V.V., Kogan V.M. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 532.

Modeling of Critical Steps of Conversion of Synthesis Gas into Alcohols on Modified Molybdenum Disulfide Catalysts Using DFT in Plane Wave Basis Set

E. A. Permyakov^{1, *}, V. M. Kogan¹

¹*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky Prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: permeakra@ioc.ac.ru*

The work discusses mechanistic aspects of higher alcohol synthesis on KCoMoS catalysts. A model of the active site is constructed and used in DFT calculations of surface species involved in higher alcohol synthesis. The activation energy of the key steps is found using NEB approach. Two main paths of C-O bond scissions are considered: the one involving formation of methyl and methylene intermediates. Mechanism of the followup chain growth is considered. The role of potassium is studied by comparing energy profiles of higher alcohol synthesis on active sites modified and not-modified by on pristine and potassium modified active sites. The most obvious effect of introduction of potassium into the model is stabilization of methylene intermediate.

Keywords: CoMoS, DFT, higher alcohol synthesis, synthesis-gas conversion

FUNDING

This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

УДК 66.095.135 + 541.128

Z/E-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

© 2024 г. С. А. Прохоров^a, Ю. А. Матросова^a, И. В. Ошанина^{a, *}

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: oshanina_i@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 11.10.2024 г.

Предложена новая каталитическая система для получения диметилмалеата (ДММ) и диметилфумарата (ДМФ) окислительным карбметоксилированием ацетилен. Показано, что при использовании системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--MeOH}$ основным продуктом является ДММ. Изучено влияние добавок бромистоводородной кислоты, тиомочевина (Tu) и растворителя на скорость реакции Z/E-изомеризации ДММ. Показано, что применение дополнительного органического растворителя и снижение концентрации метанола способствуют увеличению скорости Z/E-изомеризации и приводят к образованию ДМФ. Предложен механизм процесса.

Ключевые слова: диметилфумарат, диметилмалеат, окислительное карбметоксилирование ацетилен, монооксид углерода, бромидные комплексы палладия, фталоцианин кобальта, Z/E-изомеризация

DOI: 10.31857/S0453881124040067, EDN: RIDGXJ

ВВЕДЕНИЕ

Реакции карбонилирования (карбоксилирования, карбалкоксилирования) ацетилен в связи $\text{C}\equiv\text{C}$, протекающие в присутствии комплексов палладия, позволяют получать широкий спектр продуктов: кислоты, эфиры моно- и дикарбоновых кислот, ангидриды, циклические лактоны и др. Условия проведения реакции влияют на состав продуктов. Так, в отсутствие окислителя одновременно образуются продукты окислительного, аддитивного и восстановительного карбонилирования.

Образование разных продуктов в процессе карбонилирования ацетилен, обусловленное его сложным механизмом, усложняет техно-

логические схемы. Настоящая работа является продолжением многолетних исследований реакций с участием оксида углерода(II) и ацетилен, выполняемых под руководством профессора О.Н. Темкина [1–11]. Цель работы – поиск каталитической системы и условий для селективного получения диметилфумарата окислительным карбметоксилированием ацетилен.

Диметилфумарат (ДМФ) включен в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского назначения и используется для лечения псориаза и аутоиммунных заболеваний. Он входит в состав препарата Текфидера [12, 13]. Имеются данные о защитном действии ДМФ при проведении химиотерапии препаратами Pt [14]. Полимеры пропиленфумарата применяются в биомедицине [15].

Высокая атомная селективность процессов карбонилирования ацетилен относительно СО позволяет использовать эти процессы для синтеза ^{13}C изотопномеченных препаратов [16]. Изотопномеченную фумаровую кислоту, получаемую гидролизом ДМФ, легко превратить в ^{13}C L-аспарагиновую кислоту. Эту аминокислоту,

Сокращения и обозначения: ДММ – диметилмалеат; ДМФ – диметилфумарат; ДМС – диметилсукцинат; ЯА – янтарный ангидрид; ЯК – янтарная кислота; МА – малеиновый ангидрид; ДБС – дибутилсукцинат; ДБМ – дибутилмалеат; ДБФ – дибутилфумарат; БП – бутилпропионат; АН – ацетонитрил; PcCo (PcFe) – фталоцианиновые комплексы кобальта (железа); Tu – тиомочевина; α_{MeOH} – мольная доля метанола; r^0_i и r_i – скорость образования i -того продукта; C_i – концентрация i -того вещества; S_i – селективность образования i -того продукта.

также, как и ряд других соединений, меченных изотопом ^{13}C , можно применять для диагностики заболеваний методами ^{13}C ЯМР-спектроскопии [17, 18], для изучения фармакинетики в процессе разработки лекарственных препаратов [19]. Сообщается о возможности проведения неинвазивных дыхательных тестов на основе ^{13}C L-аспарагиновой кислоты для диагностики и лечения диабета [20]. В настоящее время более известен дыхательный тест с ^{13}C карбамидом, который за последние десятилетия стал “золотым стандартом” в диагностике желудочных заболеваний [15].

Известно, что эфиры малеиновой и фумаровой кислот образуются в присутствии разных гомогенно-каталитических систем: $\text{PdCl}_2\text{--CuCl}_2\text{--HCl--MeOH}$ [21], $\text{PdCl}_2\text{--SC(NH}_2)_2\text{--MeOH}$ [22], $\text{PdI}_2\text{--KI--MeOH}$ [23]. Ведется поиск активных гетерогенных катализаторов — Pd/C--KI [24–26], $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [27, 28]. Селективность в отношении ДМФ зависит от состава каталитической системы. Высокая селективность по ДМФ зафиксирована в гетерогенно-каталитических процессах с использованием катализатора Pd/C [24]. Механизмы образования транс-изомеров в процессах с участием ацетилена в известных нам публикациях детально не рассматривались.

В настоящей работе приведены результаты изучения реакции окислительного карбметоксирования ацетилена в растворе бромидных комплексов палладия. В этой системе достигаются высокие скорости образования продуктов при атмосферном давлении. Выбор метанола в качестве реагента обусловлен физическими свойствами целевого продукта. Поскольку ДМФ — кристаллическое вещество ($T_{\text{плавл}} = 103.6^\circ\text{C}$) и имеет ограниченную растворимость, то для выделения его из контактного раствора целесообразно использовать метод кристаллизации. Эфиры фумаровой кислоты высших спиртов кристаллизуются при более низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию карбметоксирования ацетилена проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз (частота вращения прецессирующей мешалки — 1000–1100 об/мин) при 40°C и атмосферном давлении. Каталитический раствор готовили в реакторе перед проведением опыта, а исходную газовую смесь, содержащую CO , C_2H_2 , O_2 , — в газометре. Скорость

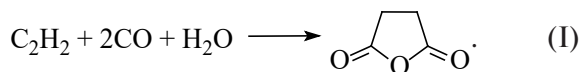
газа на входе в реактор определяли при помощи калиброванного реометра, скорость газа на выходе — при помощи сосуда Мариотта и мерного цилиндра. Выходящие из реактора газы охлаждали в обратном холодильнике для конденсации паров растворителя. Перед проведением эксперимента реактор продували газовой смесью. Момент включения перемешивания принимали за начало опыта. В ходе опыта отбирали пробы газа на входе и выходе реактора и пробы контактного раствора из реактора. Состав газа анализировали методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000 (“Хроматэк”, Россия). Газовая смесь при помощи крана-дозатора одновременно поступала в две насадочные колонки. Первая колонка заполнена молекулярными ситами NaX ($l = 2$ м, $d = 2.1$ мм, фракция адсорбента — 80/100 меш, газ-носитель — аргон) и служит для разделения O_2 , N_2 и CO . Во второй колонке ($l = 3$ м, $d = 2.1$ мм, фракция адсорбента — 60/800 меш, газ-носитель — гелий), заполненной сферическим полимером Haye Sep Q, хроматографируется ацетилен. Температура разделения — 110°C . Анализ состава контактного раствора проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия), пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка CR-WAXms (“Agilent”, США), температуру термостата повышали от 130 до 200°C . Концентрации воды и метанола определяли с помощью хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), детектор — катарометр, насадочная колонка ПЭГ 1500 на полихrome ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $T_{\text{кол}} = 90^\circ\text{C}$). В ряде опытов наблюдалось образование осадка. В этом случае анализ выполняли после завершения опыта, добавляя в контактный раствор хлороформ до полного растворения осадка. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили в ЦКП РТУ МИРЭА с использованием газового хроматографа Agilent 6890 (“Agilent”, США), масс-селективный детектор Agilent 5973, колонка DB-5ms ($l = 30$ м, $d = 250$ мкм, $h_{\text{пл}} = 0.5$ мкм). Интерпретацию спектров производили по базам NIST 2020 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор каталитической системы

Ранее было показано, что в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--органический растворитель}$ в отсутствие окислителя селективно образуется янтарный ангидрид (ЯА) и/или янтарная

кислота (ЯК) по реакции (I) [5, 6]. В качестве органического растворителя применяли ацетонитрил (АН) или ацетон.



Изучение механизма процесса получения ЯА позволило сделать вывод о том, что действующим катализатором в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--АН}$ (или ацетон) являются димерные карбонильные комплексы $\text{Pd}(\text{I})$ [6–8]. Образование побочного продукта — малеинового ангидрида (МА) — в неокислительном процессе сопровождается появлением гидридного комплекса палладия (H--[Pd]), координированного малеиновым ангидридом (схема 1) [1, 6–8].

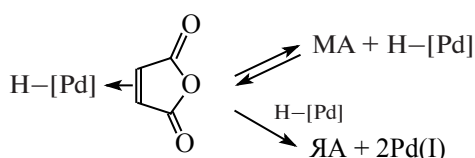
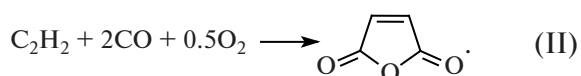


Схема 1. Узел сопряжения стадий образования МА и ЯА из общего интермедиата $\text{НРd}(\text{МА})$.

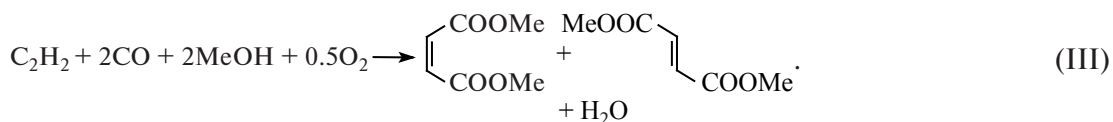
Использование кислорода в процессе в соответствии со схемой 1 приводит к изменению селективности образования янтарного и малеинового ангидридов. При высоком парциальном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} > 25$ кПа) наблюдается увеличение скорости реакции дикарбонилирования ацетилена, и основным продуктом становится малеиновый ангидрид. Зависимости скоростей образования ЯА ($r_{\text{ЯА}}$) и МА ($r_{\text{МА}}$) от

парциального давления кислорода имеют сложный вид, что позволяет сделать вывод о наличии нелинейных стадий в механизме процесса [9, 10]. Применение в качестве окислителя не только кислорода, но и дополнительных компонентов каталитической системы, ускоряющих процесс реокисления восстановленных форм палладия (CuCl_2 , BQ , FeCl_3 и др.), позволяет создать более эффективные каталитические системы (реакция (II)). Для получения МА при низком парциальном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} < 10$ кПа) было предложено использовать полифункциональные каталитические системы, содержащие фталоцианиновые комплексы кобальта или железа: $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН}$ и $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2\text{N})_2\text{PcFe--адипонитрил}$ [10].



В настоящей работе показано, что полная или частичная замена органического растворителя метанолом в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--АН}$ приводит к восстановлению палладия(II, I) в $\text{Pd}(0)$ при контакте раствора с газовой смесью, содержащей CO , C_2H_2 и O_2 . Образование продуктов в присутствии $\text{Pd}(0)$ не происходит. Ранее восстановление палладия было зафиксировано при пропускании CO и C_2H_2 (без O_2) через раствор $\text{PdBr}_2\text{--HBr--BuOH}$ [11].

Введение дополнительного компонента — фталоцианина кобальта — предотвращает появление $\text{Pd}(0)$ и делает процесс получения диметилмалеата (ДММ) и диметилфумарата (ДМФ) каталитическим (реакция (III)):



Нужно отметить, что PcCo нерастворим в контактном растворе, и поэтому было бы правильно говорить о количестве катализатора, используемого для проведения процесса в трехфазной системе. Но для удобной интерпретации данных будем в дальнейшем применять термин “концентрация” для всех компонентов контактного раствора, в том числе и для PcCo .

Проведенные ранее исследования процесса окисления CO до CO_2 , протекающего в раство-

ре $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--АН--H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.55$ М) в отсутствие ацетилена, показали, что реакция идет медленно и является стехиометрической. По данным ИК-спектроскопии процесс сопровождается уменьшением концентрации карбонильных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и увеличением концентрации карбонильных комплексов $\text{Pd}(\text{I})$. Добавление в реактор PcCo в ходе опыта повышает r_{CO_2} в 13 раз и делает реакцию каталитической. После введения PcCo в растворе заметно снижа-

ется доля карбонильных комплексов Pd(I) [29]. Таким образом, PcCo выполняет роль активатора кислорода, что способствует протеканию окислительных реакций в растворах бромидных комплексов палладия. Применение других окислителей, например CuCl_2 , также приводит к каталитическому окислению CO [30].

В процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена при использовании системы $\text{PdBr}-\text{LiBr}-\text{PcCo}-\text{MeOH}$ образуется в основном ДММ, небольшое количество ДМФ, а также примесь диметилсукцината (ДМС). Максимальные скорости поглощения газов и $r_{\text{ДММ}}$ наблюдаются в начале опыта (рис. 1). Снижение $r_{\text{ДММ}}$ в ходе опыта может быть обусловлено рядом причин: закомплексованностью комплексов Pd эфирами ненасыщенных дикарбоновых кислот или продуктами олигомеризации ацетилена, накоплением воды в контактном растворе, снижением активности PcCo . Суммарная селективность образования ДММ, ДМФ и ДМС в расчете на CO , C_2H_2 и O_2 составляет 95 ± 5 , 100 ± 5 и $100 \pm 5\%$ соответственно ($P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 7$ кПа, $P_{\text{O}_2} \approx 7$ кПа и $P_{\text{CO}} \approx 55$ кПа). При расчете селективности относительно O_2 учитывали только продукты окислительного карбметоксилирования ацетилена – ДММ и ДМФ.

Опыты с добавкой PcCo проведены также в растворах, содержащих хлоридные и иодидные комплексы Pd. Показано, что в растворе $\text{PdCl}_2-\text{LiCl}-\text{АН}-\text{MeOH}$ ($\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$) показатели процесса ниже, чем в бромидной системе (табл. 1, оп. 3 и 5). Замена бромида лития иодидом лития приводит к снижению $r_{\text{ДММ}}$ и увеличению отношения $r_{\text{ДМФ}}/r_{\text{ДММ}}$ (табл. 1, оп. 1 и 2).

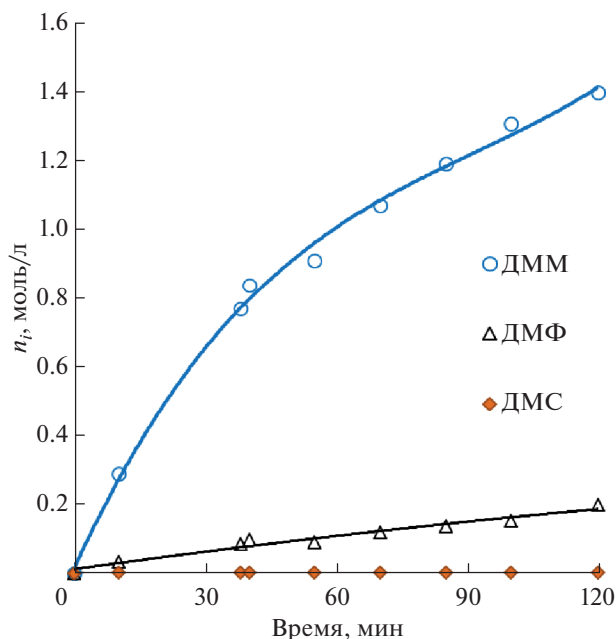


Рис. 1. Накопление продуктов в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена с использованием каталитической системы $\text{PdBr}_2-\text{LiBr}-\text{PcCo}-\text{MeOH}$. Условия: $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03$ М, $C_{\text{LiBr}} = 0.1$ М, $C_{\text{PcCo}} = 0.03$ М, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 54-56$ кПа, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 3-5$ кПа, $P_{\text{O}_2} \approx 5-6$ кПа.

Однако низкая селективность процесса не позволяет использовать эту систему для получения ДМФ. Применение PcFe вместо PcCo приводит к снижению $r_{\text{ДММ}}$ и $r_{\text{ДМФ}}$ при сохранении высоких значений селективности образования ДММ ($S_{\text{ДММ}}$) и ДМФ ($S_{\text{ДМФ}}$) (оп. 4). Проверка возможности проведения процесса окислительного карбметоксилирования ацетилена в растворе $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{HClO}_4-\text{MeOH}$ показала, что эта система неактивна.

Таблица 1. Сравнение активности разных каталитических систем

№ оп.	PdX_2	C_{PdX_2} , М	LiX	C_{LiX} , М	C_{PcCo} , М	r_i , моль $\text{л}^{-1} \text{ч}^{-1}$			ΣS_{CO}^* , %	$\Sigma S_{\text{C}_2\text{H}_2}^{**}$, %
						ДММ	ДМФ	ДМС		
1	PdBr_2	0.050	LiBr	0.12	0.01	0.415	0.115	0.016	91	~100
2	PdBr_2	0.050	LiI	0.11	0.01	0.233	0.105	0.008	48	76
3	PdBr_2	0.030	LiBr	0.10	0.030	0.428	0.086	0.005	76	~100
4	PdBr_2	0.030	LiBr	0.10	0.030***	0.268	0.046	0.004	90	~100
5	PdCl_2	0.030	LiCl	0.08	0.030	0.374	0.058	0.004	48	56
6	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.059	HClO_4	0.28	—	—	—	—	—	—

Условия: $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} \approx 43-46$ кПа, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 12-14$ кПа, $P_{\text{O}_2} \approx 6-9$ кПа, растворитель $\text{АН}-\text{MeOH}$, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$.

*Значения суммарной селективности рассчитаны для ДММ, ДМФ и ДМС относительно CO .

**Значения суммарной селективности рассчитаны для ДММ, ДМФ и ДМС относительно C_2H_2 .

***Опыт с использованием PcFe .

Прочерки означают отсутствие реагента или продукта.

Зависимость $r_{\text{ДММ}}^0$ и $r_{\text{ДМФ}}^0$ в присутствии системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$ ($\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$) от концентрации PdBr_2 имеет сложный вид (рис. 2). Низкая скорость реакции на первом участке согласуется с данными об активности в процессе дикарбонилирования ацетилена димерных карбонильных комплексов Pd(I) , концентрация которых мала при низкой концентрации PdBr_2 . Дальнейший ход зависимостей, возможно, обусловлен наличием нелинейных стадий в данном процессе. Опыты проводили при достаточно эффективном перемешивании, обеспечиваемом прецессирующей мешалкой с частотой вращения эксцентрика 1100 об/мин. Постоянство начальных скоростей образования ДММ и ДМФ в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--MeOH}$ при варьировании частоты вращения эксцентрика в диапазоне от 900 до 1100 об/мин ($r_{\text{ДММ}}^0 = 1.64 \pm 0.10$ моль/л·ч, $r_{\text{ДМФ}}^0 = 0.16 \pm 0.01$ моль/л·ч) позволяет сделать предварительный вывод об отсутствии диффузионных органичений, обусловленных медленной скоростью растворения газов. Продemonстрировано также, что скорости и селективности образования продуктов не зависят от концентрации LiBr в диапазоне 0.05 до 0.15 М. Варьирование содержания PcCo от 0.01 до 0.05 М при $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03$ М показало, что зависимости $r_{\text{ДММ}}^0$ и $r_{\text{ДМФ}}^0$ от этого фактора имеют вид кривых с насыщением (рис. 3).

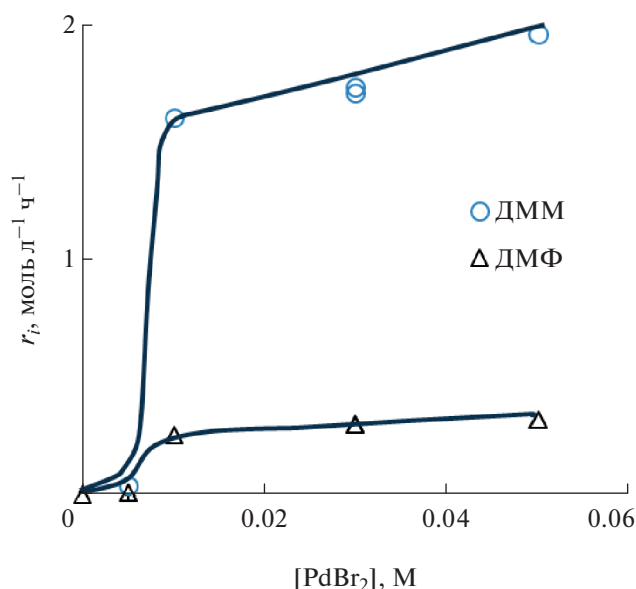


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования ДММ и ДМФ в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена с использованием каталитической системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$ от концентрации бромид палладия. Условия: $C_{\text{LiBr}} = 0.1$ М, $C_{\text{PcCo}} = 0.03$ М, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 42\text{--}49$ кПа, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 7\text{--}12$ кПа, $P_{\text{O}_2} \approx 6.5\text{--}8$ кПа.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает парциальное давление кислорода. Скорости накопления ДММ, ДМФ и ДМС прямо пропорциональны P_{O_2} в газовой смеси при увеличении его до 10 кПа ($C_{\text{PdBr}_2} = 0.05$ М, $C_{\text{LiBr}} = 0.1$ М, $C_{\text{PcCo}} = 0.01$ М, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$). При этом отношение $r_{\text{ДМФ}}^0/r_{\text{ДММ}}^0$ не зависит от парциального давления кислорода в этих условиях ($r_{\text{ДМФ}}^0/r_{\text{ДММ}}^0 = 2.8$).

Опыты с использованием бинарного растворителя показали, что снижение мольной доли MeOH (α_{MeOH}) в контактном растворе ($C_{\text{PdBr}_2} = 0.03$ М, $C_{\text{LiBr}} = 0.1$ М, $C_{\text{PcCo}} = 0.03$ М) приводит к значительному изменению селективности процесса. В растворах с $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13\text{--}0.20$ основной продукт — ДМФ. Суммарное количество эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот ДММ и ДМФ практически не зависит от содержания метанола (рис. 4, пунктирная линия). Недостаток метанола также способствует образованию продукта аддитивного карбметоксилирования ацетилена ДМС и следовых количеств малеинового ангидрида (0.01–0.02 М). Уменьшение α_{MeOH} , помимо изменения состава продуктов, ведет к небольшому снижению суммарной селективности образования эфиров дикарбоновых кислот относительно CO и C_2H_2 . Методом хромато-масс-спектрометрии в контактном растворе с $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13$ помимо ДММ, ДМФ, ДМС

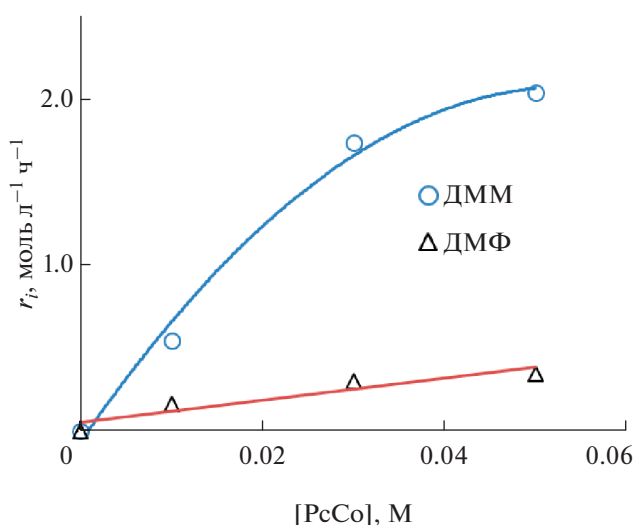


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования ДММ и ДМФ в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена с использованием каталитической системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$ от содержания фталоцианинового комплекса кобальта. Условия: $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03$ М, $C_{\text{LiBr}} = 0.1$ М, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.55$, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 46\text{--}50$ кПа, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 5\text{--}10$ кПа, $P_{\text{O}_2} \approx 7\text{--}8$ кПа.

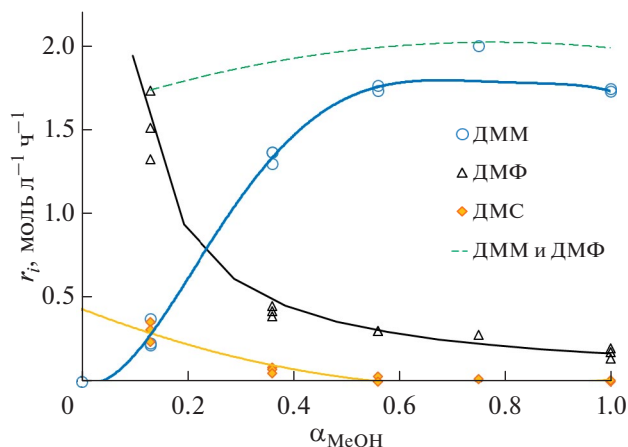


Рис. 4. Изменение начальной скорости образования продуктов в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена с использованием каталитической системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$, в зависимости от α_{MeOH} в растворе АН–MeOH.

Условия: $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03 \text{ M}$, $C_{\text{LiBr}} = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{PcCo}} = 0.03 \text{ M}$, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 47\text{--}50 \text{ кПа}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 11\text{--}15 \text{ кПа}$, $P_{\text{O}_2} \approx 4\text{--}7 \text{ кПа}$.

и МА идентифицированы следующие продукты: метилакрилат, метилпропионат, монометилловые эфиры янтарной и фумаровой кислот, диметилловые эфиры (*Z*) и (*E*) 3-гексендиовой кислоты, диметилловый эфир (*E,E*)-2,4-гексадиендиовой кислоты. Оценить количество этих веществ по данным качественного хромато-масс-анализа трудно.

Снижение парциального давления ацетилена до 2–5 кПа не влияет на скорость накопления эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот в опытах с малым содержанием метанола (рис. 5). Анализ зависимости отношения $r_{\text{ДМФ}}/r_{\text{ДММ}}$ от времени позволяет говорить о параллельном образовании ДМФ и ДММ. Заметим, что в ходе опыта значение $r_{\text{ДМФ}}/r_{\text{ДММ}}$ увеличивается.

Похожие данные об изменении состава продуктов при варьировании концентрации бутанола в контактном растворе, были получены ранее при изучении процесса неокислительного карбалкокислирования ацетилена в системе $\text{PdBr}_2\text{--HBr--ацетон--}n\text{-BuOH}$ [11]. Продуктами реакции являются дибутиловые эфиры янтарной (ДБС), малеиновой (ДБМ), фумаровой (ДБФ) кислот, бутиловый эфир пропионовой (БП) кислоты. Селективность образования продуктов карбалкокислирования в расчете на СО близка к 100%, а в расчете на ацетилен значительно ниже — $65 \pm 10\%$. В отсутствие кислорода количество продуктов окислительного карбалкокис-

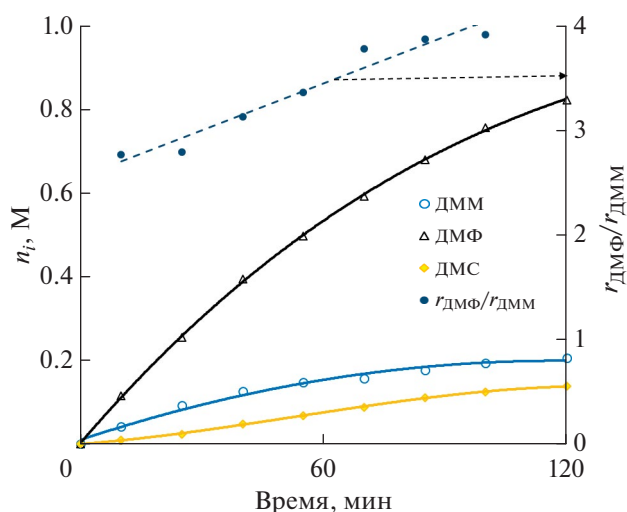


Рис. 5. Накопление продуктов и отношение $r_{\text{ДМФ}}/r_{\text{ДММ}}$ в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена с использованием каталитической системы $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$. Условия: $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03 \text{ M}$, $C_{\text{LiBr}} = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{PcCo}} = 0.03 \text{ M}$, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13$, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 59\text{--}62 \text{ кПа}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 1\text{--}4 \text{ кПа}$, $P_{\text{O}_2} \approx 6.5 \text{ кПа}$.

