



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные теоретические и экспериментальные работы по всем разделам кинетики и катализа.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, Номер 5, 2023

Обзор

Биокатализаторы и процессы ферментативной конверсии субстратов в ценные продукты химического органического синтеза. Обзор отечественных разработок

Г. А. Коваленко

499

“Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов. Некоторые окислительные превращения алкинов

О. Н. Темкин

528

Математическое моделирование CO₂-риформинга метана с обратной реакцией сдвига водяного газа

Ahmad Reza Rahimi, Habib AleEbrahim, Morteza Sohrabi, Seyed Mohammad Mahdi Nouri

587

Активация молекул H₂ на платиновых и платинованадиевых кластерах: квантово-химическое DFT моделирование

Н. С. Панина, Т. М. Буслева, А. И. Фишер

589

Структурные, морфологические, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства нанокмполитов ZnO/CoFe₂O₄

Dheeraj Yadav, Rajni Shukla

605

Эффективный и практичный процесс синтеза производных бензимидазола и бензотиазола, катализируемый слоистым фосфатом циркония: влияние температуры прокаливания

Khadija Sadraoui, Touayba Ahl El Haj, Khalid El Mejdoubi, Zakaria Benzekri, Mounir El Hezzat, Said Boukhris, Brahim Sallek

607

Биметаллические гетерогенные катализаторы окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода

О. О. Гуль, П. Д. Поликарпова, А. В. Акопян, А. В. Анисимов

609

Влияние промотированного никелем ниобиевого катализатора на реакцию нитрования толуола

M. Sahebi, M. Nasiri, A. Shokrollahi

618

Дегидрирование изобутана на наночастицах CrO_x/Al₂O₃, полученных лазерным синтезом в различных газах

М. Г. Баронский, Н. А. Зайцева, А. И. Костюков, А. В. Жужгов, В. Н. Снытников

620

Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5

И. А. Иванин, Т. В. Кручинин, О. В. Удалова, М. А. Тедеева, М. И. Шилина

631

Никельсодержащие катализаторы Ni–Ce_{1–x}Zr_xO₂ для процесса метанирования CO₂, приготовленные методом пекини

В. П. Пахарукова, О. А. Стонкус, Н. А. Харченко, В. Н. Рогожников, Ю. А. Чесалов, А. М. Горлова, А. А. Сараев, Д. И. Потемкин

648

Взаимосвязь активности оксидных катализаторов в реакции разложения озона и O₃-каталитическом окислении *n*-C₄H₁₀

Д. А. Бокарев, И. В. Парамошин, С. А. Канаев, А. Ю. Стахеев

661

УДК 577.154.2+542.952+579.22

БИОКАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ КОНВЕРСИИ СУБСТРАТОВ В ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РАЗРАБОТОК

© 2023 г. Г. А. Коваленко*

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: galina@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Биокатализ, как в гомогенном, так и гетерогенном вариантах, — самостоятельное междисциплинарное направление научно-практических исследований одностадийных процессов конверсии исходных реагентов (субстратов) в ценные, востребованные на рынке продукты с участием, в большинстве случаев, одного фермента-катализатора. Биокаталитические *одноферментные* процессы, обладающие всеми специфическими особенностями ферментативного катализа, являются альтернативными, вполне конкурентоспособными по сравнению с традиционными химическими производствами. В настоящем обзоре представлена информация о результатах российских научно-исследовательских групп/лабораторий, активно и продуктивно работающих в области биокатализа в течение последних десятилетий и имеющих практические разработки, защищенные патентами РФ, которые при благоприятном стечении обстоятельств могут быть предложены коммерческим предприятиям/компаниям для апробации и использования в лабораторном и/или полупромышленном масштабе с перспективой промышленного масштабирования. В обзоре особое внимание уделено целенаправленным систематическим исследованиям липолитических ферментов (липаз), обладающих уникальной способностью катализировать реакции в среде органических растворителей, прежде всего, реакции этерификации и переэтерификации, в результате которых получают ценные продукты органического синтеза — сложные эфиры (СЭ). Липазы являются активными компонентами гетерогенных биокатализаторов (БК), приготовленных путем закрепления (иммобилизации) этих ферментов на поверхности твердых носителей-адсорбентов. В обзоре кратко описаны результаты работ отечественных научных коллективов, приведена полная библиография их публикаций, в которых представлена информация о способах иммобилизации целевых ферментов, каталитических свойствах разработанных биокатализаторов (ферментативной активности, субстратной специфичности, операционной стабильности), а также описаны условия проведения биокаталитических процессов с участием гетерогенных БК, таких как синтез акриламида и разнообразных сложных эфиров. С учетом средней активности (A), близкой к активности, измеряемой при времени полуинактивации ($t_{1/2}$), и операционной стабильности БК, характеризующейся величиной $t_{1/2}$, проведена довольно грубая оценка продуктивности биокатализаторов путем расчета количества произведенного ценного продукта (в тоннах) на 1 кг БК.