лирования ацетилена компенсируется синтезом продуктов восстановительного карбалкокислирования ацетилена — БП и водорода — и гидрированием олигомеров ацетилена. Зависимости $r_{\text{ДБС}}$, $r_{\text{ДБФ}}$ и $r_{\text{ДБМ}}$ от содержания BuOH имеют экстремальный характер, их максимальные значения получены при $\alpha_{\text{BuOH}} \approx 0.21, 0.45, 0.55$ соответственно [11].

Для дискриминации гипотезы о первоначальном образовании малеинового ангидрида в системе с низким содержанием MeOH ($\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13$) и последующем превращении его в ДММ и ДМФ был проведен опыт с добавкой МА в исходный контактный раствор. Показано, что концентрация МА за 2 ч постепенно снижается с 0.50 до 0.19 М, что сопровождается заметным увеличением $r_{\text{ДММ}}$ (рис. 6). Наблюдаемый эффект можно объяснить появлением дополнительного количества ДММ по реакции этерификации МА с MeOH. Зафиксировать увеличение $r_{\text{ДМФ}}$ за счет изомеризации ДММ в опыте с добавкой МА не удалось.

Результаты эксперимента с МА несколько отличаются от данных, полученных при добавлении МА, малеиновой кислоты (МК), или ДБМ в процессы без использования окислителя. Так, введение МА в систему $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--АН}$ (получение ЯА) или МК в систему $\text{PdBr}_2\text{--HBr--ацетон}$ (получение ЯК) приводит к небольшому росту $r_{\text{ЯА}}$ или $r_{\text{ЯК}}$ соответственно [7, 8, 11]. При карбметоксилировании ацетилена в систе-

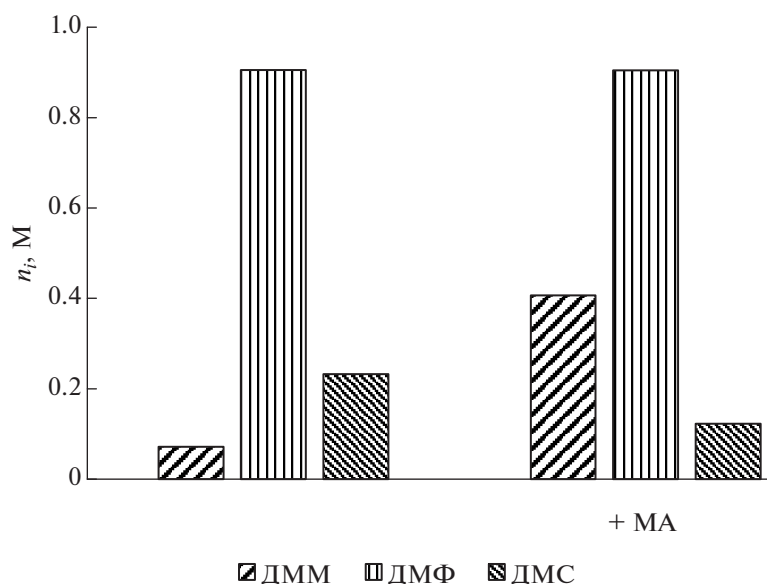


Рис. 6. Сравнение концентраций продуктов, полученных в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена в опытах с добавкой МА и без нее. Условия: система $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--PcCo--АН--MeOH}$, $C_{\text{PdBr}_2} = 0.03 \text{ M}$, $C_{\text{LiBr}} = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{PcCo}} = 0.03 \text{ M}$, $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13$, состав газа в реакторе: $P_{\text{CO}} \approx 47\text{--}51 \text{ кПа}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 11\text{--}15 \text{ кПа}$, $P_{\text{O}_2} \approx 4\text{--}7 \text{ кПа}$.

ме $\text{PdBr}_2\text{--HBr--ацетон--н-BuOH}$ добавление ДБМ увеличивает $r_{\text{ДБФ}}$ и $r_{\text{ДБС}}$ [11]. То есть введение ненасыщенных субстратов в контактный раствор в отсутствие окислителя способствует протеканию реакций с их участием. Снижение концентрации гидридных комплексов Pd в окислительных процессах, по-видимому, препятствует формированию комплекса H[Pd](MA) и образованию продуктов с его участием.

Для оценки скорости реакции изомеризации ДММ в ДМФ в условиях окислительного карбметоксилирования ацетилена и для поиска факторов, ускоряющих этот процесс, были проведены эксперименты с катализаторами изомеризации ДММ [31, 32]. Показано, что бромистоводородная кислота катализирует Z/E-изомеризацию ДММ, но скорость этой реакции значительно ниже, чем $r_{\text{ДМФ}}$ в процессе карбметоксилирования ацетилена (табл. 2, оп. 7–9). Так, заметное возрастание $r_{\text{ДМФ}}$ наблюдается только при увеличении C_{HBr} до 0.6 M, что значительно превышает концентрацию кислоты, образующуюся в контактном растворе в процессе карбметоксилирования ацетилена при полном или частичном восстановлении PdBr_2 .

Результатом введения в реактор апротонной кислоты — AlCl_3 — становится снижение скорости реакции дикарбметоксилирования ацетилена и уменьшение отношения $r_{\text{ДМФ}}/r_{\text{ДММ}}$ (табл. 2, оп. 10).

Эффективный катализатор процесса изомеризации ДММ — тиомочевина [31] — в данном процессе выполняет роль лиганда, стабилизирующего комплексы палладия. Добавка тиомочевины в контактный раствор, не содержащий PcCo, приводит к появлению желтого осадка (табл. 2, оп. 12). Поглощение газов, накопление ДММ и других продуктов начинается после растворения желтого осадка через 25 мин после начала эксперимента. В присутствии тиомочевины (Ту) образование ДММ идет с высокой скоростью независимо от присутствия PcCo в реакторе (табл. 2, оп. 11, 12, 14). Скорость накопления ДММ в ходе опытов с Ту не меняется, что свидетельствует о неизменности координационной сферы комплексов палладия. Хромато-масс-анализ контактных растворов показал наличие, помимо ДММ и ДМФ, значительного количества диэфиров (E,E)- и (Z,Z)-2,4-гексадиеновой кислоты (оп. 11, 12), а также примеси метилакрилата и моноэфира малеиновой кислоты (оп. 12).

Добавка тиомочевины в изучаемую систему в ходе опыта в условиях синтеза ДМФ ($\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13$) приводит к снижению $r_{\text{ДМФ}}$ и увеличению $r_{\text{ДММ}}$ (табл. 2, оп. 13, 14). То есть тиомочевина препятствует Z/E-изомеризации ДММ при низкой концентрации MeOH.

Ранее сообщалось, что растворение PdBr_2 в АН сопровождается формированием преиму-

Таблица 2. Влияние HBr, AlCl₃, SC(NH₂)₂ на средние скорости образования продуктов и на суммарную селективность образования ДММ, ДМФ, ДМС и МА в системе PdBr₂–LiBr–PcCo–АН–MeOH

№ оп.	Доп. комп.	C _i , М	α _{MeOH}	r _{ср} , моль л ⁻¹ ч ⁻¹				ΣSCO, %	ΣSC ₂ H ₂ , %	r _{ДМФ} /r _{ДММ}
				ДММ	ДМФ	ДМС	МА			
7	—	—	0.56	0.428	0.086	0.005	0	76	~100	0.20
8	HBr	0.1	0.56	0.400	0.100	0	нет данных	76	90	0.25
9	HBr	0.6	0.56	0.370	0.180	0.020		62	~100	0.49
10	AlCl ₃	0.1	0.56	0.259	0.037	0.003		—	—	0.14
11	SC(NH ₂) ₂	0.1	0.56	0.727	0.092	0.000	0.002	88	76	0.13
12*	SC(NH ₂) ₂	0.1	0.56	0.905	0.091	0.001	0.013	90	84	0.10
13	—	—	0.19	0.150	0.533	0.101	0.001	87	85	3.56
14	SC(NH ₂) ₂	0.1	0.19	0.477	0.131	0.000	0.000	67	67	0.27

Условия: C_{PdBr₂} = 0.03 М, C_{LiBr} = 0.1 М, C_{PcCo} = 0.03 М.

*Опыт без использования PcCo.

Прочерки означают, что селективность образования продуктов в опыте 10 определить не удалось из-за высокой ошибки расчетов.

шественно димерных комплексов [PdBr₂(АН)]₂, а также небольших количеств анионных и катионных комплексов [29, 33]. Удаление АН из раствора PdBr₂–АН происходит одновременно с образованием моноклинных кристаллов транс-PdBr₂(АН)₂ [29]. Использование АН в качестве дополнительного растворителя в нашей системе также может способствовать появлению бромидацетонитрильных комплексов PdBr₂(АН)₂ и [PdBr₂(АН)]₂.

Известно, что комплексы Pd(II), а именно PdCl₂(АН)₂ и PdBr₂(АН)₂, являются катализаторами позиционной и геометрической Z/E-изомеризации алкенов [34, 35]. Отмечается особая роль нитрилов в составе катализатора. В литературе обсуждаются разные механизмы процесса изомеризации. Наиболее известен механизм с образованием гидридного π-комплекса η³-[Pd] Н в результате присоединения олефина к Pd(II). Основным интермедиатом альтернативного механизма — шестичленное циклическое соединение, возникающее при внедрении олефина по связи Pd-(μ-Cl) димерного комплекса [PdCl₂L]₂. В работе [34] сообщается, что внутрисферная изомеризация, которая является результатом конформационных изменений циклического интермедиата, термодинамически выгодна в случае изомеризации пропилена.

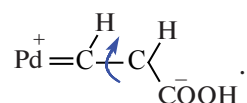
Эксперимент, проведенный с использованием системы PdBr₂–LiBr–АН (в отсутствие СО, С₂Н₂ и О₂), показал, что ДМФ из ДММ не обра-

зуется. Это позволяет исключить вариант с участием циклического интермедиата в изучаемом процессе и сделать вывод об отсутствии активности бромидацетонитрильных комплексов Pd(II) в процессе Z/E-изомеризации ДММ. Механизм синтеза Н[Pd] в нашем случае отличен от такового в присутствии олефинов, так как присоединение ДММ не ведет к формированию аллильных комплексов η³-Pd(Н). Поэтому в данном случае активными могут быть гидридные комплексы с разной степенью окисления Pd(II, I), образовавшиеся другими путями.

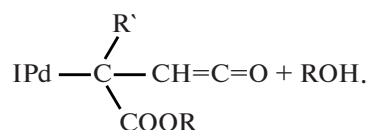
Заметим также, что наличие нитрильных лигандов в составе катализатора изомеризации является, по-видимому, важным фактором, повышающим активность катализатора. Результаты настоящей работы и полученные ранее данные [11] позволяют говорить о высокой скорости Z/E-изомеризации также в растворе ацетон–спирт.

Обсудим механизмы Z/E-изомеризации, предложенные для других процессов карбонилирования алкинов, протекающих в растворах комплексов Pd. Так, продуктами процесса окислительного карбонилирования терминальных алкинов (PhC≡CH, C₆H₁₃C≡CH) в системе PdCl₂–CuCl₂–тетрагидрофуран–НСООН–Н₂О являются монозамещенный малеиновый ангидрид и соответствующие малеиновая и фумаровая кислоты [36]. Alper Н. считает, что механизм образования производных фумаровой кислоты включает стадию Z/E-изомеризации продукта *цис*-внедрения алки-

на по связи Pd—COOH. Ключевой интермедиат процесса — карбеновый комплекс Pd:



Рассматривается также механизм образования ДМФ, включающий стадию присоединения ROH к палладий-кетеновому интермедиату, формирующемуся из $\text{I}(\text{Tu})_2\text{PdCOC}(\text{H})\text{C}(\text{R}')\text{COOR}$ [37]:



Gabriele В. показал также, что высокую активность проявляют комплексы Pd, полученные при растворении $[\text{Pd}(\text{Tu})_2\text{I}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{Tu})_3\text{I}]\text{I}$ в ме-

танол, и отношение выходов монозамещенных ДММ и ДМФ в отсутствие кислорода не зависит от числа лигандов Tu [37]. Методами ИК- и УФ-спектроскопии в растворе диметилформамида при $\text{C}_{\text{Tu}} : \text{C}_{\text{Pd}} = 2$ зафиксированы димерные комплексы $[\text{PdBr}_2(\text{Tu})]_2$ [38].

Предложенные ранее механизмы не согласуются с результатами наших экспериментов, так как не объясняют влияние тиомочевины и концентрации MeOH на процесс Z/E-изомеризации.

Анализ литературных и экспериментальных данных позволяет предложить механизм процесса, включающий три маршрута. Скорости образования ДММ, ДМФ и ДМС определяют скорости маршрутов, имеющих общие интермедиаты и общие стадии. Скорости каждого маршрута и, соответственно, скорости получения продуктов зависят от условий проведения процесса (схема 2).

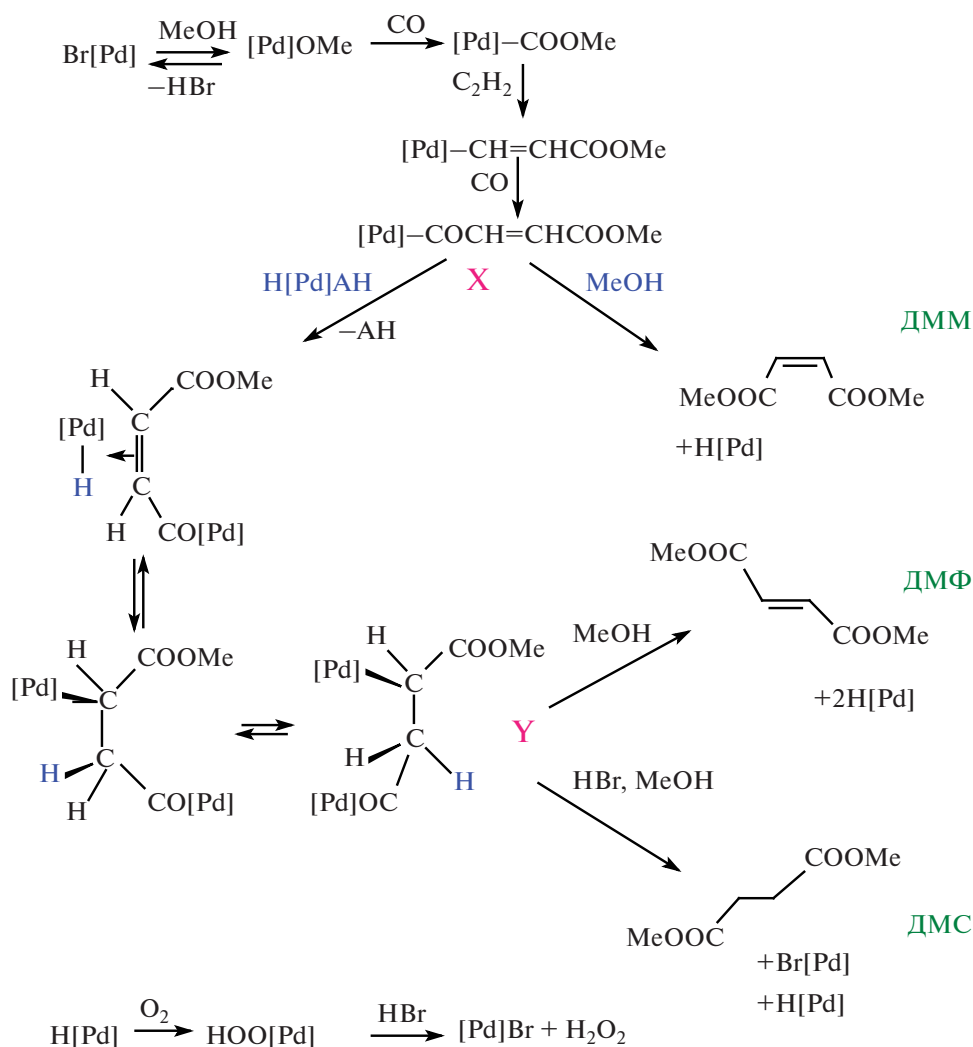


Схема 2. Механизм образования ДММ, ДМФ и ДМС в процессе окислительного карбметоксилирования ацетилена.

Скорость процесса определяется концентрацией активных комплексов палладия. Ключевыми интермедиатами, входящими в узлы сопряжения в предложенном механизме, являются интермедиаты X и Y. Возможность двух направлений распада интермедиата X (под действием MeOH или в присутствии $\text{H}[\text{Pd}](\text{АН})$) позволяет объяснить образование ДММ и ДМФ. Стадия нуклеофильного замещения $[\text{Pd}]$ метилатной группой приводит к демееталлированию X и получению ДММ и $\text{H}[\text{Pd}]$. Использование окислителя (PcCo и O_2) способствует окислению $\text{H}[\text{Pd}]$ и делает процесс карбметоксилирования ацетилена каталитическим (маршрут I). Наличие дополнительного растворителя ведет к формированию катализатора Z/E-изомеризации $\text{H}[\text{Pd}](\text{АН})$. Уменьшение концентрации метанола замедляет скорость распада интермедиата X по стадии демееталлирования. Одновременное увеличение $C_{\text{АН}}$ приводит к росту концентрации $\text{H}[\text{Pd}](\text{АН})$, что способствует повышению скорости конкурирующего маршрута образования ДМФ в результате обратимого присоединения X к $\text{H}[\text{Pd}](\text{АН})$ (маршрут II). Существенным отличием рассматриваемых маршрутов является наличие нелинейных стадий в маршруте II. Образование гидридов палладия происходит в I и во II маршрутах, а также в процессе синтеза МА в опытах с низкой концентрацией MeOH (на схеме 2 этот маршрут не указан).

Диметилсукцинат получается при демееталлировании интермедиата Y под действием HBr (или $\text{H}[\text{Pd}]$) (маршрут III). Экспериментально показано, что увеличение $r_{\text{ДМФ}}$ обычно сопровождается ростом $r_{\text{ДМС}}$ (опыты с варьированием концентраций метанола, кислоты).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования привели к разработке новой каталитической системы для процесса окислительного карбметоксилирования ацетилена. Показано, что в растворе $\text{PdBr}_2\text{—LiBr—PcCo—MeOH}$ продуктами взаимодействия CO , C_2H_2 и O_2 являются ДММ и ДМФ. Селективности образования ДММ в расчете на CO и на C_2H_2 составляют около 90%. Использование дополнительного органического растворителя и снижение концентрации метанола приводит к изменению состава продуктов. Так, при $\alpha_{\text{MeOH}} = 0.13\text{—}0.20$ основным продуктом становится ДМФ ($S_{\text{ДМФ}} = 50 \pm 5\%$ в расчете на CO и на C_2H_2). Помимо ДМФ в растворе появляются новые продукты: ДМС и моноэфиры дикарбоновых кислот.

Изучение факторов, влияющих на реакцию изомеризации ДММ, показало, что синтез ДМФ в основном происходит в процессе изомеризации при участии палладийорганического интермедиата, предположительно $\text{H}[\text{Pd}](\text{АН})$. Использование сильного лиганда (тиомочевина) препятствует образованию ДМФ.

Предложен многомаршрутный механизм процесса. Скорости накопления ДМФ, ДММ и ДМС зависят от скоростей разных маршрутов, объединенных общими интермедиатами и общими стадиями.

Результаты работы позволяют дополнить информацию о механизмах многомаршрутных процессов. Практическая значимость новой каталитической системы для получения эфиров фумаровой кислоты будет зависеть от результатов дальнейших исследований, направленных на повышение стабильности каталитической системы и увеличение селективности образования целевого продукта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. Москва: ИКЦ “Академкнига”. 2008. 918 с. (Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Wiley, 2012. 806 p.)
2. Темкин О.Н. “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 683. (Temkin O.N. “Golden Age” of Homogeneous Catalysis Chemistry of Alkynes: Dimerization and Oligomerization of Alkynes // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 689.)
3. Мехрякова Н.Г., Брук Л.Г., Каля О.Л., Темкин О.Н., Прудников А.Ю. О механизмах карбонилирования ацетилена в растворах комплексов палладия // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 629.
4. Темкин О.Н. О кинетических моделях многомаршрутных реакций в гомогенном металлокомплексном катализе. // Кинетика и катализ. 2012.

- Т. 53. № 3. С. 326. (*Temkin O.N.* Kinetic Models of Multi-Route Reactions in Homogeneous Catalysis with Metal Complexes (A Review) // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 3. P. 313.)
5. Брук Л.Г., Гарбузюк И.А., Маркина С.В., Отапарку Д.И., Ошанина И.В., Паздерский Ю.А., Присяжнюк С.М., Романюк И.М., Темкин О.Н. Способ получения янтарного ангидрида. Патент RU 2044731 C1, 1995.
 6. *Bruk L.G., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Temkin O.N.* Mechanistic Study of Acetylene Carbonylation to Anhydrides of Dicarboxylic Acids in Solutions of Palladium Complexes // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995. V. 104. № 1. P. 9.
 7. *Bruk L.G., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Temkin O.N., Odintsov K.Yu.* Mechanism of Synthesis of Maleic and Succinic Anhydrides by Carbonylation of Acetylene in Solutions of Palladium Complexes // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. № 6. P. 1071.
 8. *Temkin O.N., Bruk L.G.* Palladium(II, I, 0) Complexes in Catalytic Reactions of Oxidative Carbonylation // *Kinet. Catal.* 2003. V. 44. № 5. P. 601.
 9. *Bruk L.G., Oshanina I.V., Zakieva A.S., Kozlova A.P., Temkin O.N.* Critical Phenomena in Homogeneous Catalytic Reaction of Acetylene Carbonylation to Maleic Anhydride // *Kinet. Catal.* 1998. V. 39. № 2. P. 167.
 10. *Bruk L.G., Kozlova A.P., Marshakha O.V., Oshanina I.V., Temkin O.N., Kaliya O.L.* New Catalytic Systems for Oxidative Carbonylation of Acetylene to Maleic Anhydride // *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. № 10. P. 1875.
 11. Емельянова Г.Р. Каталитический синтез янтарной кислоты и ее эфиров карбонилированием ацетилена. Дисс. ...канд. хим. наук. Москва: МИТХТ, 1985.
 12. *Roxanne P.S.* Tecfidera: an Approach for Repurposing // *Pharm. Pat. Anal.* 2014. V. 3. № 2. P. 183.
 13. Рыжакова Е.Н., Шилов М.С., Лаврентьев В.В. Лекарственная форма в виде капсулы, содержащая таблетки с диметилфумаратом. Патент RU 2742745 C1, 2021.
 14. *Kawashiri T., Miyagi A., Shimizu S., Shigematsu N., Kobayashi D., Shimazoe T.* Dimethyl fumarate ameliorates chemotherapy agent-induced neurotoxicity in vitro // *J. Pharmacol. Sci.* 2018. V. 137. P. 202.
 15. *Cai Z., Wan Y., Becker M.L., Long Y.-Z., Dean D.* Poly(propylene fumarate)-based materials: Synthesis, functionalization, properties, device fabrication and biomedical applications // *Biomaterials.* 2019. V. 208. P. 45.
 16. Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Кузьмин С.Г. Синтез продуктов, меченных изотопом ^{13}C , для медицинской диагностики // Российский химический журнал. 2013. Т. 57. № 5. С. 3.
 17. *Jensen P.R., Karlsson M., Meier S., Duus J.Ø., Lerche M.H.* Hyperpolarized Amino Acids for In Vivo Assays of Transaminase Activity // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 10010.
 18. *Takeuchi K., Ng E., Malia T.J., Wagner G.* $1\text{-}^{13}\text{C}$ amino acid selective labeling in a $2\text{H}^{15}\text{N}$ background for NMR studies of large proteins // *J. Biomol. NMR.* 2007. V. 38. P. 89.
 19. *Karlsson M., Jensen P.R., Duus J.Ø., Meier S., Lerche M.H.* Development of Dissolution DNP-MR Substrates for Metabolic Research // *Appl. Magn. Reson.* 2012. V. 43. P. 223.
 20. *Tadashi K., Isaburo H., Junko O., Asuka I., Kunihiro S.* ^{13}C -containing diagnostic agent for diabetes. EP913161A2, 1999.
 21. *Alper H., Despeyroux B., Woell J.B.* Selective Hydroesterification of Alkynes to Mono- or Diesters // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 5691.
 22. *Cassar L., Chiusoli G.P., Guerrieri F.* Synthesis of Carboxylic Acids and Esters by Carbonylation Reactions at Atmospheric Pressure Using Transition Metal Catalysts // *Synthesis.* 1973. V. 509. P. 21.
 23. *Gabriele B., Costa M., Salerno G., Chiusoli G.P.* An Efficient and Selective Palladium-catalysed Oxidative Dicarboxylation of Alkynes to Alkyl- or Arylmalic Esters // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1994. V. 1. P. 83.
 24. *We X., Ma Z., Lu J., Mu X., Hu B.* The highly efficient and selective dicarbonylation of acetylene catalysed by palladium nanosheets supported on activated carbon // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 11835.
 25. *Li X., Feng S., Song X., Yuan Q., Li B., Ning L., Chen W., Li J., Ding Y.* The Evolution of Single-Site Pd_1/AC Catalyst During the Process of Acetylene Dialkoxycarbonylation // *J. Catal.* 2022. V. 413. P. 762.
 26. *Li X., Feng S., Hemberger P., Bodi A., Song X., Yuan Q., Mu J., Li B., Jiang Z., Ding Y.* Iodide-Coordinated Single-Site Pd Catalysts for Alkyne Dialkoxycarbonylation // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 9242.
 27. *Wei X., Ma Z., Lu J., Mu X., Hu B.* Strong Metal-Support Interactions between Palladium Nanoclusters and Hematite Toward Enhanced Acetylene Dicarboxylation at Low Temperature // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 2121.
 28. *Wei X., Ma Z., Mu X., Zhanga Q., Hu B.* Synergistic effect of hematite facet and Pd nanocluster for enhanced acetylene dicarbonylation // *Mol. Catal.* 2021. V. 499. P. 111303.
 29. Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. Окисление монооксида углерода бромидом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II) , Fe(II) и Mn(III) // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 6. С. 76.

30. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. Кинетика и механизм реакции окисления CO в CO₂ в каталитической системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–H₂O // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 408. (Putin A.Yu., Katsman E.A., Bruk L.G. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of CO to CO₂ in the PdBr₂–CuBr₂–THF–H₂O Catalytic System // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 4. P. 412.)
31. Ma Y.-L., Zhou R.-J., Zeng X.-Y., An Y.-X., Qiu S.-S., Nie L.-J. Synthesis, DFT and antimicrobial activity assays in vitro for novel cis/trans-but-2-enedioic acid esters // J. Mol. Struct. 2014. V. 1063. P. 226.
32. Lima M.T., Finelli F.G., de Oliveira A.V.B., Kartnaller V., Cajaiba J.F., Leão R.A.C., de Souza R.O.M.A. Continuous-flow synthesis of dimethyl fumarate: a powerful small molecule for the treatment of psoriasis and multiple sclerosis // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 2490.
33. Putin A.Y., Katsman E.A., Bruk L.G. State of Palladium Complexes in the PdBr₂–LiBr–CH₃CN–H₂O Catalytic System, Used to Obtain Succinic Anhydride // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 222.
34. Tan E.H.P., Lloyd-Jones G.C., Harvey J.N., Lennox A.J.J., Mills B.M. [(RCN)₂PdCl₂]-Catalyzed E/Z Isomerization of Alkenes: A Non-Hydride Binuclear Addition–Elimination Pathway // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 9602.
35. Sakaki S., Kanai H., Tarama K. Isomerization of 1-Olefins by Dihalogenobis(nitrile)palladium Complexes [PdX₂(RCN)₂] // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 2857.
36. Zargarian D., Alper H. Palladium Chloride Catalyzed Dicarboxylation of Terminal Alkynes // Organometallics. 1991. V. 10. P. 2914.
37. Gabriele B., Salernoe G., Costa M., Chiusoli G.P. // Combined Oxidative and Reductive Carbonylation of Terminal Alkynes with Palladium Iodide-Thiourea Catalysts // J. Organomet. Chem. 1995. V. 503. P. 21.
38. Marcotrigiano G., Battistuzzi R., Peyronel G. Binuclear Halogen-bridged Complexes of Palladium(II) with Thiourea: Pd₂Tu₂X₄ and their Bridge-Splitting Reactions // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 5. P. 2265.

Z/E Isomerization of Acetylene Oxidative Carbomethoxylation Products and the Proposed Process Mechanism

S. A. Prokhorov¹, Y. A. Matrosova¹, I. V. Oshanina^{1, *}

¹RTU MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Prosp. Vernadskogo, 86, Moscow, 119571 Russia

*e-mail: oshanina_i@mail.ru

A new catalytic system for the production of dimethyl maleate (DMM) and dimethyl fumarate (DMF) by acetylene oxidative carbomethoxylation is proposed. It is shown that in the PdBr₂–LiBr – PcCo – MeOH system, DMM is predominantly formed. The effect of HBr, thiourea (Tu) and solvent additives on the rate of DMM Z/E isomerization reaction is studied. It is shown that the use of an additional organic solvent and a decrease in the methanol concentration increase in Z/E isomerization rate and leads to DMF formation. A mechanism for DMM, DMF and dimethyl succinate formation is proposed (DMS).

Keywords: dimethyl fumarate, dimethyl maleate, acetylene oxidative carbomethoxylation, carbon monoxide, palladium bromide complexes, cobalt phthalocyanine, Z/E isomerization

FUNDING

This work was performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use RTU MIREA and supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021.

УДК 662.754; 542.97

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛИГНИНА В СРЕДЕ ПРОПАНОЛА-2

© 2024 г. А. А. Степачёва^а, *, Е. Д. Терешина^а, А. А. Тарасова^а, М. В. Акинчиц^а,
Е. А. Ершова^а, С. Д. Емельянова^а, В. Г. Матвеева^а, М. Г. Сульман^а

^аФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет,
наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

*e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 16.10.2024 г.

Принята к публикации 23.10.2024 г.

Лигнин — крупнотоннажный отход переработки лигноцеллюлозной биомассы — является перспективным сырьем для получения продуктов с высокой добавленной ценностью. Процессы деполимеризации лигнина приводят к образованию кислородсодержащих продуктов — производных фенола. Так как деполимеризация лигнина включает множество реакций, в том числе превращение мономеров, целью настоящей работы было исследование процессов превращения фенола, анизола, гваякола, сирингола, эвгенола, гидрохинона и п-этилфенола при их каталитической конверсии как в виде индивидуальных компонентов, так и в смеси. Изучение путей превращения мономеров лигнина проводили в среде пропанола-2 в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS при варьировании условий процесса. Анализ состава продуктов конверсии мономеров лигнина показал, что основными путями их превращения являются гидрирование ароматического кольца, деоксигенация и гидрирование образующихся ароматических углеводородов. Обнаружено, что скорость расщепления компонентов при конверсии смеси ниже, чем для индивидуальных субстратов. Изучено влияние температуры процесса и парциального давления водорода на конверсию смеси субстратов. В качестве целевых продуктов превращения мономеров лигнина выбраны ароматические углеводороды. Определены оптимальные условия конверсии смеси субстратов с точки зрения скорости процесса и селективности по ароматическим углеводородам — температура 280°C, парциальное давление водорода 3.0 МПа.

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, гидрогенолиз, монофенолы, пропанол-2

DOI: 10.31857/S0453881124040078, **EDN:** RHUOVL

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области получения топлив и продуктов с высокой добавленной стоимостью из возобновляемого сырья привлекают все большее внимание. Применение возобновляемых источников позволяет сократить зависимость от ископаемого сырья, что особенно критично для территорий, удаленных от основных месторождений, снизить выбросы парниковых газов, а также эффективно реализовать потенциал биомассы отходов [1–4]. К возобновляемому сырью относятся лигноцеллюлозная биомасса, в состав которой входят лигнин (15–30%), целлюлоза (35–50%) и гемицеллюлозы (20–35%). Если целлюлоза и гемицеллюлозы широко используются в промышленности, в частности в целлюлозно-бумажном производстве, при получении глюкозы и ксилозы,

спиртов и т.д., то лигнин в основном позиционируется как многотоннажный отход [5–7].

На сегодняшний день интерес к промышленному применению лигнина неуклонно растет. Если в 2021 г. рынок лигнина оценивался в 734.1 млн долларов США, в 2023 г. эта цифра возросла до 836.8 млн. По различным прогнозам к 2032 г. рынок лигнина составит более 1 млрд долларов. При этом около 59% всего используемого лигнина применяется в виде макромолекул. 41% занимают продукты деполимеризации природного полимера — фенолы и ароматические соединения [8].

Лигнин представляет собой аморфный трехмерный разветвленный полимер, состоящий из ароматических колец, соединенных боковыми цепями метокси- и гидроксипропильных групп.

Полимерная структура лигнина содержит остатки п-кумарового, синапового и кониферилового спиртов, которые представляют собой гидроксифениловые, сиригиловые и гваяциловые единицы, соединенные связями β -O-4, σ -O-4, 4-O-5, 5-5, β -5, β -1 и β - β . Содержание монолигнолов (структурных единиц) варьируется в зависимости от сырья, из которого выделяют лигнин. Например, в лигнине, выделенном из древесины лиственных пород, практически нет остатков п-кумарового спирта, а сиригиловые и гваяциловые фрагменты представлены примерно в равном количестве (50–75 и 25–50% соответственно). В древесине хвойных пород в большем количестве присутствуют остатки кониферилового спирта (90–95%), а гидроксифениловые и сиригиловые фрагменты обнаруживаются в следовых количествах: 0.5–3.4 и 0–1% соответственно). В лигнине, полученном из травянистых растений, содержание монолигнолов варьируется от 10–25% для гидроксифенильных единиц, 25–50% для сиригиловых фрагментов и 25–50% для гваяциловых фрагментов [9–11].

Процессы деполимеризации лигнина и превращения продуктов деполимеризации привлекают все большее внимание исследовательских групп. Основные исследования сосредоточены на поиске эффективных и экономически целесообразных методов деполимеризации лигнина. К таким методам можно отнести окислительную деполимеризацию [12–16], ферментативную и микробную деполимеризацию [16–22], а также ожигание в нейтральной или восстановительной средах. Последний метод включает гидротермальное [16, 23–28] и сольвотермальное [16, 29–31] ожигание. Хотя гидротермальное ожигание признается одним из наиболее эффективных методов деполимеризации лигнина, поскольку вода считается более безопасным и экологичным растворителем, большинство лигнинов плохо растворяется в водной среде, что затрудняет процесс. Низкомолекулярные спирты используют для извлечения лигнина и в последние годы все чаще — для деполимеризации. Такие соединения эффективно растворяют молекулы полимера, имеют низкую стоимость, легко отделяются от реакционной среды и могут быть получены из возобновляемого сырья.

Спирты в деполимеризации лигнина применяют в нескольких возможных технологиях:

- 1) как самостоятельный реагент;
- 2) в совокупности с водородом;

3) совместно с муравьиной кислотой;

4) с окислительными агентами.

В первом варианте деполимеризация лигнина в спиртах осуществляется некаталитически (при температуре 200–400°C) и в присутствии катализаторов, что позволяет снизить температуру процесса до 200–300°C, а также использовать спирты как донор водорода [31–36]. Сольвотермальная деполимеризация лигнина с применением газообразного водорода характеризуется одновременным протеканием процессов сольволиза, гидрогенолиза и гидродеоксигенации. Активный водород стабилизирует промежуточные продукты, предотвращая реполимеризацию. Как правило, такая технология дает возможность получить высокий выход мономеров без формирования углеродного остатка. Гидрогенолиз лигнина в спиртовой среде проводится при давлении водорода 2–3 МПа, температуре 180–300°C в присутствии катализаторов на основе благородных или переходных металлов [37–39]. Использование смесей спиртов и муравьиной кислоты в деполимеризации лигнина было предложено с целью замены газообразного водорода на водород, образующийся *in situ* вследствие разложения муравьиной кислоты. Однако данная технология пока не выдерживает конкуренции с классическим гидрогенолизом, так как приводит к снижению выхода мономеров, а также алкилированию продуктов [40, 41]. Окислительная деполимеризация лигнина в среде спиртов в присутствии кислорода, озона или пероксида водорода осуществляется при температурах ниже 200°C и позволяет получать ароматические мономеры с альдегидными, кислотными и эфирными группами [42–44]. Тем не менее, восстановительная деполимеризация лигнина остается основным методом для производства ценных ароматических соединений.

В нашей недавней работе [45] был изучен процесс деполимеризации лигнина в среде пропанола-2 в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Катализатор был приготовлен методом осаждения гидроксидов никеля и рутения в среде субкритической воды на носитель SiO₂@HPS с последующим переводом гидроксидов в оксиды путем термического разложения. Фаза оксида кремния на полимерном носителе (сверхсшитом полистироле) была получена нанесением тетраэтоксисилана на полимер в среде субкритической воды с последующей термической обработкой при температуре 300°C. Такой катализатор характеризуется высокой площадью удельной поверхности (~630 м²/г)

и высокой кислотностью (~940 мкмоль/г). Кремнийсодержащая фаза носителя представлена высокодисперсным оксидом кремния с тридимитовой структурой, а металлсодержащая фаза катализатора — смесью оксидов никеля(II) и рутения(IV).

В работе [45] была доказана эффективность каталитического гидрогенолиза лигнина, в ходе которого достигается высокий выход монофенольных соединений (более 42%) при практически полной (>95%) конверсии субстрата. Так как наряду с деполимеризацией в сольвотермальном ожигении протекают гидрогенолиз и деоксигенация, целью представленной работы является изучение процессов каталитического превращения основных мономеров (фенола, анизол, гваякола, сирингола, эвгенола, п-этилфенола, гидрохинона), образующихся при деполимеризации Крафт лигнина, в спиртовом растворителе. Эксперименты проводили в присутствии катализатора Ni—Ru/SiO₂@HPS, использовавшегося в гидрогенолизе лигнина. При исследовании превращения индивидуальных компонентов на основании анализа состава реакционной смеси предложены схемы протекания процессов конверсии фенольных соединений. Поскольку наиболее ценными продуктами конверсии фенолов являются ароматические соединения, в настоящей работе бензол и толуол выбраны в качестве целевых. Изучено влияние условий конверсии (температура и парциальное давление водорода) на скорость расходования мономеров лигнина и селективность по целевым продуктам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор Ni—Ru/SiO₂@HPS готовили согласно процедуре, описанной в [45]. Для синтеза катализатора использовали фракцию сверхсшитого полистирола MN-100 (“Purolite Int. Ltd.”, Великобритания) с размером гранул менее 80 мкм с удельной площадью поверхности 790 м²/г. 3-Аминопропилтриэтоксисилан (“Sigma Aldrich”, США) применяли в качестве прекурсора кремнийсодержащей фазы для формирования носителя SiO₂@HPS. Нанесение активной фазы проводили методом пропитки носителя раствором ацетатов никеля и рутения (“Аурат”, Россия) в комплексном растворителе, содержащем тетрагидрофуран, метанол и дистиллированную воду в соотношении 5 : 1 : 3. Катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода при 300°C в течение 3 ч.

Эксперименты по изучению процессов превращения основных продуктов деполимеризации лигнина осуществляли в реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (“Parr Instrument”, США), оснащенном магнитной мешалкой с максимальной частотой вращения 2000 об/мин. Для исследований использовали индивидуальные субстраты и смесь, состоящую из фенола, анизол, гваякола, сирингола, эвгенола, п-этилфенола, гидрохинона (“Sigma Aldrich”, США), с соотношением компонентов, близким к полученному при деполимеризации лигнина [45]. Эксперименты проводили в диапазоне температур 260–300°C при парциальном давлении водорода 0–5 МПа в среде пропанола-2 (“Реахим”, Россия). Пробы жидкой фазы отбирали с помощью микрокапилляра. Объем пробы не превышал 15 мкл.

Анализ жидкой фазы выполняли с применением газового хроматографа GC-2010 (“Shimadzu”, Япония) и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (“Shimadzu”, Япония) на хроматографической колонке HP-1MS длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Условия хроматографирования: начальную температуру колонки 120°C выдерживали в течение 5 мин, затем температуру поднимали до 250°C со скоростью 5°C/мин и выдерживали в течение 5 мин; газ-носитель — гелий (объемная скорость — 20.8 мл/с, давление — 253.5 кПа); температура инжектора — 280°C, температура источника ионов — 260°C, ионизация электронным ударом. Для количественной оценки проводили калибровку по реагентам и основным продуктам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращение индивидуальных компонентов

Для изучения процессов превращения индивидуальных компонентов, образующихся при деполимеризации лигнина, были проведены эксперименты в присутствии катализатора Ni—Ru/SiO₂@HPS при следующих условиях: температура процесса — 280°C, соотношение субстрата к катализатору — 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода — 3.0 МПа. Кривые расходования субстратов и образования продуктов во времени приведены на рис. 1, 2.

Для фенола наблюдается присутствие в реакционной смеси продуктов деоксигенации (бензола), гидрирования ароматического кольца (циклогексанол, циклогексен, циклогексан, циклогексанон) (рис. 1а). В начале процесса

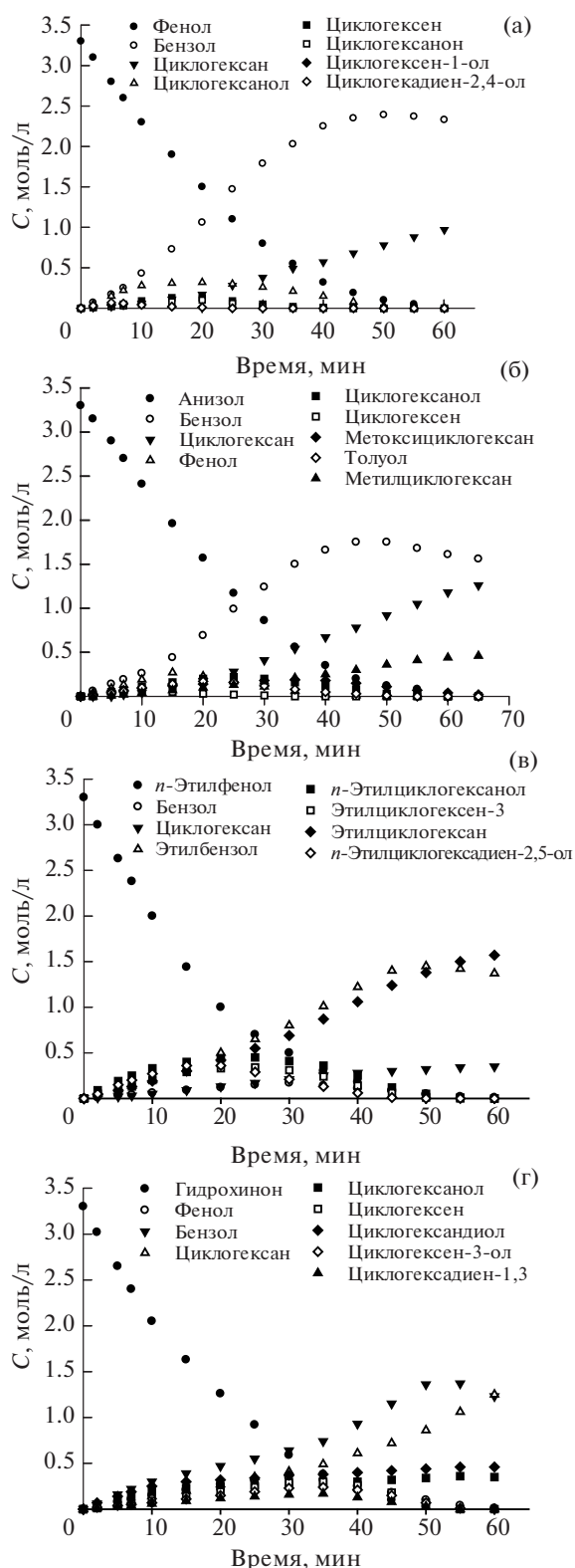


Рис. 1. Кинетические кривые расходования субстратов и накопления продуктов при конверсии фенола (а), анизола (б), *p*-этилфенола (в) и гидрохинона (г) в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа.

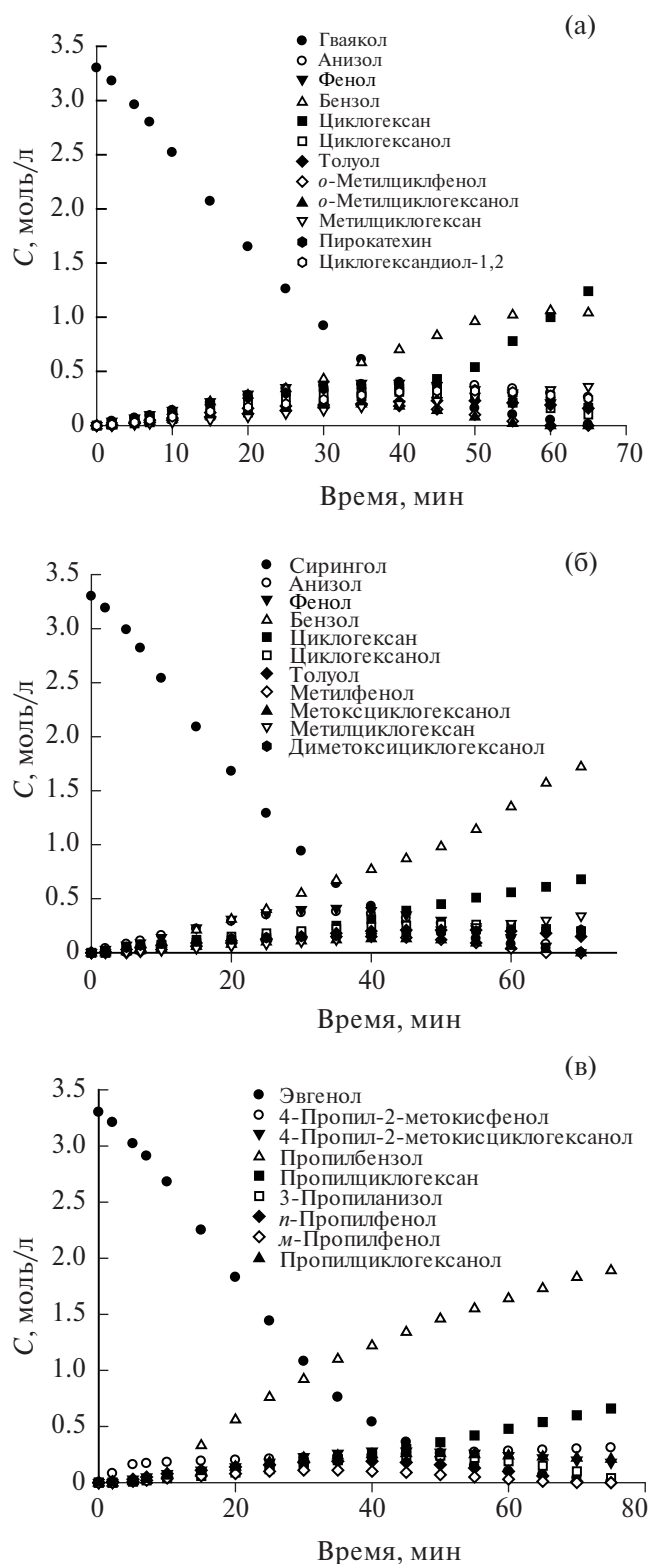


Рис. 2. Кинетические кривые расходования субстратов и накопления продуктов при конверсии гваякола (а), сирингола (б) и эвгенола (в) в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа.

происходит преимущественное накопление бензола — продукта прямой деоксигенации, а также циклогексанола — продукта гидрирования ароматического кольца. При увеличении времени процесса образуются циклогексен и циклогексан. Первый появляется в результате дегидратации циклогексанола, второй — при одновременном протекании гидрирования бензола, деоксигенации циклогексанола и гидрирования циклогексена. Также в реакционной смеси присутствуют циклогексанон и продукты частичного гидриро-

вания фенола. При дальнейшем увеличении времени реакции основными продуктами становятся бензол и циклогексан. Максимум накопления бензола наблюдается на 50-й минуте эксперимента. Конечным продуктом превращения фенола является циклогексан.

При исследовании процессов превращения анизол (рис. 1б) отмечено накопление бензола, фенола, метоксициклогексана, циклогексанола и толуола на первых минутах эксперимента, что свидетельствует о протекании деметоксилиро-

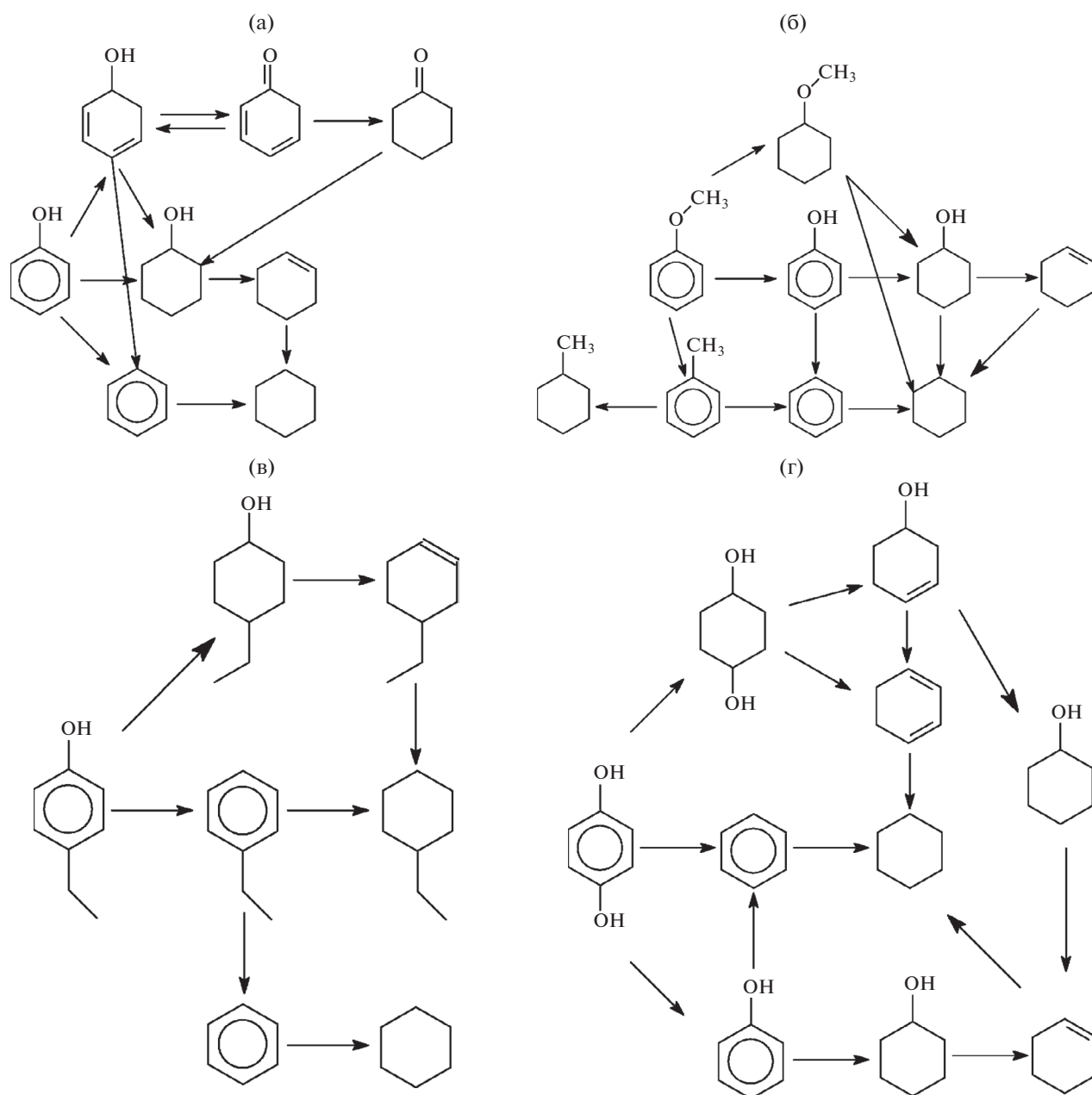


Схема 1. Пути превращения мономеров деполимеризации лигнина: фенола (а), анизол (б), п-этилфенола (в) и гидрохинона (г).

вания, деоксигенации и гидрирования ароматического кольца, причем процессы демеоксилирования и деметилирования преобладают. При увеличении времени процесса в реакционной смеси обнаружены бензол как продукт прямой деоксигенации, циклогексан и метилциклогексан как конечные продукты превращения бензола и толуола. Максимальный выход толуола наблюдается на 20-й минуте эксперимента, бензола — на 45-й минуте.

При превращении п-этилфенола (рис. 1в) в основном протекают деоксигенация и гидрирование с образованием этилбензола и п-этилциклогексанола соответственно. Увеличение времени процесса характеризуется накоплением этилциклогексана в реакционной смеси. Для гидрохинона (рис. 1г) отмечено образование бензола и 1,4-циклогександиола на первых минутах эксперимента, также в реакционной смеси присутствуют фенол и циклогексанол. При увеличении времени реакции наблюдается накопление бензола и циклогексана, а также циклогексанола и циклогександиола.

При превращении гваякола (рис. 2а) основными реакциями являются деоксигенация, деметилирование и демеоксилирование с образованием фенола, пирокатехина, анизола, а также о-метилфенола. В дальнейшем в реакционной смеси обнаруживаются продукты гидрирования и деоксигенации указанных соединений. При полной конверсии субстрата наиболее значимые продукты превращения гваякола — это бензол, толуол, циклогексан и метилциклогексан с преобладанием циклогексана. Превращение сириногола (рис. 2б) осуществляется в основном теми же путями, что и для гваякола.

Эвгенол (рис. 2в) на первых минутах подвергается гидрированию с появлением 4-пропил-2-метокси-фенола. Дальнейшими реакциями являются деоксигенация или демеоксилирование, а также гидрирование ароматического кольца с образованием 3-пропилметоксибензола, п-им-пропилфенола и 4-пропил-2-метоксциклогексанола соответственно. По истечении 70 мин в реакционной смеси присутствуют пропилбензол, пропилциклогексан, пропилциклогексанол. Финальный продукт превращения эвгенола — пропилциклогексан. Также нужно отметить образование гваякола, анизола и фенола в незначительных количествах, что указывает на возможное деалкилирование эвгенола.

На основании полученных данных пути превращения фенольных соединений деполимеризи-

зации лигнина могут быть представлены в виде схем 1 и 2. В целом предложенные схемы соответствуют литературным данным по деоксигенации компонентов бионефти [46–50].