Ключевые слова: биокатализ, гетерогенные биокатализаторы, одноферментная конверсия субстрата, амидазы, гидролиз, акриламид, липазы, этерификация, сложные эфиры

DOI: 10.31857/S0453881123050052, EDN: TSVPPM

ВВЕДЕНИЕ

Биокатализ как самостоятельное научно-практическое направление биотехнологии сфор-

мировался более полувека тому назад и в начале своего становления назывался “инженерная (или прикладная) энзимология” [1–3]. Исследования

Сокращения и обозначения: СЭ — сложные эфиры; БК — биокатализатор; БКП — биокаталитические процессы; $A_{\text{имм}}$ — активность иммобилизованного фермента, $A_{\text{р-р}}$ — активность фермента в растворе, A — средняя активность БК; $t_{1/2}$ — время полуинактивации БК; ФАС — ферментативно-активная субстанция; НГ — нитрилгидратаза; КВУ — каталитический волоконистый углерод; ЖК — жирная кислота; МЭЖК — метиловые эфиры жирных кислот; ЭЭЖК — этиловые эфиры жирных кислот; ПАВ — поверхностно-активное вещество; ПА — панкреатическая липаза; ДЭЭ — диэтиловый эфир; УНТ — углеродная нанотрубка; Г — гексан; P — коэффициент распределения в двухфазной системе вода/октанол; КМ — компьютерное моделирование; TLL — липаза из *Thermomyces lanuginosus*.

в этой области полностью посвящены решению глубоко практических задач целенаправленного превращения (конверсии) исходного реагента (субстрата) в востребованный рынком продукт с помощью одной (реже нескольких) ферментативных реакций. Главной конечной целью, которая ставится перед специалистами в области биокатализа, является разработка всей технологии производства целевого продукта, включая приготовление коммерчески привлекательных высокоактивных и стабильных БК, дизайн высокопроизводительных реакторов (идеального смешения, или идеального вытеснения, или вихревого), специально сконструированных для биокаталитических процессов. В последнее время в связи с развитием молекулярной биологии и генетической инженерии возникает насущная необходимость конструирования рекомбинантных штаммов, в больших количествах продуцирующих целевой фермент с заданными и/или требуемыми каталитическими свойствами. При этом желательно, чтобы продуцируемый фермент был внеклеточным и секретировался в ростовую среду, что значительно облегчает его выделение и частичную очистку. Данное, несомненно, важное свойство генно-инженерных штаммов-продуцентов приводит к существенному снижению цены рекомбинантных ферментов и стоимости БК, приготовленных на их основе, и, в конечном итоге, к существенному удешевлению конечного рыночного продукта. Очевидно, что специалистам в области биокатализа требуются знания, навыки и компетенции из различных областей: биохимии, энзимологии, микробиологии и генной инженерии, ферментативного катализа, а также кинетики, макрокинетики, химической технологии и инженерных дисциплин.