По начальным линейным участкам полученных кинетических кривых были рассчитаны приведенные скорости расходования субстратов (уравнение (1)). Их значения, а также величины суммарной селективности по ароматическим соединениям, найденные по уравнению (2), представлены в табл. 1.

$$W_n = \frac{n_0 - n_\tau}{m_{\text{Me}} \cdot \tau}, \quad (1)$$

$$S_{\text{арены}} = \frac{\sum n_{\text{арены}}}{\sum n_{\text{продукты}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где W_n — приведенная скорость, моль_{субстрата} г_{Ме}⁻¹ мин⁻¹; n_0 — исходное количество субстрата, моль; n_τ — количество субстрата через время τ , моль; τ — промежуток времени линейного расходования субстрата, мин; m_{Me} — масса металла-катализатора, г; $n_{\text{арены}}$ — количество образовавшихся ароматических углеводородов, моль; $n_{\text{продукты}}$ — количество образовавшихся продуктов, моль.

Таблица 1. Скорости расходования продуктов деполимеризации лигнина в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS*

Компонент	W_n , моль _{субстрата} г _{Ме} ⁻¹ мин ⁻¹	$S_{\text{арены}}$, мол. %**
Индивидуальные субстраты		
Фенол	0.25	70.6
Анизол	0.24	47.3
п-Этилфенол	0.36	41.8
Гидрохинон	0.29	41.5
Гваякол	0.24	32.3
Сириногол	0.24	56.7
Эвгенол	0.22	57.4
Смесь субстратов		
Фенол	0.36	53.8
Анизол	0.24	
п-Этилфенол	0.32	
Гидрохинон	0.30	
Гваякол	0.22	
Сириногол	0.22	
Эвгенол	0.18	

*Условия процесса: температура — 280°C, соотношение субстрата к катализатору — 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода — 3.0 Мпа.

**При конверсии 100%.

Самая высокая скорость расходования субстрата наблюдается для фенола, *p*-этилфенола и гидрохинона, а самая низкая — для эвгенола. Конверсия анизола, гваякола и сиригнола протекает с одинаковой скоростью. Подобное соотношение скоростей связано с реакционной способностью соединений, то есть компоненты, не содержащие метоксигруппу, легче подвергаются последующим превращениям. Что касается селективности по ароматическим соединениям, было обнаружено, что фенол, анизол, сиригнол и эвгенол легче вступают в деоксигенацию, нежели в процессы гидрирования ароматического кольца.

Превращение смеси продуктов деполимеризации лигнина

Представленные вещества являются конкурентными субстратами и могут оказывать влияние на пути их дальнейшего превращения. Была изучена конверсия смеси компонентов, близкой по составу продуктам деполимеризации лигнина и содержащей 9 мас. % фенола, 13 мас. % анизола, 27 мас. % гваякола, 21 мас. % сиригнола, 19 мас. % эвгенола, 5 мас. % *p*-этилфенола и 7 мас. % гидрохинона. Процесс осуществляли при условиях, указанных выше. Кривые расходования субстратов во времени представлены на рис. 3. Для оценки влияния субстратов друг на друга были рассчитаны приведенные скорости их расходования и проведено сравнение с аналогичными показателями для индивидуальных компонентов (табл. 1). Как можно отметить, превращение компонентов в смеси характеризуется меньшей

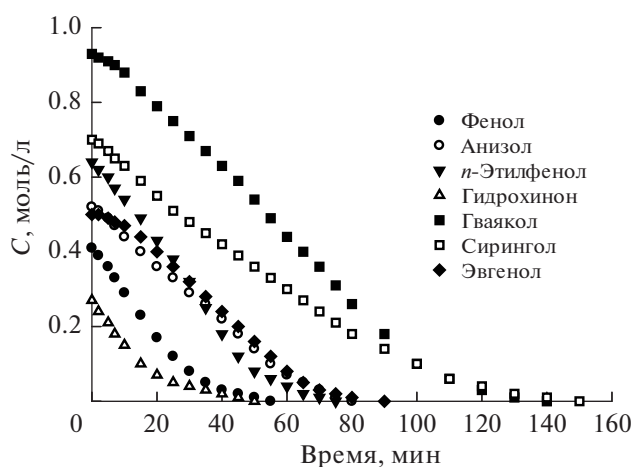


Рис. 3. Кривые расходования смеси продуктов деполимеризации лигнина во времени в присутствии катализатора Ni—Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура — 280°C, соотношение субстрата к катализатору — 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода — 3.0 МПа.

скоростью, что можно объяснить их конкуренцией за активные центры катализатора. При этом можно отметить незначительное увеличение скорости конверсии фенола и гидрохинона. Анализ катализатора показал образование олигомерных продуктов как результата взаимодействия компонентов смеси между собой. Таким образом, при конверсии смеси мономеров лигнина отсутствует синергетический эффект. Поскольку целевыми продуктами конверсии фенольных субстратов являются ароматические углеводороды, была рассчитана их суммарная селективность образования по достижении полного превращения всех субстратов (табл. 1). Можно отметить, что при совместной конверсии фенольных субстратов селективность по аренам оказывается выше по сравнению с таковой в случае отдельных компонентов. Конкурирование субстратов за активные центры катализатора, а также процессы олигомеризации предположительно препятствуют адсорбции ароматических продуктов и их дальнейшему гидрированию.

Исследовано влияние условий (температуры и парциального давления водорода) на процессы совместного превращения мономеров лигнина. Полученные результаты представлены в табл. 2. Среднюю приведенную скорость процесса рассчитывали исходя из начального содержания компонентов в смеси. При повышении температуры от 260 до 300°C этот показатель закономерно увеличивается от 0.17 до 0.33 моль_{субстрата} г_{Me}⁻¹ мин⁻¹. Селективность по ароматическим углеводородам проходит через максимум при 280°C. Средняя энергия активации процесса составляет 41 кДж/моль. Согласно результатам анализа, при температуре 260°C в реакционной смеси присутствуют продукты гидрирования ароматического кольца субстратов. Также протекает частичное деметоксилирование с образованием преимущественно фенола и анизола. Селективность по циклогексанолам составляет 24 мол. %, по фенолу — 12 мол. %, по анизолу — 14 мол. %. При повышении температуры до 270°C в реакционной смеси увеличивается количество продуктов деоксигенации, однако также возрастает и селективность по циклогексанолам (до 32 мол. %). При температуре выше 280°C в основном образуются циклические углеводороды, селективность по которым при 300°C равна 51 мол. %. Селективность по циклогексанолам составляет 11 мол. %. С ростом температуры процесса в реакционной смеси увеличивается содержание олигомеров.

Таблица 2. Влияние температуры и парциального давления водорода на превращение продуктов деполимеризации лигнина в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS*

№	Параметр		$W_{\text{ср}},$ моль _{субстрата} г _{Me} ⁻¹ мин ⁻¹	$S_{\text{арены}},$ мол. %*
	давление, МПа	температура, °С		
1	3.0	260	0.17	43.2
2		270	0.21	50.6
3		280	0.24	53.8
4		290	0.28	46.4
5		300	0.33	31.6
6	0	280	0.06	97.2
7	1		0.12	95.4
8	2		0.18	72.2
9	3		0.24	53.8
10	4		0.29	44.2
11	5		0.35	37.6

*Соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла.

**При конверсии 100%.

Были проведены эксперименты без добавления газообразного водорода в реакционную смесь. В этом случае отмечается преимущественная деоксигенация с образованием аренов, однако скорость расходования субстратов оказывается довольно мала. Кроме того, не наблюдается образования циклических углеводородов, а продукты гидрирования ароматического кольца присутствуют в небольших количествах. Добавление водорода в газообразную среду приводит как к росту скорости превращения продуктов деполимеризации лигнина, так и к изменению соотношения скоростей протекающих реакций. Так, при давлении водорода 1.0–2.0 МПа увеличивается количество циклогексанолов. Повышение парциального давления водорода от 3.0 до 5.0 МПа способствует возрастанию содержания циклических углеводородов как продуктов гидрирования аренов и деоксигенации циклогексанолов. Нужно отметить, что присутствие газообразного водорода в реакционной смеси ингибирует процессы олигомеризации. Таким образом, выбранные в работе [45] условия деполимеризации лигнина (температура 280°C, парциальное давление водорода 3.0 МПа) оказались также оптимальными и для превращения продуктов деполимеризации с точки зрения образования ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило определить основные пути превращения продуктов деполимеризации лигнина в среде пропанола-2 при

использовании катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Изученные субстраты подвергаются реакциям гидрирования ароматического кольца и деоксигенации. При конверсии смеси продуктов деполимеризации лигнина превалирует процесс деоксигенации. Конкуренция субстратов за активные центры катализатора ингибирует дальнейшее гидрирование образующихся ароматических углеводородов, тем самым повышая селективность их формирования. Скорости расходования субстратов в смеси снижаются по сравнению с таковыми для индивидуальных субстратов. Помимо процессов гидрирования и деоксигенации наблюдается частичная олигомеризация мономеров лигнина. Было изучено влияние условий проведения процесса на конверсию смеси продуктов деполимеризации лигнина. При температуре 280°C и парциальном давлении водорода 3.0 МПа селективность образования ароматических углеводородов составила около 54 мол. % при средней скорости расходования субстратов 0.24 моль_{субстрата} г_{Me}⁻¹ мин⁻¹. Стоит отметить, что полученные значения скорости расходования фенольных соединений оказались сопоставимы с данными, представленными в литературе для процессов, протекающих при более высоких температурах (300–350°C). Селективность по аренам в присутствии Ni–Ru/SiO₂@HPS оказалась выше, чем при использовании никелевых катализаторов на классических оксидных носителях, однако ниже, чем в случае рутениевых катализаторов на инертных носителях (активированный уголь, сверхсшитый полистирол).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan P., Wang H., Liao Y., Wang C. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2023. V. 178. P. Art. 113219.
2. Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. // *Chem.* 2019. V. 5. № 10. P. 2520.
3. Stocker M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 48. P. 9200.
4. Sun Z., Bottari G., Afanasenko A., Stuart M.C.A., Deuss P.J., Fridrich B., Barta K. // *Nature Catal.* 2018. V. 1. P. 82.
5. Передерий С. // *ЛесПромИнформ.* 2021. Т. 157. № 3. С. 108.
6. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия.* 2010. Т. 4. № 3. С. 340.
7. Gillet S., Aguedo M., Petitjean L., Morais A.R.C., da Costa Lopes A.M., Lukasik R.M., Anastas P.T. // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 4200.
8. Размер рынка лигнина, доля. Прогнозный отчет, 2024-2032. <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/lignin-market>
9. Jing Y., Dong L., Guo Y., Liu X., Wang Y. // *ChemSusChem.* 2019. V. 13. № 17. P. 4181.
10. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckman G.T., Sels B.F. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 852.
11. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 8. С. 797.
12. Ninomiya K., Ochiai K., Eguchi M., Kuroda K., Tsuge Y., Ogino C., Taima T., Takahashi K. // *Ind. Crops Prod.* 2018. V. 111. P. 457.
13. Wan Z., Zhang H., Niu M., Guo Y., Li H. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 272. Part 1. Art. 132922.
14. Mukesh C., Huang G., Qin H., Liu Y., Ji X. // *Biomass & Bioenergy.* 2024. V. 188. Art. 107305.
15. Lian P., Liu S., Ma Z., Wang X., Han Y. // *Ind. Crops Prod.* 2024. V. 212. Art. 118376.
16. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2018. Т. 26. С. 305.
17. Bhatia S.K., Gurav R., Choi T.R., Han Y.H., Park Y.L., Park J.Y., Jung H.R., Yang S.Y., Song H.S., Kim S.H., Choi K.Y., Yang U.H. // *Biores. Technol.* 2019. V. 289. Art. 121704.
18. Hou S., Shen B., Zhang D., Li R., Xu X., Wang K., Lai C., Yong Q. // *Biores. Technol.* 2022. V. 362. P. 127825.
19. Knezevic A., Milovanovic I., Stajic M., Loncar N., Brceski I., Vukojevic J., Cilerdzic J. // *Biores. Technol.* 2013. V. 138. P. 117.
20. Liu E., Segato F., Prade R.A., Wilkins M.R. // *Biores. Technol.* 2021. V. 338. Art. 125564.
21. Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. *Механизмы и кинетика деструкции органического вещества в водной среде.* Москва: URSS. 2011. 208 с.
22. Феофилова Е.П., Мысякина И.С. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2016. Т. 52. № 6. С. 559.
23. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. // *Химия растительного сырья.* 2013. Т. 4. С. 21.
24. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 251.
25. Куликова М.В., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б., Максимов А.Л. // *Наногетерогенный катализ.* 2023. Т. 8. № 1. С. 3.
26. Perez E., Abad-Fernandez N., Lourencon T., Balakshin M., Sixta H., Cocero M.J. // *Biomass & Bioenergy.* 2022. V. 163. Art. 106536.
27. Patil V., Adhikari S., Cross P., Jahromi H. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 133. Art. 110359.
28. Akiya N., Savage P.E. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 8. P. 2725.
29. Hu J., Zhang S., Xiao R., Jiang X., Wang Y., Sun Y., Lu P. // *Biores. Technol.* 2019. V. 279. P. 228.
30. Kong X., Liu C., Xu W., Han Y., Fan Y., Lei M., Li M., Xiao R. // *Fuel Proces. Technol.* 2021. V. 218. Art. 106869.
31. Shen D., Liu N., Dong C., Xiao R., Gu S. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 270. P. 641.
32. Kim J.Y., Oh S., Hwang H., Cho T.S., Choi I.G., Choi J.W. // *Chemosphere.* 2013. V. 93. № 9. P. 1755.
33. Nielsen J.B., Jensen A., Madsen L.R., Larsen F.H., Felby C., Jensen A.D. // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. № 7. P. 7223.
34. Huang X., Koranyi T.I., Boot M.D., Hensen E.J.M. // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 7359.
35. Phongpreecha T., Christy K.F., Singh S.K., Hao P., Hodge D.B. // *Biores. Technol.* 2020. V. 316. Art. 123907.
36. Jiang B., Hu J., Qiao Y., Jiang X., Lu P. // *Energy & Fuels.* 2019. V. 33. P. 8786.
37. Sang Y., Wu Q., Liu Q., Bai Y., Chen H., Li Y. // *Energy & Fuels.* 2021. V. 35. № 1. P. 519.
38. Yang X., Feng M., Choi J.S., Meyer H.M., Yang B. // *Fuel.* 2019. V. 244. P. 528.
39. Shu R., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Wang C., Chen Y. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 338. P. 457.

40. Kristianto I., Limarta S.O., Lee H., Ha J.M., Suh D.J., Jae J. // *Biores. Technol.* 2017. V. 234. P. 424.
41. Huang S., Mahmood N., Zhang Y., Tymchyshyn M., Yuan Z., Xu C.C. // *Fuel*. 2017. V. 209. P. 579.
42. Li L., Kong J., Zhang H., Liu S., Zheng Q., Zhang Y., Ma H., He H., Long J., Li X. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 279. № 15. Art. 119343.
43. Deng W., Zhang H., Wu X., Li R., Zhang Q., Wang Y. // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 5009.
44. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Kazachenko A.S., Smirnova M.A., Chelbina Y.V., Kosivtsov Y., Golubkov V.A. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 12. P. 1490.
45. Stepacheva A.A., Manaenkov O.V., Markova M.E., Sidorov A.I., Bykov A.V., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. P. 856.
46. Chen H.-Y.T., Pacchioni G. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. P. 2492.
47. Kirkwood K., Jackson S.D. // *Top. Catal.* 2021. V. 64. P. 934.
48. Peters J.E., Carpenter J.R., Dayton D.C. // *Energy & Fuels*. 2015. V. 2. P. 909.
49. Venkatesan K., Krishna J.V.J., Anjana S., Selyam P., Vinu R. // *Catal. Commun.* 2021. V. 148. Art. 106164.
50. Li X., Liu J., Zhang J., Liu B., Ma W., Wang C., Chen G. // *Cellulose*. 2019. V. 26. P. 8301.

Reaction Ways of Lignin Monomer Conversion in Propanol-2

A. A. Stepacheva^{1, *}, E. D. Tereshina¹, A. A. Tarasova¹, M. V. Akinchits¹, E. A. Ershova¹,
S. D. Emelyanova¹, V. G. Matveeva¹, M. G. Sulman¹

¹Tver State Technical University, A. Nikitin str., 22, Tver, 170026 Russia

*e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Lignin, a large-scale waste from the processing of lignocellulose biomass, is a promising raw material to obtain products with high added value. The processes of lignin depolymerization lead to the formation of oxygen-containing compounds, a.i. phenol derivatives. Since the depolymerization of lignin involves many reactions, including the conversion of monomers, the purpose of this work is to study the ways of conversion of phenol, anisole, guaiacol, syringol, eugenol, hydroquinone, and p-ethylphenol both as individual components and in a mixture during its catalytic processing. The experiments were carried out in the medium of propanol-2 in the presence of Ni–Ru/SiO₂@HPS catalyst varying the process conditions. The composition of the products of conversion lignin monomers was studied. The main ways of the transformation of monophenols were found to be hydrogenation of the aromatic ring, deoxygenation and hydrogenation of the resulting aromatic hydrocarbons. The rate of component consumption during the conversion of the mixture was found to be lower than that for the individual substrates. A study of the process temperature and the partial pressure of hydrogen on the conversion of a mixture of substrates was carried out. Aromatic hydrocarbons were chosen as target products in this work. The optimal conditions for the conversion of a mixture of substrates in terms of process rate and selectivity to aromatic hydrocarbons were estimated to be a temperature of 280°C, a partial pressure of hydrogen 3.0 MPa.

Keywords: lignin, depolymerization, hydrogrnolysis, monophenols, propanol-2

FUNDING

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (project 22-79-10096).

УДК 544.473

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВНЫЕ PdCu/C И PdCu/C-N КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

© 2024 г. К. Л. Тимофеев^а, Д. П. Морилов^а, Д. А. Гончарова^а, В. А. Светличный^а,
О. В. Водянкина^а, *, Т. С. Харламова^а, **

^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: vodyankina_o@mail.ru

**e-mail: kharlamova83@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.10.2024 г.

Принята к публикации 24.10.2024 г.

Каталитические свойства монометаллических и биметаллических частиц $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$, полученных методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в этаноле с последующим нанесением на углеродный носитель, исследовали в каскадных реакциях восстановления 5-гидроксиметилфурфурола. Состав и морфология приготовленных ИЛА частиц $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ были изучены методами УФ-видимой спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Нанесенные катализаторы $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{УНМ}$ и $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{N-УНМ}$ на их основе были дополнительно изучены методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. В работе исследовано влияние состава биметаллических сплавных частиц и их взаимодействия с N-центрами модифицированного углеродного носителя на каталитические свойства нанесенных катализаторов PdCu/C и PdCu/C-N.

Ключевые слова: восстановление 5-гидроксиметилфурфурола, импульсная лазерная абляция, биметаллические $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ -катализаторы, углеродные носители

DOI: 10.31857/S0453881124040081, EDN: RHONXU

ВВЕДЕНИЕ

5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) является одним из важнейших базовых химических веществ, получаемых из биомассы [1]. Уникальная структура ГМФ, содержащего одновременно $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $-\text{OH}$ и фурановое кольцо, делает возможным его преобразование путем различных каталитических процессов — окисления, гидрирования и др. — в широкий спектр ценных химических соединений [1–3]. Так, при восстановлении ГМФ образуются 2,5-дигидроксиметилфуран (ДГМФ), используемый в качестве мономера для синтеза полиуретанов и полиэфиров, 2,5-дигидроксиме-

тилтетрагидрофуран (ДГМТГФ), рассматриваемый в качестве экологичного растворителя, и 2,5-диметилфуран (ДМФ) — перспективное биотопливо, а также важный полупродукт в химической промышленности (схема 1). При этом для получения конкретных производных большое значение имеет применение не только активных, но и высокоселективных катализаторов.

Биметаллический катализ за последние несколько десятилетий стал эффективным инструментом, создающим возможности для разработки новых катализаторов с повышенной селективностью, активностью и стабильностью по сравнению с исходными монометаллами [4]. Выбор носителя также является важным фактором при конструировании нанесенных металлических катализаторов и может оказывать решающее воздействие на их окончательные свойства [5]. В представленной работе на примере модельных PdCu-, Pd- и Cu-катализаторов, нанесенных на углеродные, в том числе N-допированные, носители, исследовано влияние

Сокращения и обозначения: ГМФ — 5-гидроксиметилфурфурол; ДГМФ — 2,5-дигидроксиметилфуран; ДГМТГФ — 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран; ДМФ — 2,5-диметилфуран; МФС — 5-метилфурфуриловый спирт; МФ — 5-метилфурфурол; ДМТГФ — 2,5-диметилтетрагидрофуран; ТГФ — тетрагидрофуран; ИЛА — импульсная лазерная абляция; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; РФА — рентгенофазовый анализ; ЭДВО — электронная дифракция выбранной области; ППР — поверхностный плазмонный резонанс.

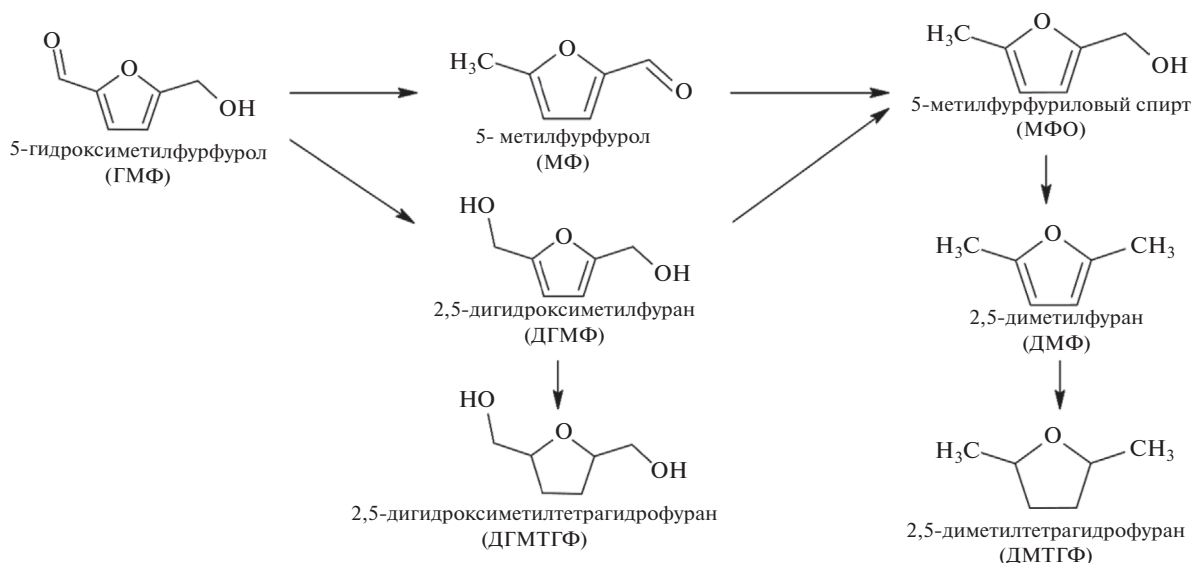


Схема 1. Схема гидрирования ГМФ.

состава биметаллических сплавных частиц и их взаимодействия с N-центрами углеродного носителя на каталитические свойства нанесенных катализаторов PdCu/C и PdCu/C-N в каскадных реакциях восстановления ГМФ. Для приготовления биметаллических композиций использовали метод импульсной лазерной абляции (ИЛА), который позволяет получать частицы сплава заданного состава с химически чистой поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Модельные моно- и биметаллические образцы $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ ($x = 0, 28, 36, 50, 62, 83, 100$ мас. %) и $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ ($x = 62, 83, 100$ мас. %) с суммарным содержанием металлов 2 мас. % были приготовлены с применением коллоидов, полученных импульсной лазерной абляцией в этаноле. Соотношение металлов в образцах было выбрано на основании фазовой диаграммы Pd–Cu [6, 7]. В качестве носителей использовали активированный уголь (АУ), полученный из скорлупы кедрового ореха, исходный (С) и модифицированный азотом (С-N).

Дисперсии Pd и Cu готовили ИЛА мишеней Pd и Cu соответственно в этиловом спирте с помощью Nd:YAG-лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Подробное описание установки и методики ИЛА приведено в работе [8]. В качестве мишеней применяли пластины металлического палладия и меди высокой чистоты (99.98%). Непосред-

ственно перед экспериментом медную мишень предварительно обрабатывали алмазной пастой для достижения металлического блеска по всей открытой поверхности, затем промывали ацетоном и ополаскивали этанолом. До и после процесса абляции мишени взвешивали для определения концентрации полученной дисперсии.

Для синтеза биметаллических PdCu-образцов был использован подход, основанный на лазерном сплавлении отдельных Cu- и Pd-частиц в коллоиде. Дисперсии $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ (где x и $100-x$ – содержание соответствующих металлов, мас. %) были приготовлены лазерным облучением смесей дисперсий Pd и Cu. Методика приготовления биметаллических CuPd образцов аналогична таковой для AuPd-образцов [9].

Для модифицирования азотом углеродного носителя исходный АУ сначала обрабатывали в концентрированной азотной кислоте для повышения его гидрофильности, а затем подвергали гидротермальной обработке в растворе мочевины. Согласно литературным данным, подобные методики позволяют ввести до 3 мас. % азота в виде пиррольных, пиридиноподобных и графитоподобных азотных центров [10, 11]. Обработку АУ в кислоте осуществляли в круглодонной колбе с дефлегматором при 100°C в течение 1 ч, после чего АУ промывали водой на фильтре и сушили при 100°C в сушильном шкафу. Обработанный в кислоте АУ диспергировали с помощью ультразвуковой (УЗ) обработки водном растворе мочевины, 1 моль/л, образовавшуюся суспензию помещали в автоклав. Гидро-

термальную обработку проводили в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 250 мл в течение 24 ч при 180°C. Полученный углеродный материал отделяли от маточного раствора на фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили в вакуумном шкафу при 70°C в течение 2 ч.

Нанесенные образцы $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ и $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}-\text{N}$ готовили осаждением металлических частиц из приготовленных золь на поверхность углеродного носителя. Для этого навеску носителя диспергировали в золе с помощью УЗ-обработки, затем образовавшуюся суспензию сушили на часовом стекле.

Методы исследования образцов

Свойства исходных металлических частиц, полученных ИЛА в этаноле, изучали методами УФ—видимой спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции выбранной области (ЭДВО). Приготовленные на их основе нанесенные катализаторы были исследованы комплексом методов, в том числе рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры коллоидов, синтезированных ИЛА, в УФ—видимой области регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan (“Varian”, Австралия) в кварцевых кюветах в диапазоне 190–900 нм.

Снимки ПЭМ и ЭДВО получали с помощью электронного микроскопа CM-12 (“Philips”, Нидерланды) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Длина камеры была откалибрована с использованием материала золотого стандарта.

Рентгенограммы образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с монохроматическим CuK_α -излучением (1.54 Å) в диапазонах 2θ 10°–80° со скоростью сканирования 0.3°/с и 35°–55° со скоростью сканирования 0.03°/с. Данные были получены с применением геометрии Брэгга–Брентано. Для калибровки дифрактометра внешним стандартом служил кристаллический Si ($a = 5.4309$ Å, $\lambda = 1.540562$ Å). Фазовый состав устанавливали с привлечением базы данных PDF-4 (Release 2021 RDB). Содержание кристаллических фаз, параметры кристаллических ячеек, области когерентного рассеяния (ОКР) определяли с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм в программном пакете PowderCell 2.5.

Текстурные свойства образцов находили из данных низкотемпературной адсорбции азота. Исследования выполняли на газоадсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), суммарный удельный объем пор (V) и распределение пор по размерам определяли для мезопор по методу Барретта–Джойнера–Халенды (ВНН), используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции, для микропор — по методу Ховарта–Ковазое.

Каталитический эксперимент

Каталитические свойства полученных материалов исследовали в реакции восстановления ГМФ водородом. Реакцию проводили в реакторе Parr 4560 (“Parr”, США) при 160°C, 15 атм H_2 с применением тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя. Реакционную смесь объемом 25 мл, содержащую 0.05 моль/л ГМФ, 1×10^{-3} моль/л катализатора в расчете на металл и 4×10^{-3} моль/л додекана (внутренний стандарт), загружали в реактор, после чего реактор герметизировали, заполняли водородом, предварительно несколько раз спуская давление, и нагревали под давлением при перемешивании со скоростью 700 об/мин для минимизации эффектов массопереноса. После достижения заданной температуры реакцию проводили в течение 4 ч в случае образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ и в течение 1 или 4 ч в случае образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}-\text{N}$.