Для успешного внедрения биокатализа в промышленное производство следует проводить научно-практические исследования в двух основных направлениях. Первое — это биокаталитические процессы получения *инновационного*, ранее не известного на рынке продукта, причем попытки получения данного продукта химическим путем являются явно безуспешными. Ярким примером является крупнотоннажное производство глюкозо-фруктозных сиропов из крахмала, последняя стадия которого — одноферментная изомеризация глюкозы с участием иммобилизованной глюкозоизомеразы [1, 4]. Второе направление — это биокаталитические, *альтернативные* химическим, процессы синтеза уже известного химикам продукта, но значительно лучшего качества, например, обладающего выраженной регио- или стереоспецифичностью, что не характерно для химических реакций. Примером может служить производство оптического *L*-изомера яблочной кислоты гидратацией фумаровой кислоты с участием иммобилизованной фумаразы [1]. С точки зрения химика, наиболее интересное направле-

ние в биокатализе — разработка альтернативных, низкотемпературных технологий для производства известных продуктов органического синтеза с помощью ферментов — уникальных катализаторов биологической природы. В монографиях [4–10] описаны разнообразные биокаталитические процессы (БКП) ферментативной конверсии субстратов в ценные продукты, приведены примеры БКП, реализованных в промышленном масштабе, и их технологические схемы.

Промышленная реализация *гетерогенных* БКП началась в 1970–1980 гг. В настоящее время эффективно работают 10 крупнотоннажных производств с участием гетерогенных биокатализаторов (табл. 1); 134 коммерческих биокаталитических процесса описаны в монографиях [1, 4–8]. Основой коммерчески привлекательного технологического решения БКП является активный и стабильный *гетерогенный биокатализатор*, приготовленный путем иммобилизации ферментативно-активной субстанции (ФАС) на/в различных по химической природе носителях/матрицах. В качестве ФАС используют не только выделенные индивидуальные ферменты, но и целые, частично или полностью разрушенные микроорганизмы-продуценты [11]. Носители неорганической природы, такие как природные минералы (глины, цеолиты), оксиды металлов и материалы на основе диоксида кремния (силикагели, аэросилы), рассматриваются как наиболее перспективные для производства коммерчески привлекательных БК благодаря их химической инертности, высокой устойчивости в реакционных средах и относительно низкой стоимости. Хотя неорганические носители уступают по адсорбционным свойствам органическим полимерам и полисахаридам (целлюлозе), но значительно превосходят их по механической прочности и гидродинамическим параметрам, что необходимо для эффективной работы реакторов различного типа, таких как проточные реакторы вытеснения с неподвижным или псевдооживленным слоем БК, либо периодические реакторы смешения, либо вихревые реакторы.

Следует еще раз подчеркнуть, что биокаталитические процессы промышленного масштаба (табл. 1, [8]) осуществляют в *гетерогенном варианте*, т.е., с участием гетерогенных (твердофазных) БК. Согласно всем приведенным в литературе экономическим оценкам, именно гетерогенные процессы, проводимые в реакторах непрерывного действия, являются наиболее экономически выгодными с точки зрения существенного снижения стоимости конечного продукта по сравнению с гомогенными технологиями. Так, компания “TANABE SEYAKU” (Япония, 1973 г.) сравнила затраты на производство ценного продукта — *L*-аспарагиновой кислоты — в гетерогенном и гомогенном вариантах. Расчеты показали, что за счет многократного использования иммоби-

Таблица 1. Промышленные биокаталитические гетерогенные процессы

Продукт	Фермент как активный компонент биокатализатора	Объем производства, т/год
Глюкозо-фруктозные сиропы	Глюкозоизомераза	10 ⁷
Акриламид*	Нитрилгидратаза	10 ⁵
Переэтерифицированные пищевые жировые продукты*	Липаза	10 ⁵
Безлактозное молоко	Лактаза	10 ⁵
Биодизель*	Липаза	10 ⁴
Модифицированные антибиотики* (ампицилин)	Пенициллин G ацилаза	10 ⁴
L-Аспарагиновая кислота (из фумаровой кислоты)	Аспартаза	10 ⁴
Аспартам® (посластитель)	Термолизин	10 ⁴
Энантиомеры спиртов и аминов* (хиральное разделение)	Липаза	10 ³

* Традиционные продукты химической промышленности.