Реакционную смесь анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой ZB-Wax (30 м $\times$ 0.32 мкм $\times$ 0.5 мкм). В качестве газа-носителя использовали азот, температуру колонки при анализе варьировали от 60 до 240°C, температура испарителя составляла 270°C, температура детектора — 150°C. Объем анализируемой пробы — 1 мкл. Для калибровки детектора применяли эталонные растворы ДГМФ, ДГМТГФ, ДМФ, 5-метилфурфурола (МФ), 5-метилфурфуролового спирта (МФС), 2,5-диметилтетрагидрофурана (ДМТГФ), при этом концентрации соединений определяли по площадям пиков с использованием додекана в качестве внутреннего стандарта. Конверсия (X) ГМФ, селективности (S) по продуктам и баланс по углероду (B)

рассчитывали из полученных концентраций следующим образом:

$$X = \frac{C(\text{ГМФ})_0 - C(\text{ГМФ})}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$S(i) = \frac{C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$B = \frac{C(\text{ГМФ}) + \sum_i C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

где $C(\text{ГМФ})_0$ и $C(\text{ГМФ})$ – исходная и текущая концентрации ГМФ, моль/л; $C(i)$ – текущая концентрация i -го продукта, моль/л; $i = \text{МФ}$, МФС , ДГМФ , ДМФ , ДГМТГФ и ДМТГФ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения и снимки ПЭМ коллоидных частиц, полученных ИЛА

На рис. 1 представлены типичные спектры поглощения коллоидов, полученных ИЛА. Спектр коллоида Cu содержит пик поверхностного плазмонного резонанса (ППР) Cu с максимумом на длине волны 593 нм, что свидетельствует о формировании металлических частиц меди в этиловом спирте в ходе ИЛА [8, 12]. В УФ-области спектра наблюдается поглощение, обусловленное рассеянием на коллоидных частицах меди. В спектре коллоида Pd не наблюдается характерных пиков в исследуемом спектральном диапазоне, присутствует только поглощение, обусловленное рассеянием на коллоидных частицах в УФ-области спектра [9].

Спектр смеси коллоидов Cu и Pd (в качестве примера представлена смесь с массовым соотношением металлов 1 : 1) представляет собой суперпозицию спектров исходных коллоидов,

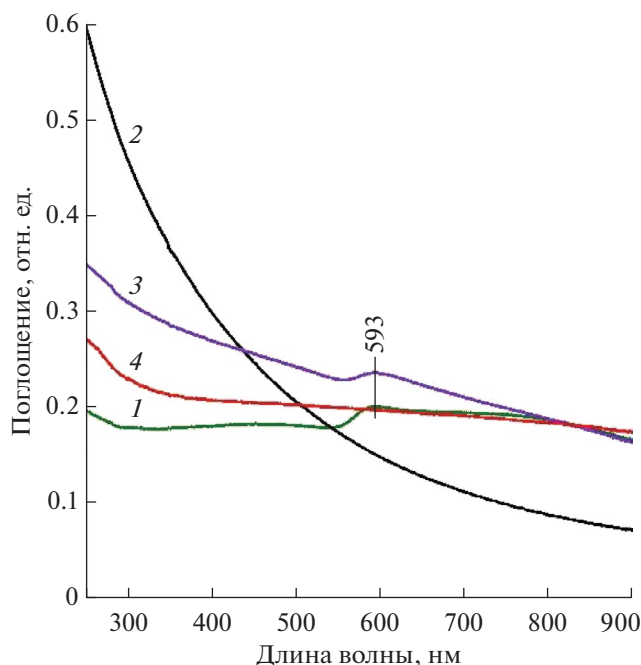


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидов металлов, полученных ИЛА: 1 – коллоид Cu; 2 – коллоид Pd; 3 – смесь коллоидов Cu и Pd с массовым соотношением металлов 1 : 1; 4 – коллоид 50Pd50Cu после лазерной обработки смеси коллоидов.

в частности, он содержит пик ППР Cu с максимумом на длине волны 593 нм, интенсивность которого пропорционально уменьшается из-за разбавления при смешении коллоидов. Последующая лазерная обработка смеси индивидуальных коллоидов сопровождается исчезновением ППР Cu в спектрах поглощения для всех дисперсий $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ (на рис. 1 для примера показан спектр образца 50Pd50Cu, спектры других образцов имеют аналогичный вид и на рисунке не приведены), что указывает на образование биметаллических частиц сплава $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ и/или интерметаллидов CuPd, Cu_3Pd .

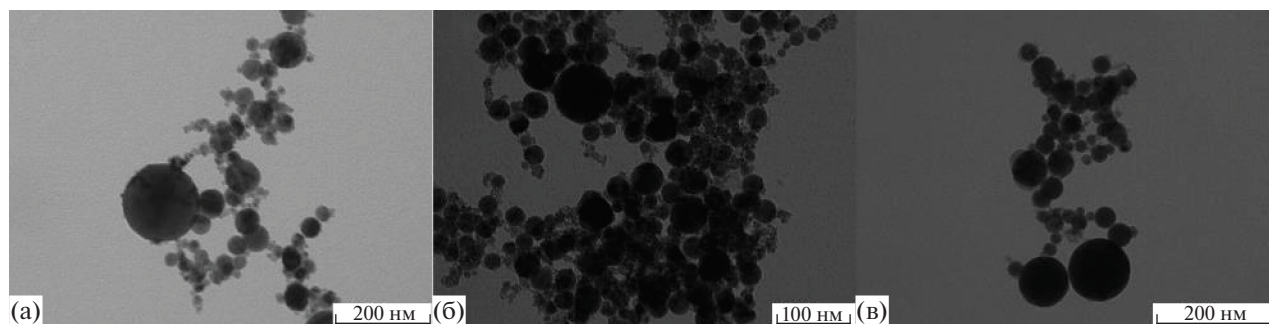


Рис. 2. Типичные снимки ПЭМ коллоидных частиц, полученных ИЛА в этиловом спирте: Cu (а); Pd (б); 50Pd50Cu (в).

На рис. 2 представлены типичные снимки ПЭМ коллоидных частиц, образовавшихся при ИЛА в этиловом спирте. Все образцы характеризуются сферической формой частиц, что характерно для частиц благородных металлов, получаемых ИЛА в жидкостях [9, 13, 14], а также частиц меди, формирующихся при ИЛА в этаноле [8, 12]. Размер частиц во всех случаях варьируется в пределах 5–100 нм.

Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Текстурные характеристики углеродных носителей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Типичные изотермы адсорбции азота и распределения пор по размерам для исходного и модифицированного азотом носителя представлены на рис. 3. Для всех образцов низкотемпературная адсорбция азота описывается изотермой I типа согласно классификации IUPAC [15], характерной для микропористых материалов, имеющих в основном узкие микропоры (шириной <1 нм), что подтверждается распределениями пор по размерам (рис. 3б). Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, для исходного носителя составляет 860 м²/г, в то время как для модифицированных носителей C-N – 820 м²/г.

Углеродные носители и катализаторы, приготовленные на их основе, имеют аналогичные

текстурные характеристики. Это связано с тем, что размер металлических частиц, образующихся при использовании метода ИЛА, заметно превышает размер микропор углеродных носителей. В связи с этим наносимые из суспензии частицы оседают на внешней поверхности частиц углеродного материала.

Рентгенофазовый анализ образцов

На рис. 4 представлены типичные рентгенограммы монометаллических и биметаллических образцов, полученных ИЛА с последующим нанесением на углеродный носитель. Модифицирование углеродного носителя азотом не оказывает влияния на фазовый состав формирующихся при ИЛА металлических частиц. Характеристики образцов по данным РФА представлены в табл. 1.

Для монометаллических палладиевых образцов установлено образование гидридов палладия PdH_x: преимущественно (~90% палладия) PdH_{0.43} (пространственная группа *Fm-3m* (225), PDF 68-0101) с небольшой (~10% палладия) примесью PdH_{0.64} (пространственная группа *Fm-3m* (225), PDF 84-0300). Появление гидридов палладия при лазерной абляции палладия в этаноле связано с выделением водорода в результате термохимических реакций в этаноле на границе раздела абляционного плазменного факела и жидкости в условиях высоких температур расширяющегося плазменного факела.

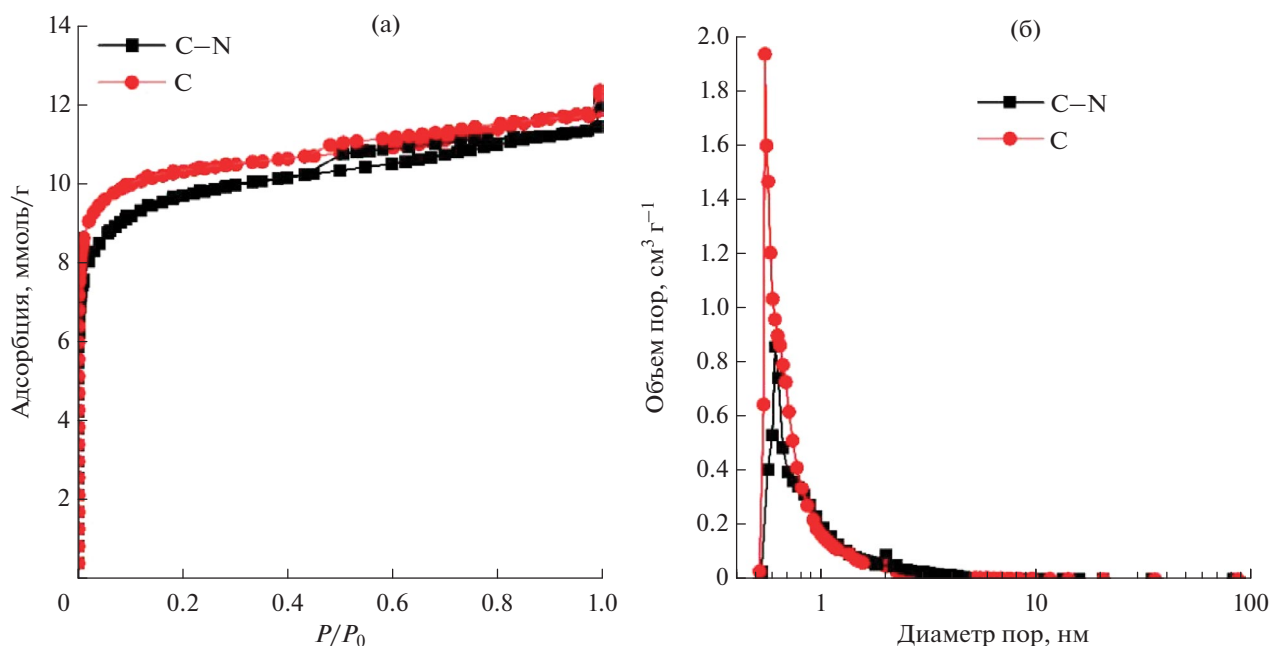


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) для исходного и модифицированного азотом носителя.

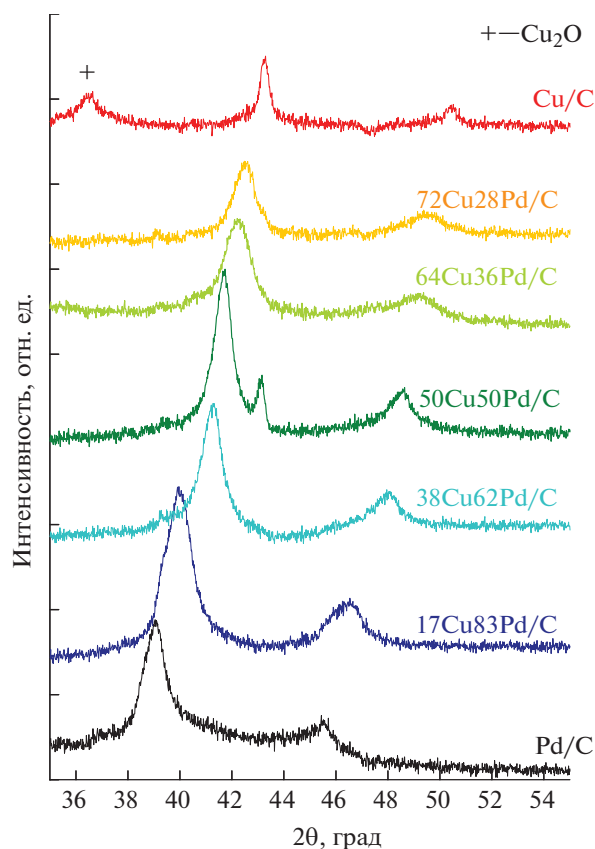


Рис. 4. Типичные рентгенограммы нанесенных образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$.

ла ($>3000\text{ K}$) [16]. При этом палладий может действовать как катализатор этих реакций.

Для монометаллических медных образцов наблюдается образование металлической меди ($\sim 70\%$, пространственная группа $Fm-3m$ (225), PDF 02-1687) с примесью Cu_2O ($\sim 30\%$, пространственная группа $Fm-3m$ (224), PDF 01-1701). Фор-

мирование как наночастиц (НЧ) Cu с субмонослоем оксида меди(I), так и отдельных НЧ Cu_2O характерно при абляции меди в неабсолютном этаноле, содержащем некоторое количество растворенных воды и кислорода [8]. Подробно процессы формирования фазового состава и морфологии частиц при абляции меди в различных жидкостях были описаны нами ранее [8, 12].

В биметаллических образцах происходит преимущественное образование фазы α – твердых растворов $\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x$ с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (пространственная группа $Fm-3m$ (225)). Присутствие фаз интерметаллидов CuPd (β -фаза, структурный тип CsCl, пространственная группа $Fm-3m$ (221)) и Cu_3Pd (γ -фаза, структурный тип Cu_3Au , пространственная группа $Fm-3m$ (221)) в биметаллических образцах подтверждено не было, что обусловлено неравновесными условиями получения металлических частиц, способствующих формированию метастабильной при обычных условиях α -фазы. В образце $83\text{Pd}17\text{Cu}/\text{C}$, наряду с α -фазой, также имеется некоторое количество фазы гидроксида меди и палладия $\text{Cu}_{0.202}\text{Pd}_{0.798}\text{H}_{0.34}$ (пространственная группа $Fm-3m$ (225), PDF 24-7174).

Таким образом, методом ИЛА были приготовлены образцы нанесенных катализаторов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ и $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$, отличающиеся составом металлических частиц в них.

Результаты каталитических исследований образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$

Результаты исследования каталитических свойств для $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ образцов в восстановлении ГМФ показали, что в ряду $x = 0, 28,$

Таблица 1. Данные РФА нанесенных на углеродные носители (C, C-N) частиц $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$, полученных ИЛА

Образец	Фазовый состав	Относительное содержание	Пространственная группа	a , Å
Pd/носитель	$\text{PdH}_{0.43}$	90%	$Fm-3m$ (225)	3.99
	$\text{PdH}_{0.64}$	10%	$Fm-3m$ (225)	4.04
83Pd17Cu/носитель	α -фаза	80%	$Fm-3m$ (225)	3.90
	$\text{Cu}_{0.202}\text{Pd}_{0.798}\text{H}_{0.34}$	20%	$Fm-3m$ (225)	3.95
62Pd38Cu/носитель	α -фаза	100%	$Fm-3m$ (225)	3.79
50Pd50Cu/носитель	α -фаза	87%	$Fm-3m$ (225)	3.75
	α -фаза/Cu	13%	$Fm-3m$ (225)	3.63
36Pd64Cu/носитель	α -фаза	100%	$Fm-3m$ (225)	3.71
28Pd72Cu/носитель	α -фаза	100%	$Fm-3m$ (225)	3.68
Cu/носитель	Cu	70%	$Fm-3m$ (225)	3.62
	Cu_2O	30%	$Fm-3m$ (224)	4.27

36, 50, 62, 83, 100 с увеличением содержания Pd активность катализаторов возрастает (рис. 5). В присутствии образца Cu/C конверсия ГМФ за 4 ч реакции невысокая (<1%, данные на рисунке не приведены), единственным продуктом был МФ. Активность Pd/C на порядок выше – конверсия ГМФ составляет 70%, однако при этом наблюдается образование целого ряда продуктов: ДМФ ($S = 35\%$), ДГМФ ($S = 20\%$), ДГМТГФ ($S = 11\%$), а также примесей МФС, МФ и ДМТГФ ($S < 5\%$), и относительно низкий баланс по углероду – 74%, что можно объяснить образованием неидентифицируемых продуктов глубокого гидрирования.

В присутствии сплавных катализаторов с низким (≤ 38 мас. %) содержанием Cu конверсия ГМФ относительно невысокая, но существенно увеличиваются селективность гидрирования ГМФ по ряду производных и баланс по углероду (до 98–100%) по сравнению с Pd/C-образцом. В случае катализатора 83Pd17Cu/C основным продуктом является ДГМФ ($S \approx 70\%$), селективность по ДМФ не превышает 17%. Для образца 62Pd38Cu/C также наблюдается преимущественное образование ДГМФ с селективностью $\sim 58\%$ и ДМФ с селективностью 24%. Селективность по остальным продуктам – МФ, МФС, ДГМТГФ – в обоих случаях составляет менее 8%.

С увеличением содержания Cu в катализаторе до 50 мас. % и выше, наряду с дальнейшим снижением конверсии, изменяется состав продуктов. Так, в присутствии 50Pd50Cu/C основ-

ными продуктами являются ДГМФ ($S = 53\%$) и МФ ($S = 22\%$); селективностью по остальным продуктам $\leq 10\%$. В случае образца 36Pd64Cu/C основной продукт реакции – ДМТГФ ($S > 64\%$) с примесью МФ ($S = 13\%$), при этом наблюдается полное отсутствие ДГМФ. Селективность по остальным продуктам составляет $\leq 10\%$. В свою очередь, в присутствии катализатора 28Pd72Cu/C снова образуются различные продукты: селективность по МФ составляет 42%, по МФС – 29%, по ДМФ – 19%, по ДГМФ – 10%. Однако баланс по углероду при этом выше 98%, что, учитывая состав продуктов, говорит о менее глубоком гидрировании по сравнению с катализаторами с высоким содержанием палладия.

В целом, полученные для серии образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ результаты показали, что изменение состава сплавных частиц $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ в катализаторе позволяет целенаправленно регулировать селективность гидрирования ГМФ. Анализ состава продуктов с учетом материального баланса по углероду свидетельствует, что на катализаторе Pd/C основным направлением превращения ГМФ является гидрирование по альдегидной группе с образованием ДГМФ, который ввиду высокой гидрирующей способности палладия в результате дальнейшего гидрирования по гидроксильным группам превращается в ДМФ и параллельно в результате гидрирования фуранового кольца – в ДГМТГФ и другие продукты глубокого гидрирования. Добавка к Pd/C меди в количестве до 38 мас. % в биметаллической композиции в расчете на общее

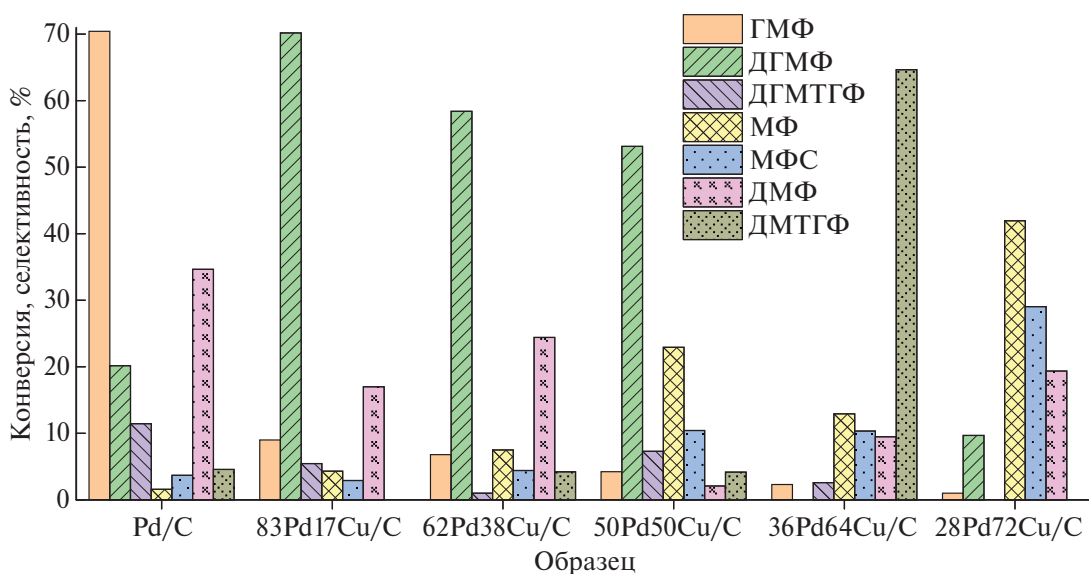


Рис. 5. Каталитические характеристики образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$. Условия: 160°C , 15 атм H_2 , 4 ч реакции.

содержание двух металлов при сохранении основного маршрута превращения ГМФ через гидрирование по альдегидной группе способствует росту селективности по продуктам мягкого восстановления — ДГМФ и ДМФ. С другой стороны, на катализаторе Cu/C основным направлением превращения ГМФ является гидрирование по гидроксильной группе с образованием МФ; при этом реакция идет очень медленно. Добавка к Cu/C палладия в количестве до 36 мас. % в биметаллической композиции при сохранении основного маршрута превращения ГМФ через гидрирование по гидроксильной группе способствует повышению активности и глубины превращения субстрата, при этом в случае образца 36Pd64Cu/C наблюдаются продукты глубокого восстановления субстрата с участием фуранового кольца — ДМТГФ. Для катализатора 50Pd50Cu/C характерно равновероятное протекание процессов гидрирования по обоим маршрутам.

В то же время, полученные результаты показывают, что добавка меди существенно снижает каталитическую активность $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$. С целью дальнейшего регулирования каталитических свойств $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ -образцов было изучено влияние модифицирования углеродного носителя азотом.

Результаты каталитических исследований образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$

На рис. 6 представлены результаты исследования каталитических свойств образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ с $x = 100, 83, 62, 0$. Использование в качестве носителя C-N-материалов способствует росту активности $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ катализаторов, а также изменению селективности по основным продуктам, связанному с увеличением глубины превращения ГМФ. Для образца Pd/C-N наблюдается повышение конверсии ГМФ на 12% (до 82%) по сравнению

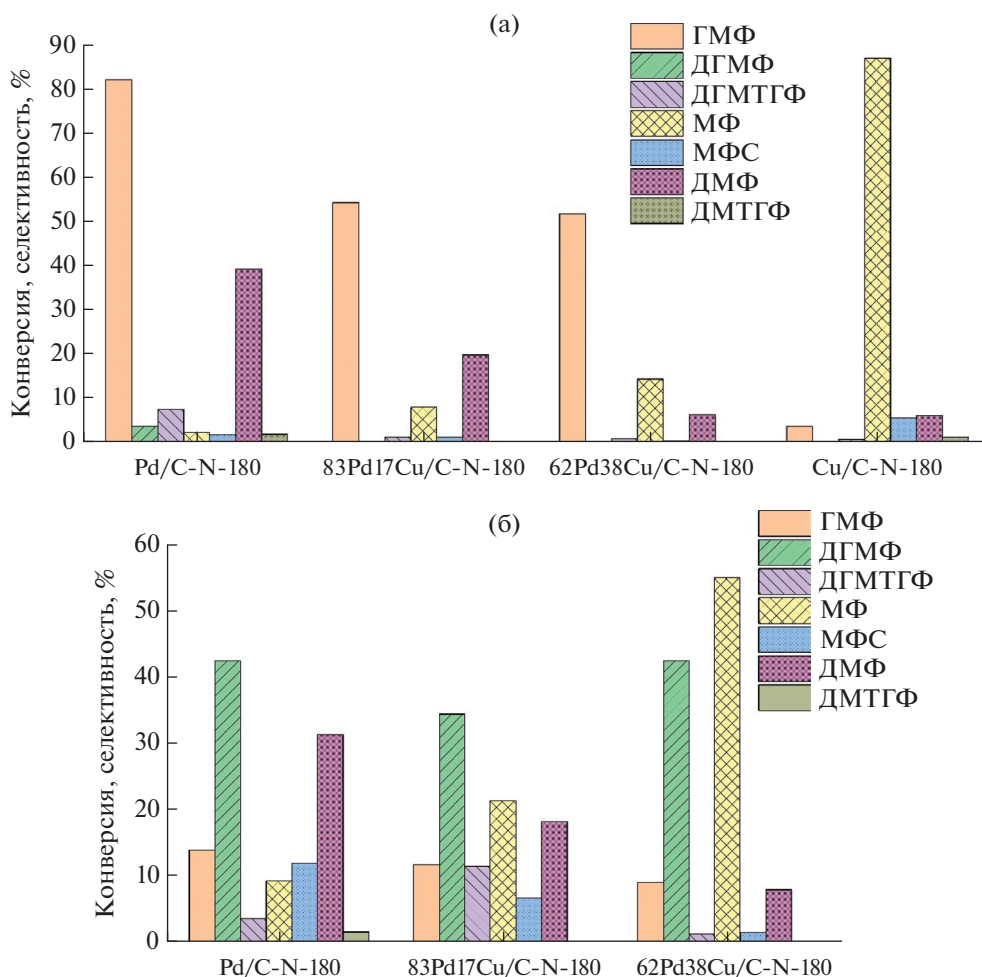


Рис. 6. Каталитические характеристики образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$, полученные при проведении реакции в течение 4 (а) и 1 ч (б). Условия: 160°C, 15 атм H_2 .

с Pd/C, при этом в качестве основного продукта образуется ДМФ с селективностью 39%, а также примеси ДГМТГФ ($S = 7\%$), ДГМФ ($S = 3\%$), МФС ($S = 2\%$), МФ ($S = 2\%$) и МТГФ ($S = 2\%$). Баланс по углероду составляет всего $\sim 56\%$, что свидетельствует о большом вкладе процессов глубокого восстановления на катализаторе Pd/C-N. В присутствии образца Cu/C-N конверсия ГМФ за 4 ч реакции увеличивается до 3.5%, при этом в продуктах при 100%-ном балансе по углероду наряду с МФ присутствуют примеси ($S = 1-6\%$) продуктов более глубокого восстановления ГМФ – МФС, ДМФ и ДМТГФ.

В случае биметаллических катализаторов 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N использование модифицированного носителя позволяет существенно повысить конверсию ГМФ за 4 ч реакции – до 52–54%; основными продуктами являются МФ и ДМФ, селективности образования которых варьируются в пределах 6–20% в зависимости от количества меди в биметаллической композиции. Однако при этом наблюдается заметное снижение материального баланса по углероду до 20–30%, что свидетельствует о протекании побочных реакций глубокого восстановления.