лизированных ФАС и существенного повышения стабильности ключевого фермента аспартазы стоимость БК уменьшилась в ~9 раз, а затраты всего процесса, включающего стадию отделения готового продукта от БК и его очистку – в 1.4 раза [1]. С тех пор расчеты экономической эффективности гетерогенных биокаталитических процессов по сравнению с их гомогенными вариантами не изменились (или поменялись в более выгодную сторону), поскольку для иммобилизации применяют более дешевые рекомбинантные ферменты, получаемые методами генетической инженерии и молекулярного дизайна, а также апробируются подходы так называемой “ферментной инженерии”, заключающиеся в модуляции (изменении, управлении, контроле) каталитических свойств иммобилизованных ферментов путем выбора носителя и условий приготовления гетерогенных БК, что вполне созвучно названию и задачам “инженерной энзимологии” [1].

“Ферментная инженерия”, по мнению авторов обзора [12], полностью совместима с другими химическими и/или биологическими подходами, используемыми для улучшения функциональных свойств ферментов, и успех данной “инженерной” работы определяется доступностью широкого набора протоколов (способов) иммобилизации. Несомненно, управление функциональными свойствами ферментов с помощью “ферментной инженерии” является интересным и перспективным направлением в развитии гетерогенного биокатализа. Следует обратить также внимание на обзор [13], в котором авторы провели масштабный критический анализ данных из 519 литературных источников, в том числе из работ, выполненных в последние 5 лет. В этом обзоре описаны все существующие способы (протоколы) иммо-

билизации ферментов; влияние процесса иммобилизации на конечные свойства приготовленных БК; типы реакторов, условия масштабирования и осуществления промышленных биокаталитических процессов, а также проведено обсуждение исключительно коммерческих вопросов, например, логистических проблем, которые необходимо рассмотреть, прежде чем принимать решение об использовании иммобилизованного фермента в промышленных масштабах. Авторы на вопрос “Является ли иммобилизация ферментов зрелой дисциплиной?” дали следующий ответ: “хотя многие исследователи считают иммобилизацию ферментов зрелой дисциплиной, в которой почти все уже сделано, мы скорее считаем, что иммобилизация ферментов требует еще более глубоких исследований” для составления оптимальных протоколов иммобилизации, а также для объяснения нежелательных воздействий на фермент в процессе иммобилизации с целью исключения их негативного влияния на свойства приготовленного БК. Таким образом, можно сделать вывод о том, что, как и полвека тому назад, разработка активного и стабильного коммерчески привлекательного БК – это задача с оптимальным решением, в котором все компоненты – природа фермента и носителя, способ иммобилизации, условия реакции и процесса в целом – играют одинаково важную роль.

Основные требования к коммерческим гетерогенным БК, очевидно, определяются параметрами конкретного биокаталитического процесса, а также востребованностью и стоимостью конечного продукта на рынке. Так, технические условия к БК, осуществляющим синтез дорогостоящих хиральных производных для фармацевтической промышленности, отличаются от тех, что предъявляют к БК для многотоннажного произ-

Таблица 2. Сравнение стоимости иммобилизованного и растворимого фермента, используемых в биокаталитических процессах

Параметр	Сравнительный фактор
Фермент в растворе — основа для расчетов	1
Стабилизация фермента при иммобилизации	2
Стоимость 1 единицы активности (с учетом потери активности при иммобилизации, а также стоимости носителя и метода иммобилизации, затрат труда на приготовление гетерогенного биокатализатора)	1/10
Число рециклов при многократном использовании до потери 50% первоначальной активности	×200
Сравнительная стоимость иммобилизованного фермента	40/1

водства, например, глюкозо-фруктозных сиропов для пищевой промышленности. Как отмечалось выше, оптимальные носитель и метод иммобилизации для приготовления гетерогенного БК выбираются индивидуально и конкретно с учетом следующих основных требуемых параметров.

Первое — сравнительно высокая ферментативная активность, обеспечивающая конверсию субстрата, близкую к 50%, за десятки минут. В большинстве случаев при иммобилизации ФАС она частично или практически полностью теряется. Оптимальный баланс сохранившейся после иммобилизации активности фермента ($A_{\text{имм}}$) по сравнению с его нативной (природной) растворимой формой ($A_{\text{р-р}}$) следующий: сохранение активного состояния ФАС после иммобилизации — не менее чем на 45%; потеря активности вследствие инактивации самого фермента при взаимодействии с носителем — до 25%, “скрытая” $A_{\text{имм}}$ из-за диффузионных ограничений — не более 20%. Однако в некоторых случаях отношение $A_{\text{имм}}/A_{\text{р-р}}$ превышает 100%, наблюдается так называемая гиперактивация фермента, что особенно характерно для липаз, иммобилизованных на гидрофобных носителях, как описано ниже.

Второе требование к БК — высокая операционная стабильность в условиях его функционирования (эксплуатации), а также повышенная термостабильность, позволяющая проводить процесс со значительными скоростями в относительно стерильных условиях ($>50^\circ\text{C}$). Данный параметр БК обеспечивает работу реактора без его перезагрузки в течение продолжительного времени: в течение десятков-сотен реакционных циклов (для периодического процесса) и не менее 0.5–1 года (для непрерывного процесса).

Третье — относительно низкая стоимость БК, включая стоимость фермента как активного компонента, носителя и метода иммобилизации. Соблюдение этого условия способствует тому, что вклад БК в стоимость конечного продукта не превышает 10% (лучше 1%). Интересные результаты сравнительного анализа приведены в моногра-

фии [7] (табл. 2). Так, даже при достаточно низкой стабилизации иммобилизованного фермента (лишь в ~2 раза стабильнее растворимого аналога), но при возможности проведения 200 реакционных циклов, гетерогенный БК становится в 40 раз дешевле, чем его гомогенный аналог — фермент в растворе, который по сути является расходным материалом и теряется в 1-ом реакционном цикле.

Все перечисленные выше требования влияют на величину продуктивности коммерческих катализаторов, которая оценивается в количестве произведенного продукта (кг, т) на единицу катализатора (кг, л, м³) за время его функционирования (ч). Продуктивность как химических катализаторов, так и БК можно довольно грубо оценить путем умножения величины 1/2 начальной активности на время полуинактивации ($t_{1/2}$) в предположении, что процесс инактивации описывается кинетикой реакции 1-го порядка. Поскольку БК является сравнительно дорогостоящим катализатором, то в промышленных условиях его эксплуатация заканчивается при потере 75% первоначальной активности, а не 50%, как для катализатора химической природы, т.е., для оценки продуктивности БК используют $2t_{1/2}$ [1]. Например, если время полуинактивации БК ($t_{1/2}$) превышает 120 сут, то реактор работает без перезагрузки в течение 1 года, что обеспечивает суммарную продуктивность процесса, равную нескольким тонам продукта в расчете на 1 кг БК.

В настоящем обзоре приведены сведения о научно-практических исследованиях российских ученых, работающих в области гетерогенного биокатализа последние десятилетия. Описаны разработанные ими гетерогенные БК и их каталитические свойства, оценена их продуктивность, а также рассмотрены подходы к проведению альтернативных процессов ферментативной конверсии исходных реагентов (субстратов) в ценные, востребованные на рынке химические продукты. Наибольшее внимание уделено БК, активным компонентом которых являются иммобилизованные рекомбинантные липазы, осуществляющие

биокаталитические процессы низкотемпературного синтеза сложных эфиров. Обзор разделен на части, каждая из которых посвящена процессу одноферментной конверсии субстрата в соответствующий продукт химического синтеза — акриламид и сложные эфиры. В начале каждой части приведена краткая характеристика как соответствующего продукта, так и химического процесса его промышленного производства. Затем рассмотрен альтернативный биокаталитический метод получения того же самого химического продукта с участием БК, способы приготовления которых защищены патентами РФ.