Для выявления возможности снижения вклада этих процессов время реакции в присутствии образцов Pd/C-N, 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N было уменьшено с 4 до 1 ч (рис. 6б). Согласно полученным результатам, конверсия ГМФ в этом случае составляет $\sim 14\%$ для Pd/C-N, $\sim 12\%$ для 83Pd17Cu/C-N и 9% для 62Pd38Cu/C-N, при этом баланс по углероду для всех образцов выше 95%. В присутствии катализатора Pd/C-N при конверсии ГМФ 14% основными продуктами являются ДГМФ ($S = 42.5\%$), и ДМФ ($S = 31\%$); также в реакционной смеси присутствуют в небольших количествах МФ, МФС и ДГМТГФ. В целом, это согласуется с маршрутом протекания гидрирования ГМФ на палладиевых катализаторах преимущественного по альдегидной группе. В то же время анализ состава продуктов для 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N свидетельствует, что для биметаллических образцов на модифицированном носителе наблюдается изменение основных маршрутов превращения ГМФ даже для композиций с низким содержанием меди по сравнению с аналогичными образцами на немодифицированном носителе. Так, в присутствии 83Pd17Cu/C-N при конверсии ГМФ 12% наблюдается снижение селективности по ДГМФ до 34% и повышение селективности по

параллельно образующемуся МФ до 21%; также присутствуют продукты их дальнейших превращений – ДГМТГФ, МФС и ДМФ. В случае образца 62Pd38Cu/C-N при конверсии ГМФ 9% гидрирование протекает с селективностью по МФ 55% и по ДГМФ 42%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что модифицирование углеродного носителя азотом позволяет дополнительно регулировать каталитические свойства материалов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ в каскадных реакциях восстановления ГМФ водородом. Наблюдаемый эффект был связан со взаимодействием азотных центров углеродного носителя с металлическими частицами [17, 18]. Подробное изучение влияния азотных центров в модифицированном углеродном носителе на каталитические свойства материалов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ в гидрировании ГМФ будет являться предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием коллоидов, полученных ИЛА в этиловом спирте, приготовлены модельные моно- и биметаллические образцы $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ и $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ с различным соотношением Pd : Cu. С применением методов УФ–видимой спектроскопии и РФА для биметаллических образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ установлено преимущественное образование фазы α – твердых растворов с ЦЦК-структурой.

Результаты каталитических исследований серии образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ показали, что изменение состава сплавных частиц $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ в катализаторе позволяет целенаправленно контролировать основные направления протекания реакций, и, следовательно, селективность гидрирования ГМФ по определенным продуктам. Использование модифицированного азотом углеродного материала дает дополнительную возможность для регулирования активности и селективности материалов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00173, <https://rscf.ru/project/23-23-00173/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В.* Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья // *Успехи химии* 2021. Т. 90. № 6. С. 750. <https://doi.org/10.1070/RCR5018>
2. *Gao Y., Ge L., Xu H., Davey K., Zheng Y., Qiao S.* Electrocatalytic Refinery of Biomass-Based 5-Hydroxymethylfurfural to Fine Chemicals // *ACS Catal.* 2023. V. 13. № 17. P. 11204. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02272>
3. *Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Харламова Т.С.* Окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа на нанесенных палладиевых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 4. С. 437.
4. *Jiang H.L., Xu Q.* Recent Progress in Synergistic Catalysis over Heterometallic Nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 13705.
5. *Suboch A.N., Podyacheva O.Y.* Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production // *Energies.* 2021. V. 14. № 5. P. 1501.
6. *Al-Mufachi N.A., Nayeibossadri S., Speight J.D., Bujalski W., Steinberger-Wilckens R., Book D.* Effects of Thin Film Pd Deposition on the Hydrogen Permeability of Pd60Cu40 wt% Alloy Membranes // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.015>
7. *Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* Фазовая диаграмма системы медь-палладий // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 6. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
8. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A.* Chemical and Morphological Evolution of Copper Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 35. P. 21731. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03958>
9. *Timofeev K.L., Kharlamova T.S., Ezhov D.M., Salaev M.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V.* Hydroxymethylfurfural Oxidation over Unsupported Pd-Au Alloy Catalysts Prepared by Pulsed Laser Ablation: Synergistic and Compositional Effects // *Appl. Catal. A: Gen.* 2023. V. 656. P. 119121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119121>
10. *Xia J., Fu Y., He G., Sun X., Wang X.* Cost-effective Nitrogen-doped Carbon Black Supported PdCu Alloy Nanocatalyst for Green Suzuki-Miyaura Reactions under Mild Conditions // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 209. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.066>
11. *Yao C., Wang M., Jiang W., Chen Y.* Study on a Novel N-doped Mesoporous Carbon for the Efficient Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution // *Environ. Eng. Res.* 2021. V. 26. № 5. P. 200339. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.339>
12. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Reutova O.A., Svetlichnyi V.A.* Water-Ethanol Cu_x Nanoparticle Colloids Prepared by Laser Ablation: Colloid Stability and Catalytic Properties in Nitrophenol Hydrogenation // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 613. P. 126115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126115>
13. *Zhang J., Clavierie J., Chaker M., Ma D.* Colloidal Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and Their Applications // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18. P. 986. <https://doi.org/10.1002/cphc.201601220>
14. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W.* Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: a Review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>
15. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.* Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
16. *Semaltianos N.G., Petkov P., Scholz S., Guetaz L.* Palladium or Palladium Hydride Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of A Bulk Palladium Target in Liquids // *J. Colloid Interf. Sci.* 2013. V. 402. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.062>
17. *Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И., Герасимов Е.Ю., Просвиринов И.П., Чесалов Ю.А., Чичкань А.С., Подъячева О.Ю.* Pt/N-графен в разложении муравьиной кислоты // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
18. *Suboch A.N., Podyacheva O.Y.* Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production // *Energies.* 2021. V. 14. № 5. P. 1501. <https://doi.org/10.3390/en14051501>

Bimetallic PdCu/C and PdCu/C-N Alloy Catalysts for 5-Hydroxymethylfurfural Hydration

K. L. Timofeev¹, D. P. Morilov¹, D. A. Goncharova¹, V. A. Svetlichnyi¹, O. V. Vodyankina^{1, *},
T. S. Kharlamova^{1, **}

¹National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: vodyankina_o@mail.ru

**e-mail: kharlamova83@gmail.com

The catalytic properties of monometallic and bimetallic $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ particles obtained by pulsed laser ablation (PLA) in ethanol followed by their deposition on a carbon support were studied in cascade reactions of 5-hydroxymethylfurfural reduction. The composition and morphology of the PLA-prepared $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ particles were studied by UV–visible spectroscopy and transmission electron microscopy. The supported $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ and $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ catalysts prepared on their basis were additionally studied by X-ray phase analysis and low-temperature nitrogen adsorption. In this work, the effect of the composition of bimetallic alloy particles and their interaction with N-centers of the modified carbon support on the catalytic properties of the supported PdCu/C and PdCu/C-N catalysts was studied.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural reduction, pulsed laser ablation, bimetallic $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ catalysts, carbon supports

УДК 544.43

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕТИЛПЕНТАНОВ ИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ АЛКИЛИРОВАНИИ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ

© 2024 г. Е. А. Кацман^а, *^аМИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 29.08.2024 г.

После доработки 23.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Изучена последовательность образования изомеров триметилпентана (ТМП) при жидкофазном взаимодействии бутилтрифлатов и бутенов с изобутаном. В составе продуктов алкилирования доля изомеров триметилпентана при гомогенном взаимодействии в изобутане лежит в ряду $2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 > > 2,2,3$, а в двухфазной системе изобутан–трифликовая кислота — $2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 > > 2,2,3$. При увеличении времени реакции изомерный состав приближается к составу обычного товарного продукта главным образом за счет изомеризации 2,3,4- и 2,3,3-изомеров в 2,2,4-изомер. Обсуждены особенности возможных механизмов образования первичных продуктов реакции. Ими являются в случае бутенов 2,2,4- и 2,2,3-ТМП, а в случае бутилтрифлатов — 2,3,4- и 2,3,3-ТМП.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, бутены, трифликовая кислота, триметилпентаны, изомерный состав, первичные продукты, топологический анализ, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881124040098, EDN: RHLKDQ

ВВЕДЕНИЕ

Жидкофазное алкилирование изобутана олефинами является одним из важнейших крупнотоннажных процессов получения высокооктановых компонентов бензинов [1]. С текущим положением в этой области можно ознакомиться в [2]. Кинетике, механизму и технологии процесса посвящено много работ прошлого века [3]. Тем не менее, важные детали этой сложной реакции остаются до сих пор неясными. Так еще Л. Олбрайт (L. Albright) [3] отметил, что образование существенного количества триметилпентанов с RON более 100 в “двухстадийном гомогенном” алкилировании изобутана бутенами в присутствии башенной серной кислоты многообещающее, но не имеет научного объяснения. Положение с тех пор не изменилось. “Двухстадийным” Олбрайт называл процесс, в котором на первой стадии синтезируют бутилсульфаты

в органической среде, а затем на второй стадии каталитически разлагают их в с использованием башенной серной кислоты с образованием продуктов — алкилата. “Гомогенно-каталитическим” процесс называют традиционно, хотя имеются две жидкие фазы.

В настоящее время в представлениях о механизме рассматриваемой реакции господствует общеизвестный цепной механизм Л. Шмерлинга (L. Schmerling) [4]. Он включает две стадии продолжения цепи: А) присоединение молекулы изобутена (пример) к трет-бутилкатиону с образованием изооктилкатиона C_8^+ , Б) перенос гидрид-иона от молекулы изобутана к этому катиону с появлением молекулы изопарафина C_8 и регенерацией трет-бутилкатиона. Зарождение цепи относят к стадии В): присоединение протона к молекуле изобутена с выделением трет-бутилкатиона. Обрыв цепи может происходить многими способами, например, снижением кислотности, сопровождающимся депротонированием трет-бутилкатиона до изобутена.

Этот механизм объясняет образование 2,2,4-изооктана при алкилировании изобутана

Сокращения и обозначения: ТМП — триметилпентан(ы), TfOH — трифликовая кислота, Tf — трифлат, TfOR — бутилтрифлаты, RON — октановое число по исследовательскому методу; TEAT — триэтиламмоний трифлат; ASO — кислото-растворимое масло.

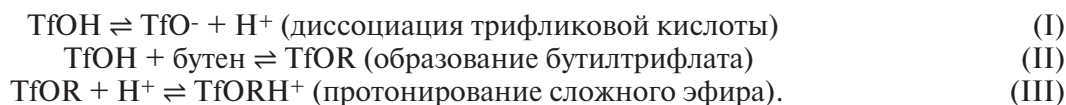
изобутенем. Если применяют другие бутены, преимущественное выделение 2,2,4-изооктана требует включения дополнительных стадий. Во-первых, это общеизвестная кислотнокатализируемая изомеризация линейных бутенов в изобутен. Во-вторых, это перенос молекулы водорода от молекулы изобутана к молекуле бутена. В результате в реакцию вступает изобутен, а не исходный олефин. Такой процесс традиционно называют самоалкилированием. Оно приводит к появлению побочного продукта бутана и перерасходу изобутана. В-третьих, можно предполагать изомеризацию первичных продуктов реакции в 2,2,4-изооктан. Ниже +40°C 2,2,4-изооктан является наиболее выгодным по свободной энергии изомером среди изооктанов. Реакция изомеризации может рассматриваться как негативно влияющая на качество алкилата, поскольку RON других триметилпентанов (ТМП) выше 100.

Механизм Л. Шмерлинга обеспечивает качественное понимание некоторых особенностей протекания реакции алкилирования изобутана бутенами в присутствии многих суперкислот: башенной серной, сухой фтористоводородной, сухой хлористоводородной, фторсульфоновой

и перфторалкилсульфоновых кислот. Это касается и суперкислотных катализаторов иной природы, например, ионных жидкостей и гетерогенных катализаторов. При этом 1- и 2-бутены дают практически идентичные продукты, поскольку образуют с протоном вторичный карбениевый катион. Построение адекватной кинетической модели реакции жидкофазного гомогенно-каталитического алкилирования изобутана вторбутенами (катализатор — трифликовая кислота) императивно потребовало включения в ее механизм кислотно-каталитической реакции вторбутен трифлата с изобутаном [5]. В этой модели фигурирует сумма изооктанов (такой прием в литературе называется лампингом). Управление качеством алкилата требует введения в модель всех 4-х индивидуальных изомеров.

Механизм Л. Шмерлинга не объясняет почти полное отсутствие 2,2,3-ТМП, который, согласно этому механизму, должен быть среди первичных продуктов, а также значительное, особенно в “двухстадийном алкилировании”, образование 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП [3, 4].

Рассмотрим обратимые реакции, протекающие в этой среде.



Здесь TfORH^+ — протонированная по атому кислорода молекула TfOR .

Суперкислотная среда подразумевает низкое содержание донорных соединений, прежде всего воды. В такой среде кислотная диссоциация (I) смещена влево [6]. Образование сложного эфира (II) при избытке бутена идет быстро и практически полностью [7]. Это является теоретической основой для предварительного синтеза эфира — первой стадии “двухстадийного алкилирования”. В суперкислотной среде он будет подвергаться обратимому протонированию по паре электронов атома кислорода как наиболее основному (электронодонорному) объекту в реакционной системе. Этому же способствует очень высокая, около 10^{14} , кислотность TfOH .

По поводу реакции (III) следует отметить, что TfORH^+ есть не что иное, как допускаемая идеями В.Б. Казанского [8] форма существова-

ния карбениевого катиона в среде суперкислоты. Вероятно, равновесие реакции (III) смещено влево. Молекулу кислоты можно рассматривать в качестве сольватирующего агента для карбениевого катиона. Иными словами, TfORH^+ — это изомерная форма $\text{TfOH} \cdot \text{R}^+$. Можно предположить, что взаимодействие такого реагента с изобутаном протекает иначе, чем с олефином, то есть не по механизму Л. Шмерлинга и, возможно, не по цепному механизму.

Ранее опубликовано обоснованное мнение [5, 7], что втор-бутилтрифлат способен реагировать с изобутаном (IB) с образованием ТМП по суммарному уравнению



Вследствие высокой скорости и обратимости реакции (II) сложно различить участие в алкилировании олефина и бутилтрифлата. Экспери-

ментальные данные по образованию индивидуальных изомеров изооктана могут предоставить такую возможность.

Целью настоящей работы является экспериментальное обоснование прямого участия бутилтрифлата в алкилировании изобутана бутенами-2 путем изучения изомерного состава триметилпентанов, получающихся при различных условиях проведения реакции, а также обсуждение топологии и механизма их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения экспериментов, устройство реактора, реактивы, оборудование и методики анализа продуктов реакции описаны в [5]. Для идентификации и калибровки использовали стандартные образцы изомеров ТМП производ-

ства фирмы “Merk”. Реакцию алкилирования проводили двумя способами.

Способ 1. Синтез втор-бутилтрифлата осуществляли медленным добавлением недостатка трифликовой кислоты к охлаждаемым сухим льдом 2-бутенам при сильном перемешивании и охлаждении. Мольное соотношение кислоты к бутенам: 0.85 и 0.9:1; температура: -35 и -20°C . Затем, не прекращая охлаждения и перемешивания, добавляли изобутан. Мольное соотношение изобутана к исходным бутенам составляло $5 \div 50 : 1$. Далее температуру в реакторе быстро поднимали до заданного значения и запускали секундомер. Отбор проб выполняли в заданные моменты времени в пробники с заранее введенным раствором бикарбоната натрия для остановки реакции. По данным [5] реакция протекает в кинетическом режиме. В ходе нее благодаря образованию трифликовой кислоты по реак-

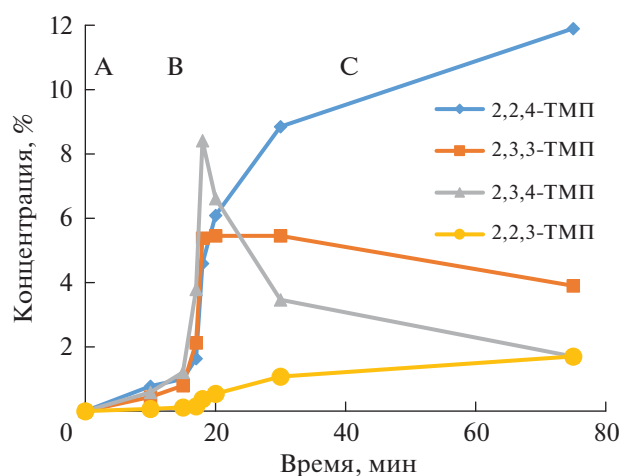


Рис. 1. Зависимость концентрации изомеров ТМП от времени реакции. $IB : Bu = 5.5$; $TfOH : Bu = 0.85$; $T = -35^{\circ}\text{C}$.

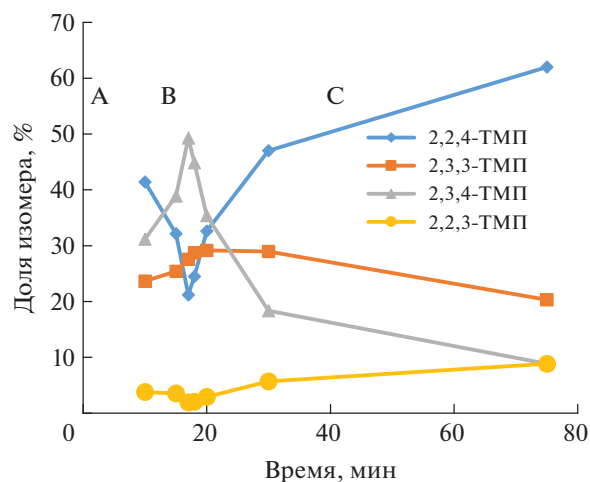


Рис. 2. Зависимость доли изомеров ТМП от времени реакции. $IB : Bu = 5.5$; $TfOH : Bu = 0.85$; $T = -35^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Зависимость состава ТМП от условий проведения реакции алкилирования изобутана бутенами-2 в присутствии трифликовой кислоты с добавкой воды

№	IB/Bu	TfOH/Bu	TfOH/IB	$T, ^{\circ}\text{C}$	C_{H_2O} , м. д.	$-H_o^*$	τ , мин	Состав ТМП, %			
								2,2,4	2,3,3	2,3,4	2,2,3
1	11	10	0.91	-20	0.10	12.9	2	60	17	22	1
2	11	10	0.91	-20	0.16	12.3	2	52	22	24	2
3	110	10	0.091	-20	0.17	12.2	1	45	25	23	7
4	11	1.5	0.14	-15	0.23	11.8	5	40	29	20	11
5	11	1.5	0.14	-15	0.26	11.7	5	39	29	20	12
6	11	1.5	0.14	-15	0.30	11.3	5	39	31	20	10
7	11	2	0.18	-15	0.31	11.2	5	39	32	21	8
8	11	5	0.45	-15	0.36	10.8	5	43	31	23	3

*Кислотность по Гаммету.

Таблица 2. Зависимость состава ТМП от условий проведения реакции алкилирования изобутана бутенами-2 в присутствии трифликовой кислоты с добавкой ASO или TEAT

№	IB/Bu	TfOH/Bu	TfOH/IB	T, °C	C _{доб} , м. д.	–H _o	τ, мин	Состав ТМП, %			
								2,2,4	2,3,3	2,3,4	2,2,3
ASO											
1	22	5	0.23	–30	0.136	11.1	60	27	47	24	2
2	22	20	0.91	–30	0.137	11.1	60	33	40	25	2
3	22	20	0.91	–20	0.137	11.1	60	36	38	23	3
4	55	20	0.36	–30	0.162	10.3	60	37	37	21	5
5	22	5	0.23	–20	0.162	10.3	60	35	40	19	6
6	22	20	0.91	–30	0.162	10.3	60	34	40	23	3
TEAT											
7	11	10	0.91	–20	0.198	10.8	30	31	43	24	2

ции (IV) в системе появляется кислотная фаза. Результаты проиллюстрированы рис. 1 и 2.

Способ 2. В реактор при заданной температуре и перемешивании последовательно загружали изобутан, бутены и заранее подготовленный раствор регулятора кислотности в трифликовой кислоте. Соотношение изооктана к бутенам составляло 11÷110 : 1, кислоты к бутенам – 1.5÷20 : 1; температура: –30, –20 и –15°C. В качестве регулятора кислотности применяли воду, триэтиламмоний трифлат (TEAT) и кислоторастворимое масло (ASO) [9]. В ходе реакции в заданные моменты времени отбирали пробы органической фазы для анализа. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

В реакционных смесях не обнаружен изобутилен и *n*-бутан. При добавлении изобутена в систему он вступает в реакцию моментально. При добавлении в систему *n*-бутана его содержание остается неизменным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По способу 1 реакция начинается в однофазной системе. По мере ее протекания полностью расходуются бутены, которые связывают по реакции (II) свободную TfOH. Затем в системе появляется вторая (кислотная) фаза. Это приводит к существенному ускорению реакции. Из рис. 1 видно, что в ходе реакции отчетливо наблюдаются три периода.

В периоде А реакция идет в жидкой однофазной системе с небольшим ускорением во времени. Это происходит за счет постепенного увеличения равновесной концентрации кислоты по реакции (II). Наблюдается расход бутенов, которые полностью превращаются в целевые ТМП с селективностью до 70% и побочное ASO (кислоторастворимое мас-

ло) [10]. Существенной изомеризации ТМП по данным ГЖХ и ЯМР не обнаружено. Вероятно, экспозиция для этого недостаточна. Скорость образования и концентрации изомеров лежат в ряду 2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 >> 2,2,3.

В начале периода В органическая фаза пере-сыщается получающейся по реакции (IV) TfOH. Появляется и растет в объеме кислотная фаза, поэтому реакция существенно ускоряется. За период В полностью расходуются TfOR, заканчивается алкилирование, и с высокой селективностью образуется основное количество ТМП. Скорость образования и концентрации изомеров лежат в ряду 2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 >> 2,2,3.

В периоде С наблюдается относительно медленное изменение концентраций изомеров ТМП, обусловленное протеканием реакций изомеризации. Продукты кислотно-каталитического крекинга при этом отсутствуют. Изомеризация протекает высокоселективно. В конечном состоянии системы должно установиться равновесие, время достижения которого существенно превышает длительность эксперимента. Видно, что доля 2,2,4-ТМП и 2,2,3-ТМП монотонно растет, доля 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП – монотонно падает. При этом 2,2,3-ТМП остается минорным продуктом, его доля составляет 9% от суммы ТМП на 75-той минуте реакции.

По способу 2 алкилирование проводили в двухфазной системе с практически постоянным соотношением фаз и регуляторами (модераторами) кислотности в кислотной фазе. В отсутствие регуляторов кислотности реакция протекает слишком быстро для наблюдения. Известно, что скорость алкилирования прямо пропорциональна величине кислотности [5]. Кислотность регулировали в двух целях. Во-первых, для замедления целевой

реакции и изомеризации ТМП, чтобы получить достаточно подробные данные, причем, как выяснилось, таким способом можно практически остановить изомеризацию ТМП без остановки алкилирования. Во-вторых, для сравнения с сернокислотным алкилированием, которое протекает в области кислотности не выше 10^{10} . Отметим, что по нашим данным при кислотности около 10^8 (трифторуксусная кислота) ни алкилирование, ни изомеризация не происходят. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Полученные данные позволяют сделать заключение об основных направлениях образования индивидуальных ТМП из бутилтрифлатов. При реакции бутенов с изобутаном в среде изобутана в периоде А смесь ТМП содержат ~41% 2,2,4-ТМП, ~31% 2,3,4-ТМП, ~24% 2,3,3-ТМП и ~4% 2,2,3-ТМП. При реакции бутилтрифлатов с изобутаном в среде изобутана в присутствии кислотной фазы высокой кислотности (10^{13} – 10^{14}) формируемые в периоде В ТМП содержат ~49% 2,3,4-ТМП, ~28% 2,3,3-ТМП, ~21% 2,2,4-ТМП и ~2% 2,2,3-ТМП ГП. Другими словами, именно в представленном порядке по скорости накопления располагаются претенденты на первичные продукты: 2,3,4-ТМП, 2,3,3-ТМП, 2,2,4-ТМП. В гомогенной системе периода А порядок претендентов иной: 2,2,4-ТМП, 2,3,4-ТМП, 2,3,3-ТМП.

Рассмотрим результаты, полученные с использованием кислотной фазы с модераторами кислотности. Для корректного обсуждения этих данных отметим некоторые важные особенности примененных модераторов. ASO является олигомерным углеводородом с циклопентадиеновыми группами, за счет обратимого связывания которыми протонов он растворяется в суперкислотной среде [10]. Это хорошо изученный побочный продукт производства алкилата, который совместно с водой является основной причиной дезактивации кислотного катализатора за счет уменьшения его кислотности [8]. Вещество TEAT — это соль, которая при растворении в полярной фазе подвергается электролитической диссоциации с выделением трифлатаниона, способного обратимо связывать протоны. Вода является донорным веществом, понижающим кислотность за счет обратимого взаимодействия с протонами и молекулами кислот, что можно рассматривать как сольватацию. По представленным ниже данным установлено, что природа модератора кислотности заметной роли не играет.

В табл. 1 показаны изомерные составы ТМП при проведении реакции в двухфазной систе-

ме с водой в качестве модератора кислотности. Интервал кислотности охватывает два порядка. Бутены конвертируют полностью. Видно, что при различных условиях реакции ведущую роль в определении состава изомерного ТМП играет экспозиция, т.е. сочетание кислотности, соотношения кислотной и органической фаз, температуры и времени контакта. Имеется сходство с поведением состава ТМП в периоде С: наибольшее содержание 2,2,4-ТМП наблюдается при максимальной кислотности (табл. 1, строка 1). Отметим близкое сходство найденных нами составов ТМП с составами сернокислотного [11], фтористоводородного [12] и прочих упомянутых выше алкилатов. Это можно рассматривать как свидетельство в пользу близкой природы сравниваемых процессов, хотя кислотность серной кислоты существенно ниже, чем обводненной трифликовой кислоты (табл. 1, строка 8). Привлекают внимание существенные концентрации 2,2,3-ТМП в области средних значений кислотности (табл. 1, строки 3–7). Дело в том, что при любом кислотно-каталитическом алкилировании изобутана бутенами он получается в очень малых количествах. Создается обоснованное впечатление, что этот изомер образуется из 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП в интервале экспозиции, когда они еще не успели существенно подвергнуться изомеризации в 2,2,4-ТМП. Об этом же свидетельствует зависимость от времени концентрации 2,2,3-ТМП на рис. 1 и 2 в периоде С, где она достигает 9% от суммы ТМП. При увеличении кислотности его практически не остается (табл. 1, строка 1). Понятно, что он подвергается изомеризации в 2,2,4-ТМП. При этом 2,2,3-ТМП формально является ожидаемым первичным продуктом реакции по механизму Л. Шмерлинга. Мы вполне обоснованно полагаем, что оптимизация условий проведения реакции способна довести содержание 2,2,3-ТМП до 20% от суммы ТМП.

Рассмотрим данные опытов в присутствии модераторов ASO и TEAT (табл. 2). Они охватывают более низкие значения кислотности и более высокие времена контакта, чем для воды в качестве модератора, и не противоречат им по результатам. В этих условиях степень изомеризации 2,3,4-ТМП и 2,3,3-ТМП в менее ценный изомер 2,2,4-ТМП умеренная. Более того, как следует из данных строк 4–5 этой таблицы, уменьшение соотношения кислотной фазы к фазе изобутана ожидаемо приводит к повышению содержания 2,2,3-ТМП.

Полученные результаты согласуются с известными данными о том, что в условиях избытка серной кислоты к олефину ($\sim 5\div 15$), когда олефин в основном связан в эфир, в начале реакции преимущественно образуются 2,3,3- и 2,3,4-ТМР [3]. Затем состав ТМР меняется, и в нем в соответствии с термодинамикой накапливается 2,2,4-ТМР. Если сернокислотный эфир синтезировать предварительно, то доля 2,3,3- и 2,3,4-изомеров в ТМР еще более возрастает [3].

Сформулируем гипотезы о механизме образования наблюдаемых изомеров ТМР при кислотном-каталитическом алкилировании изобутана бутенами. Прежде всего, для эффективного отсеечения непродуктивных идей проведем топологический анализ исследуемого процесса без включения промежуточных стадий. Это тем более полезно ввиду простоты объектов.

Итак, в молекуле изобутана есть два типа связей С–Н и один тип связей С–С. Молекула бутена либо линейная, либо разветвленная. Среди продуктов соединения этих скелетов есть два изомера ТМР, а именно: 2,2,3- и 2,2,4-ТМР. Среди продуктов внедрения скелетов бутена в скелет изобутана тоже есть два изомера ТМР, а именно: 2,3,3- и 2,3,4-ТМР. В этой паре 2,3,3-ТМР является минорным. Из изложенного выше материала понятно, что причины его минорности заключаются в относительно высокой свободной энергии образования (термодинамика), а также относительно низкой скорости образования и большой скорости изомеризации в 2,2,4-ТМР (кинетика). В отличие от термодинамической составляющей на кинетическую можно повлиять путем изменения характеристик катализатора.