ЧАСТЬ 1. АКРИЛАМИД, АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Акриламид (2-пропенамид, амид акриловой кислоты), $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ — мономер, применяемый в основном в многотоннажном производстве полимеров, имеющих общее название полиакриламиды. В промышленности акриламид получают в результате проведения следующих процессов. Первый — гомогенный гидролиз акрилонитрила 84.5%-ной серной кислотой при 80–100°C в присутствии ингибиторов полимеризации (соли Cu или Fe, сера, фенотиазин). Затем образовавшуюся сернокислую соль акриламида нейтрализуют стехиометрическим количеством NH_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковое молоко). Второй — гетерогенный гидролиз акрилонитрила при 80–120°C в присутствии медных катализаторов (медь Ренея, $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), который характеризуется высокой степенью превращения акрилонитрила, равной 98.5%; при этом основной примесью является гидроксипропионитрил (менее 0.1%). Гетерогенный процесс по экономическим показателям выгоднее гомогенного, кроме того, отвечает требованиям защиты окружающей среды.

Акриловая кислота (пропеновая кислота, этиленкарбоновая кислота), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — простейшая одноосновная непредельная монокарбоновая кислота. Служит исходным сырьем в производстве лаков, дисперсий, входящих в состав водоэмульсионных красок, полиакрилонитрильных волокон и акриловых каучуков, строительных смесей и клеев, суперабсорбентов. Существует несколько промышленных способов получения акриловой кислоты, среди них: гидролиз акрилонитрила до кислоты, гидролиз этиленциангидрина; гидрокарбоксилирование ацетилена; парофазное окисление пропилена кислородом (O_2) на молибденовых, кобальтовых, висмутовых катализаторах с промежуточным образованием акролеина; гидролиз *n*-пропиолактона; окислительное карбонилирование этилена. Например, одностадийный процесс фирмы “STANDARD OIL” основан на прямом окислении пропилена кисло-

родом воздуха в присутствии водяного пара над молибденовисмутовым катализатором при 290–400°C и давлении 1–2 МПа. Выход акриловой кислоты при этом не превышает 70%, поскольку совмещение двух стадий с разными оптимальными условиями не способствует повышению селективности. Поэтому данный процесс проводят в две стадии, что представляет собой более экономичное и технологически гибкое решение. Крупнейшие производители акриловой кислоты — зарубежные компании “DOW”, “BASF”, “ARKEMA” и “NIPPON SHOKUBAI”. На российском рынке единственное предприятие ОАО “СИБУР-Нефтехим” производит акриловую кислоту в объеме 31 тыс. т в год.

Опишем кратко альтернативные биокаталитические способы получения акриламида и акриловой кислоты. Известны природные ферменты, которые могут быть активными компонентами гетерогенных БК для таких процессов: нитрилгидратаза (нитрилгидролаза, КФ 4.2.1.84), нитрилаза (нитриламиногидролаза, КФ 3.5.5.1) и амидаза (ациламидамидогидролаза, КФ 3.5.1.4). Нитрилгидратаза (НГ), ключевой фермент метаболизма нитрилов у микроорганизмов, катализирует реакцию гидратации нитрилов до амидов. Нитрилаза гидролизует нитрилы до карбоновых кислот. Амидаза гидролизует амиды в соответствующие карбоновые кислоты. Как видно из табл. 1, именно нитрилгидратаза является активным компонентом БК для промышленного производства акриламида из соответствующего нитрила. В России биотехнологический способ получения акриламида основан на использовании высокопродуктивных штаммов родококков *Rhodococcus rhodochrous* M8 и *R. rhodochrous* M20 [14]. Данный процесс реализован ЗАО “БИОАМИД” (Саратов, Россия, <http://www.bioamid.ru>) с участием БК М33 при 30°C.