Перейдем к ключевому вопросу о происхождении первичных продуктов взаимодействия изобутана с бутилтрифлатом. По полученным данным ими являются 2,3,4- и 2,3,3-ТМР. Именно они составляют более 75% ТМР, образующихся при контакте бутилтрифлата с фазой трифликовой кислоты. Можно видеть, что они топологически соответствуют по структуре продуктам внедрения изобутилтрифлата и бутилтрифлата, соответственно, в С–С-связь молекулы изобутана. Оба эфира присутствуют в реакционной смеси, причем изобутилтрифлат, как энергетически более выгодный, может быть продуктом изомеризации как олефина, так и эфира [7]. Внедряющимся атомом углерода в молекулах эфиров является тот, с которым соединен трифлат. Вопрос о том, атакует ли молекулу изобутана карбениевый катион TfOH R^+ или трет-бутилкарбениевый ка-

тион подвергается атаке молекулой эфира, не получает однозначного ответа. Здесь требуется теоретический анализ с применением расчетных методов. Учитывая погрешность таких расчетов, более определенного ответа ожидать не следует. Однако, исходя из общепринятых сведений о механизмах органических реакций, можно предположить, что в процессе атаки на молекулу изобутана TfOH R^+ превращается в соответствующий карбен с выделением молекулы кислоты и протона. Для карбенов реакции внедрения в С–С-связь общеизвестны. Поэтому можно полагать этот вариант механизма возможным. Он не является цепным. Однако более предпочтителен классический цепной механизм реакции трет-бутилкатиона и бутилтрифлата с образованием промежуточного донорно-акцепторного комплекса, что обеспечивает требуемый для такого взаимодействия эффект сближения. Учет возможности участия карбенов в предлагаемом механизме концептуально сближает его с идеями, высказанными в [8] для механизмов гетерогенных реакций карбениевых ионов.

Отметим, что предложенный В.Б. Казанским механизм сернокислотного алкилирования изобутана бутенами также предусматривает прямое участие сложного эфира. Изобутан реагирует с сольватированным серной кислотой карбениевым катионом, изомерным протонированной форме эфира, т.е. карбониевому катиону. Предполагается, что реакция нецепная, образование эфира протекает медленно, первичным продуктом реакции является 2,2,4-ТМР, а другие изомеры появляются путем его изомеризации. К сожалению, это противоречит экспериментальным данным о быстром образовании эфира, а также термодинамическому ограничению на реакции изомеризации, согласно которому каждая из них в любой момент времени идет в сторону равновесного состава.

Возвратимся теперь к механизму Л. Шмерлинга. В периоде А (рис. 1 и 2) в изобутане расщеплены бутилтрифлат и бутены. За время этого периода бутены реагируют полностью. После их израсходования начинается период В. Первое место по скорости образования в периоде А занимает 2,2,4-ТМР. Как изложено выше, это результат присоединения изобутена к трет-бутилкатиону. Формирование 2,2,3-ТМР, значительно менее выгодного по термодинамике изомера, медленно образующегося и быстро изомеризующегося в 2,2,4-ТМР, все же имеет место. Его доля в ТМР составляет около 4%. Таким

образом, механизм Л. Шмерлинга подтверждается. Конечно, рассмотренная однофазная среда (раствор в изобутане) не является адекватной моделью двухфазной среды промышленных установок. Тем не менее, близость изомерного состава ТМП сернокислотного и прочих процессов к полученным нами составам говорит об общем механизме реакции. При этом в случае фтористоводородной, хлористоводородной или подобных им бескислородных кислот в роли эфиров выступают 2-замещенные алкилы [3].

Для сернокислотного процесса важную роль играет относительно низкая величина кислотности (около 10^{10}). С одной стороны, это обуславливает меньшую скорость реакций изомеризации ТМП и большее участие классического механизма Л. Шмерлинга, поскольку в системе выше доля свободных олефинов. С другой стороны, в традиционном процессе велико время контакта углеводородов с кислотой при разделении фаз. Это способствует протеканию побочных реакций.

Разнообразные составы алкилатов, образующихся на всех перечисленных в статье катализаторах, объясняются совместным участием олефинов и эфиров в формировании первичных продуктов и их последующей изомеризацией в направлении равновесного соотношения изомеров.

В свете полученных результатов становится понятным физико-химический смысл некоторых общеизвестных рекомендаций по повышению RON алкилата и одновременному сокращению расхода катализатора [3]. Они состоят в повторном применении использованного кислотного катализатора, кислотность которого понижена присутствием ASO и воды, а также уменьшении времени контакта. Это дает возможность снижать активность катализатора в изомеризации ТМП практически без потери активности в основной реакции, поскольку скорость последней многократно выше. Сохраняются ценные первичные продукты 2,3,4- и 2,3,3-ТМП, и даже, как показано в настоящей работе, можно увеличить выход 2,2,3-ТМП.

Если ставится производственная задача производить товарный продукт с высоким содержанием высокооктановых изомеров, требуется обеспечить преимущественное связывание бутенов в эфиры до их контакта с кислотной фазой и ограничение экспозиции образовавшихся ТМП кислотной фазой. Эти на первый взгляд противоречивые задачи являются выполнимыми в условиях промышленного производства. Например, в промышленном

реакторе решают задачу ограничения скорости выделения реакционного тепла распределенной по ячейкам реактора подачей бутенов [11]. Подобным образом можно подходить и к оптимизации условий реакции синтеза ТМП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное изучение последовательности образования изомеров ТМП при жидкофазном кислотном-каталитическом взаимодействии бутилтрифлатов с изобутаном в присутствии фазы трифликовой кислоты показало, что 2,3,4- и 2,3,3-ТМП являются первичными продуктами реакции. При увеличении времени контакта изомерный состав ТМП приближается к составу обычного товарного продукта в основном за счет изомеризации 2,3,4- и 2,3,3- изомеров в 2,2,4-ТМП. В отсутствие фазы кислоты или при ее низкой кислотности превалирует 2,2,4-ТМП. Рассмотрена топология формирования изомеров ТМП из бутенов и из бутилтрифлатов. Предложен механизм синтеза ТМП из бутилтрифлатов в присутствии кислотной фазы. Подтвержден механизм Л. Шмерлинга кислотного-каталитического образования ТМП из изобутана и бутенов. Обсуждены возможности управления составом получаемой смеси ТМП, включая 2,2,3-изомер. Для 2,2,3-, 2,3,4- и 2,3,3-изомеров ТМП величина RON составляет 110, 103 и 106 соответственно [13].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Российского технологического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

БЛАГОДАРНОСТИ

С признательностью отмечаю, что О.Н. Темкин проявил интерес к этой работе, и его советы оказали благотворное влияние на формирование настоящей статьи. Приношу глубокую благодарность вед. научн. сотр. В.Я. Данюшевскому за детальную и конструктивную критику, ст. научн. сотр. Л.В. Овсянниковой и научн. сотр. Э.А. Жлобич за отличное исполнение сложного эксперимента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xin Z., Jiang H., Zhang Z., Chen Y., Wang J. Kinetic Model of Olefins/Isobutane Alkylation Using Sulfuric Acid as Catalyst // *ACS Omega*. 2022, 7, 9513–9526. DOI: 10.1021/acsomega.1c06850
2. Velázquez H., Cervantes-Martínez S., Martínez-Angel E.A., Gonzalo Hernández-Cortez J., Martínez-Palou R. Production of Alkylate Gasoline Using Methanesulfonic Acid as a Green Catalyst in the Presence of Real Refinery Hydrocarbon Mixtures // *Energy & Fuels*. 2024. V. 38. № 11. P. 10062. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00786>
3. Industrial and Laboratory Alkylations. Eds. L.F. Albright, A.R. Goldsby. Washington: American Chemical Society, 1977. 462 p.
4. Schmerling L. The Mechanism of the Alkylation of Paraffins // *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. № 10. P. 1778. DOI: 10.1002/9780470421604
5. Berenblyum A.S., Katsman E.A., Hommeltoft S.I. Mathematical Description of Isobutane Alkylation with Butenes in the Presence of Trifluoromethanesulfonic Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 6988.
6. Sampoli M., Marziano N.C., Tortato C. Dissociation of trifluoromethanesulfonic acid in aqueous solutions by Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 20. P. 7252.
7. Hommeltoft S.I., Ekelund O., Zavilla J. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequences for the choice of catalyst system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. № 9. P. 3491.
8. Kazansky V.B., Abbenhuis H.C.L., van Santen R., Vorstenbosch M.L.V. NMR study of the role of isopropylsulfates in the two-step “conjunct oligomerization” of propylene and isopentane—propylene alkylation catalyzed by 95% sulfuric acid // *Catal. Lett.* 2000. V. 69. № 1. P. 51. DOI: 10.1023/A:1019089016058
9. Katsman E.A., Berenblyum A.S., Zavilla J., Hommeltoft S.I. Poisoning Effect of Acid Soluble Oil on Triflic Acid-Catalyzed Isobutane Alkylation // *Kinet. Catal.* 2004. V. 45. № 5. P. 676. DOI: 0023-1584/04/4505- 0676
10. Berenblyum A.S., Ovsyannikova L.V., Katsman E.A., Zavilla J., Hommeltoft S.I., Karasev Yu.Z. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. Part I. Acid soluble oil composition and its poisoning effect // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 232. P. 51.
11. Nurmakanova A.E., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Dolganov I.A., Boychenko S.S. Predicting Alkylate Yield and its Hydrocarbon Composition for Sulfuric Acid Catalyzed Isobutane Alkylation with Olefins Using the Method of Mathematical Modeling // *Procedia Chem.* 2015. V. 15. P. 54.
12. Wang P., Wang D., Xu C., Liu J., Gao J. Ab initio calculations on the mechanism of isobutane and 2-butene alkylation reaction catalyzed by hydrofluoric acid // *Catal. Today*. 2007. V. 125. № 3. P. 263. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.04.003
13. Perdih A., Perdih F. Chemical Interpretation of Octane Number // *Acta Chim. Slov.* 2006. V. 53. P. 306.

The Formation Mechanism of Trimethylpentanes from Esters in Liquid Phase Alkylation of Isobutane with Butenes

E. A. Katsman¹, *

¹RTU MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Vernadsky prosp., 86, Moscow, 119571 Russia

*e-mail: katsman@aha.ru

The formation sequence of trimethylpentane (TMP) isomers during liquid phase interaction of butyltriflates and butenes with isobutene studied. In the alkylation products composition isomers of TMP share during homogeneous interaction in isobutane forms a row 2,2,4 > 2,3,4 > 2,3,3 >> 2,2,3, but in two-phase system isobutene—triflic acid – 2,3,4 > 2,3,3 > 2,2,4 >> 2,2,3. As reaction time elongates the isomer composition approximate to composition of usual marketable product mainly owing to isomerization of 2,3,4- and 2,3,3-isomers into 2,2,4-isomer. The peculiarities of possible formation mechanisms of primary reaction products discussed. They are in the case of butenes 2,2,4- и 2,2,3-TMP, and in the case of butyltriflates – 2,3,4- и 2,3,3-TMP.

Keywords: alkylation, isobutane, butenes, triflic acid, trimethylpentanes, isomer composition, primary products, topologic analysis, reaction mechanism

FUNDING

This work was supported by ongoing RTU MIREA funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

УДК 544.42 + 544.478.01-03 + 544.478.3

СТРУКТУРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Pt, Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2024 г. А. Д. Ложкин^{a, b, *}, Е. А. Кацман^a, Л. Г. Брук^{a, **}

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^bООО Центр Водородных Технологий, Москва, Большой Балканский пер., 20, стр. 1, 129090 Россия

*e-mail: promchemie@gmail.com

**e-mail: lgbruk@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2024 г.

После доработки 30.09.2024 г.

Принята к публикации 15.10.2024 г.

Детально изучены кинетические закономерности дегидрирования метилциклогексана в толуол и водород на нанесенном катализаторе $\text{Pt, Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в газовой фазе. На базе результатов кинетических экспериментов с использованием выдвижения и дискриминации гипотез создана адекватная структурная кинетическая модель обратимого процесса. В ее основе лежит механизм, включающий четыре маршрута с участием бифункционального активного центра катализатора и двух его адсорбционных комплексов: с водородом и с толуолом.

Ключевые слова: водородная энергетика, жидкие органические носители водорода, толуол, метилциклогексан, дегидрирование, катализ, платина, олово, оксид алюминия, кинетическая модель, механизм

DOI: 10.31857/S0453881124040106, EDN: RHKRGV

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития мирового хозяйства роль водорода в нем претерпела существенные изменения. Это определяется уникальным комплексом его физических, химических, теплофизических, экономических и иных свойств и характеристик. Водород находит все более широкое применение не только как химический реагент в крупнотоннажных химических производствах, но и как идеальный с разных точек зрения энергоноситель и теплоноситель. Расширение использования водорода сдерживается экономическими и технологическими проблемами его получения, хранения и транспортировки [1, 2]. В работе [3] на основе анализа представительной выборки публикаций сделан ряд заключений. Крупнотоннажное производство водорода сопряжено

с большим удельным расходом природного газа или электроэнергии. Для хранения водорода предложено несколько альтернативных вариантов: А) в сжатом виде; Б) в сжиженном виде; В) в виде твердых соединений с металлами (гидриды металлов); Г) в жидком виде (продукты гидрирования азота (аммиак) или ароматических соединений). Каждый из этих вариантов имеет достоинства и недостатки. Вариант Г с применением жидких носителей водорода обладает преимуществами, которые заключаются в относительно высокой емкости по водороду, простоте выделения из них водорода и наличии инфраструктуры для перевозок потребителям (танкерный флот, железнодорожные цистерны и т.д.).

Кроме того, в климатических условиях России транспортировка, например, пары метилциклогексана–толуол является оптимальной из-за относительно низких температур кристаллизации и давления насыщенных паров.

Условия и показатели процессов гидрирования ароматических соединений и дегидрирова-

Сокращения и обозначения: М – метилциклогексан; Т – толуол; АЦ – активный центр катализатора; НПФ – нелинейная параметрическая функция; СКВП – среднеквадратическая взвешенная погрешность; ЧСС – число степеней свободы; НР – механизм Хориути–Поляни.

ния соответствующих циклических алканов для получения водорода в свободном виде в значительной мере определяются составом и качествами используемых в этих процессах катализаторов.

Рассмотрен ряд разнообразных по составу и методам приготовления катализаторов [3]. Наиболее часто основными компонентами нанесенных катализаторов дегидрирования циклоалканов являются платина, палладий, никель, серебро. Показатели процессов дегидрирования циклоалканов на этих катализаторах повышают за счет модифицирующих добавок — соединений молибдена, рения, марганца, олова и меди. Одна из причин понижения селективности дегидрирования циклических алканов — реакции крекинга, ускоряемые кислотными центрами на поверхности катализаторов. Поэтому в качестве модифицирующих добавок применяют соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Из результатов анализа публикаций следует, что катализаторы на основе платины предпочтительны [4–23]. В настоящем исследовании использован один из самых широко распространенных катализаторов дегидрирования — платина на оксиде алюминия, модифицированный добавкой олова.

Анализ результатов изучения кинетических закономерностей дегидрирования циклоалканов дал большой объем часто противоречивой информации [3, 24, 25]. Так, в степенных эмпирических моделях (формальный вариант кинетического уравнения Гульдберга–Вааге) порядок по реагенту метилциклогексану (М) нулевой или изменяется от единицы до нуля при увеличении его концентрации, что вполне тривиально. Сложнее обстоит дело с кинетическими зависимостями скорости дегидрирования М от парциальных давлений продуктов реакции. В некоторых работах приходят к выводу о торможении реакции ее продуктом толуолом (Т), в то время как в других исследованиях такого эффекта не наблюдали. Что касается влияния водорода, то картина еще более противоречива. В разных публикациях содержатся выводы как об ускорении реакции дегидрирования М водородом, так и о ее торможении этим реагентом [3].

В большинстве работ кинетику реакции изучали при малых степенях превращения М (по начальным скоростям), план эксперимента не был достаточно полон. В частности, ни в одном случае план не включал проведение реакции

в обратном направлении. Возможно, это является одной из причин противоречивых выводов.

Структурных кинетических моделей реакции опубликовано мало. При построении этих моделей гипотетические механизмы имели важные общие черты, например, предусматривали только один маршрут превращения реагентов в продукты, предполагали участие в процессе только одного вида активных центров (АЦ), например, [26]. Превращение М постулировали либо на одном АЦ, либо с участием второго такого же АЦ. Все представленные гипотезы о механизме описывали реакцию дегидрирования МЦГ как необратимую. Кинетические модели были построены в предположении о наличии лимитирующей стадии, что ограничивает диапазон их применимости.

Наиболее высокий научный уровень имеет диссертационная работа [27], результаты которой проанализируем более детально. Кинетические эксперименты выполнены сериями при общем давлении 1, 5 и 9 бар, температуре 341, 361 и 380°C, условном времени контакта 3, 6 и 12 с $\tau_{\text{кат}}$ $\text{моль}_\text{М}^{-1}$. В каждой серии три начальных состава исходных реагентов: водород : М = 9 : 1, водород : М = 1 : 1 и инертный газ : М = 1 : 1. С целью оптимизации показателей выполнена дополнительная серия экспериментов с малыми временами контакта 1.6, 2.2 и 3.1 с $\tau_{\text{кат}}$ $\text{моль}_\text{М}^{-1}$ при более высоких температурах 380, 400, 420, 440 и 460°C. Начальные составы подаваемой смеси: концентрированный М, а также М с добавлением 12 и 22% инертного газа. В этой серии была достигнута почти полная степень превращения М. Отметим, что Т в реактор не подавали и реакцию гидрирования Т не изучали.

Простая эмпирическая модель кинетики реакции была построена автором [27] на основе уравнения закона действия масс Гульдберга и Вааге (1):

$$r = k(P_\text{М} - P_\text{Т}P_{\text{H}_2}^3/K)^n \quad (1)$$

в соответствии со стехиометрическим уравнением (I) [3]:



В уравнении (1) k — наблюдаемая константа скорости реакции в прямом направлении, K — константа равновесия уравнения (I), в скобках находится так называемый фактор достижения равновесия (где $P_\text{М}$, $P_\text{Т}$, P_{H_2} — парциальные давления метилциклогексана, толуола и водорода

соответственно), $n = 0.5$. Уравнение (1) позволяет описать степени превращения M по каждой серии отдельно с погрешностью до $\pm 10\%$. Но для всех трех серий погрешность составляет $\pm 85\%$. Это свидетельствует о неполной адекватности модели. Какой именно фактор замедляет реакцию, по этому уравнению установить нельзя. По мнению автора [27], реакцию тормозит T .

Отметим отдельно, что описанная выше модель в некоторых случаях дает расчетные значения степени превращения M выше 1. Это невозможно в принципе для модели такого типа. Не исключено, что метод решения уравнения модели некорректен.

Далее в работе [27] был разработан ряд структурных моделей для описания кинетики реакции. Первая группа моделей основана на подходе Ленгмюра–Хиншельвуда–Хоугена–Ватсона (LHHW). Рассмотрены два предполагаемых механизма: а) шесть стадий с участием двух взаимодействующих между собой интермедиатов, включающих АЦ и б) пять стадий без такого взаимодействия. Кинетические уравнения выведены с использованием предположений о лимитирующей стадии и быстрых обратимых стадиях. Среди них выбор сделан по критерию Фишера. Оптимальная модель позволила описать данные с погрешностью $\pm 15\%$. При этом данные при высокой температуре и низком времени контакта отдельно описываются с погрешностью $\pm 5\%$. В указанной модели скорость реакции лимитирует стадия отрыва первой молекулы водорода от M .

Рассмотрен также неконкурентный (9 стадий) и конкурентный (26 стадий) механизм Хориути–Поляни, в котором водород диссоциативно адсорбируется на АЦ [27]. Вывод и обработка кинетических уравнений, включая предположение о лимитировании скорости реакции отрывом первого атома водорода от M , проведена описанным выше образом. Оба варианта не позволяют адекватно описать экспериментальные данные даже при условии введения эмпирической подгоночной зависимости константы адсорбции водорода от общего давления.

Ранее нашей группой была предложена адекватная эмпирическая модель дегидрирования M на катализаторе $Pt, Sn/\gamma-Al_2O_3$, включающая обратное направление реакции [3]. Проверкой пяти десятков гипотез о механизме реакции было установлено, что простейшее адекватное описание данных планированного кинетическо-

го эксперимента возможно моделью с четырьмя маршрутами превращения реагента в продукты и обратно. План эксперимента включал независимое варьирование всех начальных концентраций (парциальных давлений) участников реакции (в том числе с использованием инертного газа аргона для сохранения начальных парциальных давлений участников реакции при варьировании парциального давления одного из них), времени контакта (объемной скорости) и температуры. Согласно механизму (модели) превращения происходят на бифункциональном АЦ (ZY) и двух его адсорбционных формах – с T и с двумя молекулами водорода. В прямом направлении реакции участвуют все три формы АЦ (три маршрута), а в обратном направлении основную роль играет “водородная” форма АЦ ($(H_2)_2ZY$). Модель имеет недостаток в части описания положения равновесия реакции – оно зависит, хотя и достаточно слабо, от начальных концентраций реагентов.

Целью настоящей работы является создание структурной кинетической модели, построенной на основе исследования кинетики прямой и обратной реакции (I) с учетом данных о составе и строении катализатора [3]. Для реализации этой цели используется формулировка и статистическая проверка гипотетических структурных моделей кинетики исследуемой реакции. Предложенная структурная модель открыта для изменения и дополнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

Для экспериментального исследования кинетики реакцию проводили в присутствии катализатора $Pt, Sn/\gamma-Al_2O_3$, в состав которого входит 1.5% Pt и 0.25% Sn . Содержание компонентов оптимизировано [3]. Олово играет роль стабилизирующего компонента катализатора.

Навеску платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ (0.410 г, ОАО “АУРАТ”) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Носитель (10 г) помещали в фарфоровый тигель и выдерживали в сушильном шкафу в атмосфере воздуха при $120^\circ C$ в течение получаса перед пропиткой. В качестве носителя использовали коммерческий $\gamma-Al_2O_3$ Редкинского катализаторного завода (экструдат с размерами гранул 3×4 мм, удельная поверхность не менее $150 \text{ м}^2/\text{г}$). Раствор платинохлористоводородной кислоты заливали

в горячий тигель с носителем, промывали освобожденную колбу 5-ю мл дистиллированной воды и добавляли в тигель с носителем, выдерживали 5 мин, после чего ставили в сушильный шкаф при температуре 155°C на 15 мин. Затем в тигель с полученной неостывшей суспензией добавляли раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.052 г, ООО “Русхим”) в дистиллированной воде (10 мл), перемешивали, помещали в сушильный шкаф и выдерживали 4 ч при 155°C. Полученный катализатор восстанавливали в реакторе в течение 4 ч в токе водорода (1 л/мин) при температуре 300–330°C.

Методика кинетических экспериментов

Кинетические опыты по дегидрированию М и гидрированию Т проводили на установке, включающей системы подачи аргона, водорода и жидких реагентов (М, Т), кварцевый реактор с электрообогревом и системой термостатирования, холодильник, сепаратор и приборы контроля расхода газов и жидкостей [3].

Заданное количество катализатора загружали на полку кварцевого реактора проточного типа (высота – 150 мм, диаметр – 20 мм, объем – 45 мл). Над катализатором в реакторе размещали 2 мл кварцевой насадки для испарения жидких реагентов. Перед опытом установку с загруженным в реактор катализатором продували аргоном при комнатной температуре. Заданную температуру в реакторе поддерживали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ с помощью управляемого электрообогрева и контролировали с помощью трех термопар, расположенных по высоте реактора. М (“Sigma”, 99.99%), Т (ООО “Спектр-хим”, “ч. д. а.”) или их смесь подавали в реактор перистальтическим насосом Lead Fluid BT50S (“Baoding Lead Fluid”, Китай) из мерного цилиндра. Аргон и водород поступали из баллонов через калиброванные реометры. Продукты реакции охлаждали, конденсировали, отделяли от газов и анализировали на хроматографе Кристаллюкс 4000-М (“Мета-хром”, Россия) с использованием капиллярной колонки (19091Z-413 HP-1 30 м $\times$ 0.320 мм, SN US2432564H, “Agilent Technologies”, США) и пламенно-ионизационного детектора. Объем получаемого в ходе реакции газа определяли с помощью расходомера BRONKHORST (Нидерланды). Опыт проводили в течение 1 ч после выхода реактора на стационарный режим. Собранные продукты реакции (газ и жидкость) выводили на взвешивание и хроматографический анализ каждые 15 мин. Данные обрабатывали с учетом калибровочных коэффициентов в программе Excel.

Планирование кинетического эксперимента

Опыты осуществляли при атмосферном давлении. Начальные концентрации реагентов варьировали независимым образом. Для этого в план была включена серия пробегов с подачей в реактор М и аргона. Для разделения влияния Т и водорода использовали результаты экспериментов с подачей в реактор смесей М и Т, М и водорода. Для проведения реакции в обратном направлении применяли смеси Т и водорода. Кроме того, выполнен опыт со смесью равных мольных долей М, Т и водорода. План предусматривает варьирование объемной скорости (времени контакта). Степень превращения М в дегидрировании составляет от 13 до 73%, степень превращения Т в гидрировании – от 2 до 12% при температуре 220°C (табл. 1). План состоит из 25 опытов, каждый из которых повторен 4–8 раз.

Для определения температурной зависимости скорости реакции выполнены соответствующие эксперименты при 260°C (табл. 2). План состоит из 6 опытов. Он построен на основе плана для 220°C за исключением промежуточных опытов в соответствующих сериях. Ранг информационной матрицы Фишера в этом случае составляет также шесть, и однозначно определяемые нелинейные параметрические функции (НПФ) практически идентичны [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим зависимость конверсии М от его начальной концентрации при разбавлении аргоном. Данные строк 1–5 (табл. 1) свидетельствуют об увеличении конверсии (степени превращения) М с ростом его начальной концентрации при постоянном времени контакта. Иными словами, формальный кинетический порядок по М превышает единицу. Этому могут быть несколько причин. Например, возможно ускоряющее влияние продуктов реакции.

Сравним степень превращения М в опытах с примерно одинаковым начальным парциальным давлением М, но в присутствии аргона, водорода или Т. Из сравнения результатов 5-го и 18-го опытов следует, что замена аргона на водород существенно повышает степень превращения М. Аналогичный, но менее ярко выраженный эффект введения Т виден из сравнения результатов опытов 5 и 12. Указанные эффекты наблюдаются при постоянном времени контакта и, следовательно, свидетельствуют об ускорении процесса дегидрирования М и водородом, и Т.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения конверсии при 220°C*

№	Состав подаваемой в реактор смеси, мол. %				$W \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$t, \text{с}$	$\alpha_E, \%$	$\alpha_C, \%$
	М	Т	H ₂	Ar				
1	100	0	0	0	6.22	16	25	25
2	85	0	0	15	6.22	16	21	22
3	71	0	0	29	6.22	16	18	19
4	57	0	0	43	6.22	16	18	16
5	43	0	0	57	6.22	16	17	13
6	97	3	0	0	6.22	16	26	26
7	89	11	0	0	6.22	16	26	26
8	84	16	0	0	6.22	16	25	26
9	79	21	0	0	6.22	16	26	27
10	74	26	0	0	6.22	16	26	27
11	55	45	0	0	6.22	16	33	29
12	41	59	0	0	6.22	16	28	32
13	84	16	0	0	5.00	20	37	33
14	69	31	0	0	5.00	20	37	34
15	85	0	15	0	6.22	16	33	34
16	71	0	29	0	6.22	16	41	44
17	57	0	43	0	6.22	16	53	53
18	42	0	58	0	6.22	16	73	62
19	0	25	75	0	24.9	4	19	13
20	0	50	50	0	8.30	12	8	9
21	0	50	50	0	12.4	8	6	8
22	0	75	25	0	2.49	40	1.7	1.1
23	100	0	0	0	12.5	8	13	11
24	100	0	0	0	3.11	33	53	52
25	33	33	34	0	10.2	10	33	31

*Состав подаваемой в реактор смеси, объемная скорость W , время контакта t и степени превращения экспериментальная (α_E) и расчетная по модели (α_C). Степень превращения приведена по М для прямой реакции и по Т для обратной. В кинетических расчетах для корректного учета погрешности данных использовали концентрации. Время контакта дано по объемной скорости на входе реактора.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения конверсии при 260°C*

№	Состав подаваемой в реактор смеси, мол. %				$W \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$t, \text{с}$	$\alpha_E, \%$	$\alpha_C, \%$
	М	H ₂	Т	Ar				
1	100	0	0	0	6.71	15	54	56
2	42	58	0	0	6.72	15	69	63
3	42	0	58	0	6.73	15	87	82
4	0	50	50	0	5.96	17	14	12
5	0	75	25	0	26.9	3.7	2.2	2.2
6	85	0	0	15	6.71	15	45	44

*Состав подаваемой в реактор смеси, объемная скорость W , время контакта t и степени превращения экспериментальная (α_E) и расчетная по модели (α_C). Степень превращения дана по М для прямого направления реакции и по Т для обратной реакции.

Разработку структурной кинетической модели проводили с использованием процедур выдвижения гипотетических механизмов процесса и их проверки на адекватность описания экспериментальных кинетических данных [29]. Все гипотезы не противоречили ранее полученным данным о строении катализатора и отличались числом и природой предполагаемых АЦ, а также числом и характером маршрутов, через которые реализуется реакция (I). Было проверено более 60 гипотез. Проверка включала построение математической модели, вычисление ее параметров и критерия Фишера аналогично [3]. По результатам специальных предварительных опытов среднеквадратическая взвешенная погрешность (СКВП) эксперимента оценена как $\pm 5\%$. Отметим, что в качестве результатов эксперимента использовали концентрации компонентов реакционной смеси, а не степени превращения М (прямая реакция) и Т (обратная реакция). Основания следующие: во-первых, в 3–4 раза возрастает важнейшая статистическая характеристика эксперимента — число степеней свободы (ЧСС), во-вторых, погрешность вычисления величин низких степеней превращения реагентов всегда велика, а это нарушает однородность дисперсий данных.

Обсудим основные результаты этих испытаний. Для одномоментных механизмов с одним типом АЦ, адсорбирующим либо органические молекулы, либо водород, либо конкурентно оба типа адсорбатов, математические модели очень далеки от адекватности. Они не способны передать ускоряющее влияние Т, предпочтительно описывают торможение при увеличении его концентрации. Соответственно, одновременное ускорение реакции водородом и Т тоже невозможно смоделировать. Рассмотрены также механизмы, предложенные в [27], включая неконкурентный и конкурентный механизмы Хориути–Поляни, в которых водород диссоциативно адсорбируется на АЦ. Адекватного отображения экспериментальных данных добиться не удалось.

Критический анализ полученных отрицательных результатов моделирования кинетики подсказывает, что проверенные гипотезы неадекватны именно из-за наличия только одного маршрута. Поэтому далее были проверены многомаршрутные механизмы. Поскольку ускорение реакции водородом и Т вполне очевидно, нами использовано предположение о протекании реакции на адсорбционных формах АЦ как

с водородом, так и с Т. Однако соответствующие попытки не принесли успеха по причине того, что в исходной системе нет водорода и Т. Иными словами, моделируемая реакция не начинается при отсутствии водорода. Отсюда следует, что для описания начала реакции следует привлечь исходно существующую в каталитической системе не связанную с продуктами реакции форму АЦ. Кроме этого, рассматривали возможность участия смешанной адсорбционной формы АЦ (с водородом и Т). Однако в процессе дискриминации гипотез выяснено, что, как и для эмпирической модели [3], вклад смешанной адсорбционной формы АЦ в скорость прямой реакции незначимо мал. Это можно объяснить ее очень низкой концентрацией и активностью в катализе. Поэтому мы остановились на трех формах АЦ, добавив только свободную от адсорбатов форму. Успешный результат был достигнут именно на этом пути. Получено адекватное описание всех данных кинетического эксперимента, включая кинетику реакции в обратном направлении. Согласно правилу “бритва Оккама”, дальнейшее усложнение механизма и математической модели не обосновано. Можно построить несколько формально адекватных моделей одинаковой сложности. Они описывают данные эксперимента с СКВП $\pm 2.9\div 3.4\%$. Оценка СКВП экспериментальных данных, как уже упоминалось ранее, составляет до $\pm 5\%$.

Выбор среди адекватных моделей примерно равной сложности возможен на основании дополнительной кинетической информации, полученной при расширении диапазона варьируемых факторов или некинетических данных, обеспеченных применением современных инструментальных методов.

В соответствии с предложенным механизмом (схема 1) в направлении дегидрирования М маршруты каталитической реакции начинаются с взаимодействия М с каждой из трех форм АЦ — свободной от адсорбатов, занятой водородом, и занятой Т (уравнения (II)–(XI)). В обратном направлении водород и Т могут реагировать с теми же тремя формами АЦ (6 вариантов).

Для обратного направления реакции оказывается значимым только вклад адсорбционной формы АЦ с водородом. Это можно объяснить протеканием обратной реакции при обязательном присутствии водорода (гидрирование Т), а также высокой каталитической активностью этой адсорбционной формы. Существует много вариантов записи промежуточных стадий маршрута

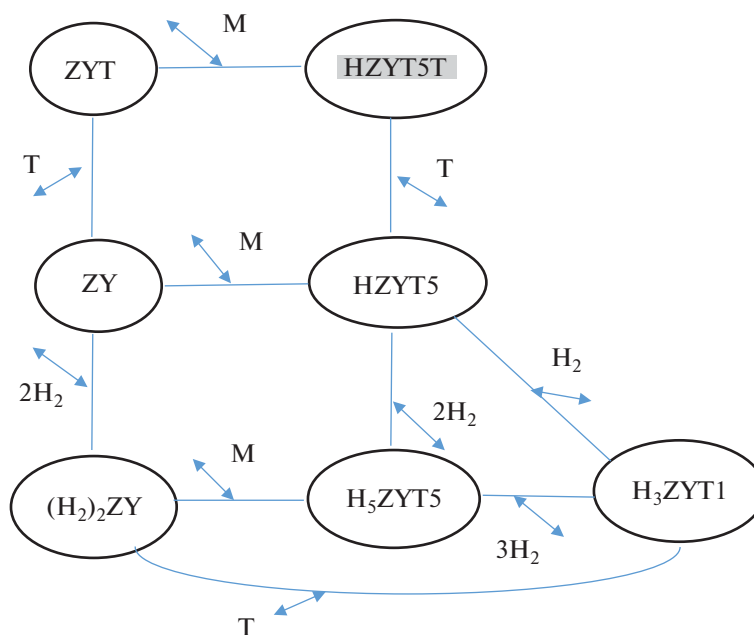
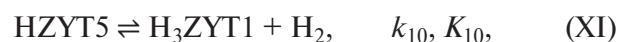
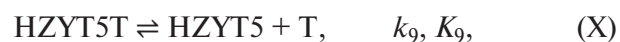
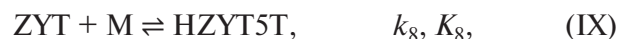
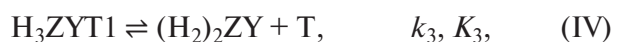


Схема 1. Кинетический граф механизма дегидрирования М в Т.

рутов, а также сочетаний маршрутов в одной модели. Поскольку между адекватными моделями статистический выбор невозможен, мы опишем подробно простейшую из них. Это соответствует применению критерия “бритва Оккама”. Дополнительным аргументом является формальная близость этой структурной модели к полуэмпирической модели [3].

Рассмотрим вероятный механизм и соответствующую структурную модель, включая варианты и пути возможного усовершенствования в будущем. Усложнение модели и механизма может стать необходимым при расширении пределов варьирования факторов, включая увеличение общего давления, при применении другого катализатора, введении описания побочных процессов, особенно образования кокса и т.п. Уравнения стадий механизма реакции, положенного в основу математической модели (II)–(XI) приведены ниже:



Здесь ZY — бифункциональный АЦ, в котором сайт Y адсорбирует предпочтительно органические молекулы, а Z — предпочтительно водород. Такой подход позволяет не рассматривать вопрос о допустимом для спilloвера водорода расстоянии [30], поскольку вовлеченные адсорбционные сайты расположены на расстоянии нескольких ангстрем. Т5 представляет собой М без одного атома водорода. Т1 — это Т с дополнительным атомом водорода. На основе результатов физико-химического изучения катализатора [3] можно предположить, что АЦ находятся в местах непосредственного контакта либо близкого (в масштабе ангстрем) расположения атомов платины и олова. Для платиновых катализаторов без модифицирующих добавок предложенный механизм предположительно может осуществляться на участках с близким соседством разнородных структур поверхности.

Стадия III оказалась незначимо медленной, возможно потому, что она не является простой. Стадии V и VII также неэлементарные, хотя могут реализоваться в “концертном режиме”, то есть практически одноактно. Проверка их записи через элементарные стадии показала, что в рамках рассматриваемой адекватной модели

Таблица 3. Распределение стадий II–XI между четырьмя линейно независимыми маршрутами предложенного механизма

Стадии	Стехиометрические числа стадий в маршрутах 1–4			
	1	2	3	4
II	1	0	0	0
III	1	1	0	0
IV	1	1	1	1
V	0	1	1	1
VI	0	1	0	1
VII	0	1	0	0
VIII	0	0	–1	0
IX	0	0	1	0
X	0	0	1	0
XI	0	0	1	1

они проходят в квазиравновесном режиме. Поэтому для ускорения компьютерных расчетов и упрощения восприятия компактная запись вполне допустима.

Предложенный механизм включает четыре линейно независимых маршрута (схема 1, табл. 3). Выбор наборов стадий, входящих в маршруты, неоднозначен. Если рассматривать только маршруты, итоговые уравнения которых соответствуют реакции (I), то можно предложить

следующий набор (табл. 3). Стадии II + III + IV образуют первый маршрут реакции (I) в прямом и обратном направлениях, протекающий на “водородной” форме АЦ (H₂)₂ZY. Второй маршрут включает стадии VI + VII + III + IV + V. Стадии IX + X + XI + IV + V + (–VIII) (в направлении дегидрирования М) образуют третий маршрут. Он начинается при дегидрировании М на АЦ состава ZYT, а в обратном направлении – на АЦ

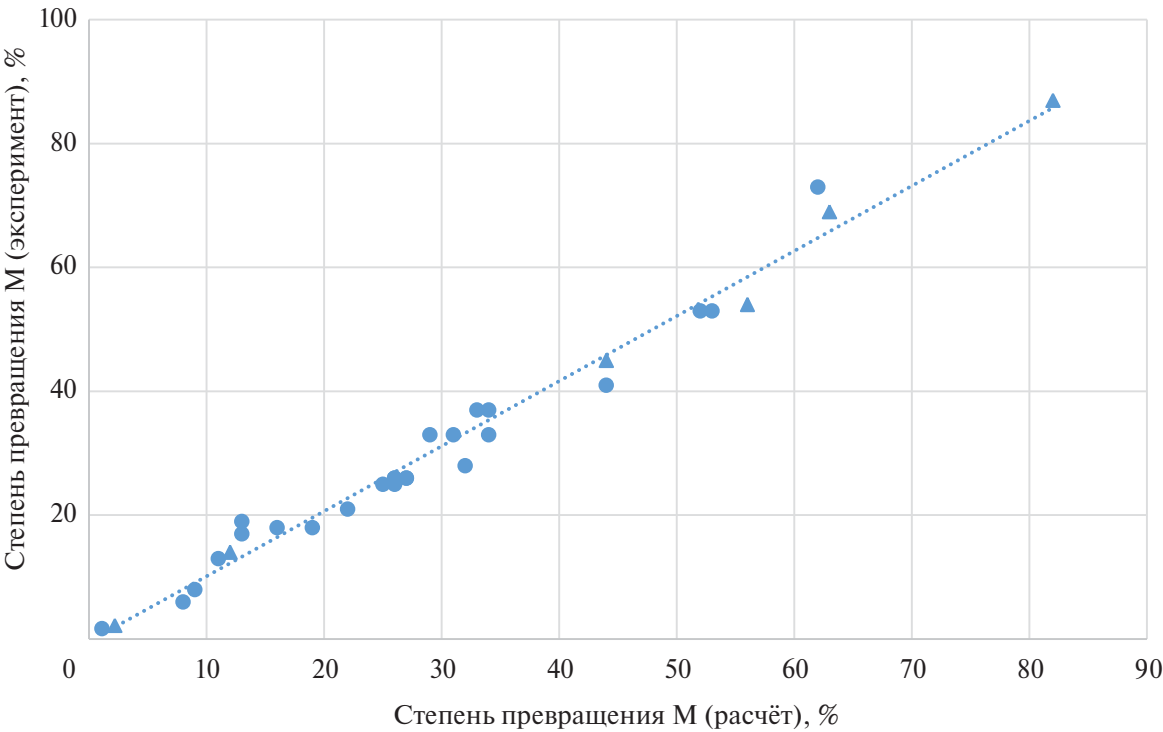


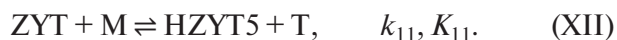
Рис. 1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений степени превращения М в Т при температурах 220 (●) и 260°С (▲).

состава $(\text{H}_2)_2\text{ZY}$. Четвертый маршрут содержит стадии VI + XI + IV + V.

Адекватность описания экспериментальных данных моделью, разработанной на основе предложенного механизма, иллюстрируется графиком “расчет—эксперимент” (рис. 1). Для обеспечения возможности применения читателями подпрограмма вычисления скоростей накопления участников реакции приведена в разделе “Дополнительные материалы”. В модели концентрация АЦ в слое катализатора задана равной 10^{-6} моль/л. Эта величина была оценена исходя из следующих соображений. Максимальный зафиксированный размер частиц платины на поверхности катализатора составляет примерно 30 нм [3]. Приняв, что среднее число атомов платины в одном активном центре равно десяти, получаем приблизительную оценку — 10^{-6} моль/л поверхностных активных центров.

Время решения прямой кинетической задачи составляет около 1 с, а обратной кинетической задачи — до 10 ч.

В качестве примера более сложной альтернативной гипотезы использована модель, соответствующая описанному выше механизму с одной дополнительной стадией:



Она представляет собой разновидность механизма Или—Ридила. После добавления этой стадии получаем новую модель с дополнительным независимым маршрутом за счет замены стадий IX—X на стадию XII. Из решения обратной кинетической задачи следует, что модель адекватно описывает экспериментальные данные, но вклад новой стадии относительно мал, хотя и значим.

Результаты моделирования детально изучены численным анализом матрицы чувствительности откликов к вариации искомых параметров модели [28]. Найдено, что большинство адекватных вариантов модели находится в согласии с господствующим в научной литературе мнением, что лимитирующая стадия дегидрирования — это отрыв первого атома водорода от молекулы М. В построенных моделях это соответствует взаимодействию М с каждой из актуальных трех адсорбционных форм АЦ. В интермедиатах фрагмент Т5 связан с адсорбционным сайтом Y, а оторванный атом водорода — с адсорбционным сайтом Z бифункционального АЦ ZY. Конечно, понятие лимитирующей стадии не применяется

к многомаршрутным механизмам. Тем не менее, из результатов расчетов с использованием разработанных моделей следует, что текущие доли форм АЦ ZY, $(\text{H}_2)_2\text{ZY}$ и ZYT велики по сравнению с долями, относящимися к остальным интермедиатам. Это подтверждает, что именно их взаимодействие с М ограничивает скорость последующих превращений в продукты (эффект так называемого “бутылочного горлышка”, перед которым накапливается реагент стадии). Другое подтверждение — большие значения коэффициентов чувствительности откликов модели к вариации констант скорости этих взаимодействий.

Для обратного направления реакции (I) общепринятая лимитирующая стадия — присоединение первой молекулы или атома водорода к молекуле Т. Фрагмент Т1 оказывается связанным с Y, а первый, как и последующие, атом водорода поступает с адсорбционного сайта Z. Весьма вероятно, что это осуществляется путем спilloвера на расстояние порядка ангстремов [30].

Для обеспечения структурно необходимой единственности точки равновесия использовано общеизвестное соотношение: сумма уравнений стадий маршрута равна итоговому уравнению маршрута (суммарной реакции), и произведение констант равновесия стадий маршрута должно быть равно константе равновесия суммарной реакции. Поэтому для одной стадии на каждый независимый маршрут константу равновесия вычисляют, а не варьируют при решении обратной кинетической задачи. В предлагаемой модели рассчитывают значения констант равновесия K_2 , K_6 , K_9 и K_{10} . Численной проверкой установлено, что при увеличении времени контакта в 100 раз решения прямой кинетической задачи сходятся к соответствующим положениям равновесия.

Для представленной в статье модели СКВП составляет 2.9%. Это немного меньше, чем значение, полученное для эмпирической модели ранее в [3]. Численное исследование однозначности привело к следующим результатам (табл. 4–6). Однозначно оценены только k_4 , k_5 и k_7 . Для k_5 причина однозначности в том, что реакция начинается в отсутствие водорода и Т. В это время ее скорость определяется известной долей ZY и концентрацией М. В виде НПФ (“комплексов”) найдены пять величин. Причины тривиальны для каталитической кинетики. Например, при малых покрытиях АЦ скорость реакции пропорциональна произведению константы адсорбции на константу скорости распада адсорбционного комплекса.

Таблица 4. Константы скорости кинетической модели при 220°С

Константа	k_1	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
Размерность	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	1/с	л моль ⁻¹ с ⁻¹	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с	1/с
Значение	1.6×10^{10}	8.8×10^{13}	3.6×10^5	3.2×10^3	1.5×10^7	6.1×10^3	3.0×10^{10}	1.5×10^{11}	9.5×10^{10}
Погрешность*	—	—	—	25%	—	—	—	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 5–9. Прочерк означает неоднозначность вычисления по причине очень малой или очень большой величины параметра, либо его вхождения в НПФ (так называемый “комплекс”).

*Здесь и в табл. 5–9. Погрешности выражены в виде так называемых сложных (банковских) процентов. Например, $\pm 400\%$ означает интервал от одной пятой вычисленного значения параметра до его пятикратного значения. Это составляет полтора десятичных порядка.

Таблица 5. Константы равновесия кинетической модели при 220°С

Константа	K_1	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}
Размерность	л/моль	(моль/л) ³	(моль/л) ²	л/моль	(моль/л) ⁻²	моль/л	л/моль	моль/л	моль/л	(моль/л) ³
Значение	1.9×10^{-4}	3.7×10^2	1.9×10^{-1}	3.5×10^0	5.5×10^{-5}	1.3×10^0	6.2×10^{-1}	5.2×10^{-2}	2.7×10^{-6}	6.5×10^{-4}
Погрешность	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 6. Важнейшие НПФ (“комплексы”) кинетической модели при 220°С

НПФ	$k_4/K_4 = k_{-4}$	$k_7/K_7 = k_{-7}$
Размерность	л ² моль ⁻² с ⁻¹	л моль ⁻¹ с ⁻¹
Значение	1.9×10^6	4.7×10^3
Погрешность	25%	15%

Что касается влияния температуры на скорость реакции, то, как видно из табл. 2, конверсия ожидаемо возрастает с повышением температуры. СКВП описания моделью данных эксперимента при 260°С составляет 2%. Неоднозначность оценивания параметров модели затрудняет ее представление в общепринятой форме параметров уравнений Аррениуса и Вант-Гоффа. В табл. 7–9 приведены результаты вычисления величин параметров модели. Из них можно только приблизительно оценить некоторые термодинамические величины. Энтальпия реакции (I) составляет 183 кДж/моль, что не противоречит большинству литературных оценок. Энергия активации (E_a) стадии (VI) равна –112 кДж/моль. По-видимому, эта стадия не является элементарной, и полученное значение наблюдаемой E_a включает тепловой эффект экзотермической адсорбции метилциклогексана. Энергия активации стадии (VIII) составляет значительную величину 554 кДж/моль. Конечно,

следует учесть, что она включает теплоту адсорбции Т с образованием ЗУТ, и десорбция Т является эндотермическим процессом. Нельзя также исключать влияние на величины наблюдаемых E_a процедуры оценивания значений констант.

Нами было обнаружено, что при существенном понижении концентрации водорода, и, в особенности, при уменьшении соотношения $H_2 : T$ ниже 3 : 1, селективность реакции начинает значительно падать. Это не сопровождается появлением соответствующего количества побочных продуктов в газовой фазе, т.е., иными словами, связано, по-видимому, с образованием тяжелокипящих веществ – олигомеров и полимеров из ряда углеводородов. Очевидно, что на пути превращения Т в М по мере снижения концентрации водорода изменяется конкуренция между направлениями олигомеризации и гидрирования непредельных метилциклогексадиена и метилциклогексена. Вероятно, что это, прежде

Таблица 7. Константы скорости кинетической модели при 260°С, отличающиеся по величине от значений при 220°С

Константа	k_5	k_7
Размерность	л моль ⁻¹ с ⁻¹	1/с
Значение	3.9×10^2	1.5×10^8
Погрешность*	300%	400%

Таблица 8. Константы равновесия кинетической модели при 260°C, отличающиеся по величине от значений при 220°C

Константа	K_3	K_4	K_7	K_9	K_{10}	K_I
Размерность	(моль/л) ³	(моль/л) ²	моль/л	моль/л	моль/л	(моль/л) ³
Значение	5.7×10^2	2.9×10^{-2}	1.5×10^3	1.0×10^0	3.5×10^{-4}	2.0×10^{-2}
Погрешность	—	—	75%	—	—	—

Таблица 9. Важнейшие НПФ (“комплексы”) модели при 260°C

НПФ	$k_4/K_4 = k_{-4}$	$k_6/K_4 = k_{-4}$
Значение	1.2×10^7	4.5×10^8
Погрешность*	80%	80%

всего, касается метилциклогексадиена. Если бы гидрирование было моментальным, то при значениях соотношения $H_2 : T$ менее 3 : 1 наблюдалось бы только снижение конверсии T без уменьшения селективности.

Следовательно, детализация построенной модели в части стадий гидрирования T совместно с соответствующими данными эксперимента может в будущем позволить получить структурное количественное описание селективности реакции в зависимости от факторов — условий ее проведения. Такая модель способна послужить основой для сравнения и усовершенствования различных катализаторов по ее параметрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана структурная кинетическая модель гетерогенно-каталитической обратимой реакции дегидрирования метилциклогексана до толуола на модифицированном оловом платиновом нанесенном катализаторе. Она включает участие в катализе двух адсорбционных форм одного бифункционального активного центра с участниками реакции. Модель включает четыре маршрута и адекватно описывает экспериментальные данные для прямого и обратного направлений реакции в широком интервале условий ее проведения. Обсуждены детали многомаршрутного механизма реакции.

Уравнения модели открыты для модификации и расширения, что делает возможным включение в нее маршрутов образования побочных продуктов, и прежде всего, связанных с отложением тяжелых продуктов на катализаторе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБОУ ВО МИРЭА Российский технологический университет. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-089. Авторы выражают благодарность ООО “Центр Водородных Технологий” за помощь в выполнении экспериментов и ценные замечания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okada Y., Sasaki E., Watanabe E., Hyodo S., Nishijima H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 1348.
2. Kustov L.M., Kalenchuk A.N., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 9. P. 897.
3. Lozhkin A.D., Iskhakova L.D., Milovich F.O., Katsman E.A., Bruk L.G. // Kinet. Catal. 2024. V. 65. № 3. P. 280.
4. Pande J., Shukla A., Biniwale R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 6756.
5. Kou Z., Zhi Z., Xu G., An Y., He C. Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 467. P. 196.
6. Li J., Chai Y., Liu B., Wu Y., Li X., Tang Z., Liu Y., Liu C. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 434.
7. Ping H., Xu G., Wu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 15923.
8. Kreuder H., Boeltken T., Cholewa M., Meier J., Pfeifer P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 12082.

9. Tuo Y., Shi L., Cheng H., Zhu Y., Yang M., Xu J., Han Y., Li P., Yuan W. // *J. Catal.* 2018. V. 360. P. 175.
10. Boufaden N., Akkari R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Said Zina M., Ghorbel A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 96.
11. Xia K., Lang W., Li P., Yan X., Guo Y. // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 104.
12. Xia Z., Lu H., Liu H., Zhang Z., Chen Y. // *Catal. Commun.* 2017. V. 90. P. 39.
13. Nakano A., Manabe S., Higo T., Seki H., Nagatake S., Yabe T., Ogo S., Nagatsuka T., Sugiura Y., Iki H., Sekine Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 543. P. 75.
14. Li B., Xu Z., Jing F., Luo S., Wang N., Chu W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 533. P. 17.
15. Deng L., Arakawa T., Ohkubo T., Miura H., Shishido T., Hosokawa S., Teramura K., Tanaka T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 7160.
16. Xia Z., Liu H., Lu H., Zhang Z., Chen Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 422. P. 905.
17. Yu J., Ge Q., Fang W., Xu H. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 11536.
18. Dong A., Wang K., Zhu S., Yang G., Wang X. // *Fuel Process Technol.* 2017. V. 158. P. 218.
19. Du J., Zhao R., Jiao G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 5789.
20. Li X., Tuo Y., Jiang H., Duan X., Yu X., Li P. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 12217.
21. Shi L., Liu X., Tuo Y., Xu J., Li P. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 17403.
22. Kariya N., Fukuoka A., Ichikawa M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 91.
23. Scherer G.W.H., Newson E., Wokaun A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. V. 24. P. 1157.
24. Sinfelt J.H. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 163. P. 123.
25. Akram M.S., Aslam R., Alhumaidan F.S., Usman M.R. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2020. V. 52. P. 415.
26. Alhumaidan F., Cresswell D., Garforth A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 2509.
27. Usman M.S. Kinetics of Methylcyclohexane Dehydrogenation and Reactor Simulation for "On-board" Hydrogen Storage. PhD Thesis. The University of Manchester, 2010. 299 p.
28. Gorskii V.G., Katsman E.A., Klebanova F.D., Grigorev A.A. // *Theor. Exp. Chem.* 1987. V. 23. P. 181.
29. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. // *Кинетика и катализ.* 1993. Т. 34. С. 445.
30. Fischer A., Iglesia E. Mechanistic Interpretations and Consequences of Hydrogen Spillover in Toluene Hydrogenation Catalysis. AIChE Annual Meeting, 2018.

Structural Kinetic Model and Mechanism of Methylcyclohexane Dehydrogenation over Pt,Sn/ γ -Al₂O₃ Catalyst

A. D. Lozhkin^{1, 2 *}, E. A. Katsman¹, L. G. Bruk^{1, **}

¹RTU MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Vernadsky prosp., 86, Moscow, 119571 Russia

²Hydrogen Technologies Center LLC, Bolshoy Balkansky Pereulok, 20, build. 1, Moscow, 129090 Russia

*e-mail: promchemie@gmail.com

**e-mail: lgbruk@mail.ru

The kinetic regularities of methylcyclohexane dehydrogenation into toluene and hydrogen on the supported Pt,Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst in the gas phase have been studied in detail. Based on the results of kinetic experiments, using the advancement and discrimination of hypotheses, an adequate structural kinetic model of the reversible process has been created. It is based on a mechanism that includes four routes involving the bifunctional active center of the catalyst and its two adsorption complexes: with hydrogen and with toluene.

Keywords: liquid organic hydrogen carriers, toluene, methylcyclohexane, dehydrogenation, catalysis, platinum, tin, aluminum oxide, kinetic model, mechanism

FUNDING

This work was supported by current institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out using the equipment of the Collective Use Center (CSC) of RTU MIREA. The authors express their gratitude to the Hydrogen Technologies Center LLC for assistance in carrying out the experiments and useful comments.