Рассмотрим отечественные разработки гетерогенного процесса получения акриламида, выполненные научным коллективом сотрудников Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (Пермь) [15–17]. Для приготовления гетерогенных биокатализаторов авторы использовали нитрилгидратазу, выделенную из микроорганизмов *Rhodococcus ruber* gt1 из коллекции микроорганизмов этого Института. Для адсорбционной иммобилизации фермента были изучены следующие неорганические носители (табл. 3):

1) оксиды алюминия различных модификаций (α -, γ - Al_2O_3 производства ОАО “Катализатор”, Новосибирск) в виде колец, черенков, гранул;

2) зауглероженные носители ($\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$), на поверхности которых был синтезирован слой каталитического волокнистого углерода (КВУ) путем высокотемпературного пиролиза водород-пропан-бутановой смеси на нанесенных Co-, Ni-катализаторах, как описано в [15];

Таблица 3. Характеристики неорганических носителей-адсорбентов и их адсорбционная способность, каталитические свойства иммобилизованной нитрилгидратазы

Носитель	Содержание С, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм	Величина адсорбции НГ*, мг/г	Активность БК, мкмоль мин ⁻¹ г ⁻¹	Удельная активность НГ**, мкмоль мин ⁻¹ мг ⁻¹	Сохранившаяся активность БК после 5-ти реакционных циклов, % от первоначальной	Ссылка
α -Al ₂ O ₃	0	0.5	1400	5.6	162	29	5	[15, 16]
	3.1	9	23	18.2	127	7	37	
α -Al ₂ O ₃	0	13	51	1.8	54	30	63	
	0.5	15	54	2.8	22	8	52	
γ -Al ₂ O ₃	0	246	8	2.0	36	18	23	
	2.5	206	8	17.2	34	2	27	
γ -Al ₂ O ₃ (СУМС®)	20	200	10	63.0	1890	30	10	[17, 18]
Сибунит®	99	440	18	45.6	456	10	30	
Активированный хитозан	44	н/о***	н/о***	0.5	300	150	1200	

* Условия адсорбции: 20 ± 2°С, начальная концентрация белка в растворе — 14 мг/мл, продолжительность адсорбции — 9 сут.

** Для сравнения: удельная активность НГ в растворе — 300 мкмоль мин⁻¹ мг⁻¹.

*** Не определено.

3) коммерческий пироуглеродсодержащий адсорбент марки СУМС®;

4) углеродный носитель марки Сибунит®;

5) хитозан, активированный 0.1% бензохиноном.

Анализ полученных результатов, представленный в табл. 3, показал следующее:

i) поскольку все изученные неорганические носители на основе Al₂O₃ являются мезопористыми (диаметр пор 10–50 нм), “скрытая” из-за диффузионных ограничений нитрилгидратазная активность была невелика;

ii) при зауглероживании оксидов алюминия (до 20 мас. % С) величина адсорбции НГ многократно (на порядок) увеличивалась. Так, максимальная величина адсорбции, равная 63 мг/г, наблюдалась при иммобилизации НГ на СУМС®;

iii) при синтезе КВУ на поверхности Al₂O₃ (до 3 мас. % С) активность БК уменьшалась в 1.5–2 раза;

iv) нитрилгидратаза, адсорбированная на незауглероженных (исходных) оксидах алюминия, проявляла удельную активность ($A_{уд}$) в 3–9 раз более высокую, чем НГ, адсорбированная на КВУ-содержащих адсорбентах;

v) на носителях марки СУМС® (20 мас. % С) и Сибунит (99% С), на поверхности которых присутствовал глобулярный пироуглерод, активности БК были сравнительно высокими, равными соответственно ~1900 и ~500 мкмоль мин⁻¹ г⁻¹ (табл. 3).

Наблюдаемая зависимость каталитических свойств иммобилизованной нитрилгидратазы от nanoструктуры поверхностных углеродных отложений — углеродных нановолокон или глобулярного пироуглерода, являлась, безусловно, интересной. Из табл. 3 также следует, что при адсорбционной иммобилизации нитрилгидратаза сохранила не более 10% активности фермента в растворе, по-видимому, из-за деформационных искажений молекул НГ при взаимодействии с поверхностью неорганических носителей. С другой стороны, при иммобилизации на активированном хитозане НГ отношение $A_{имм}/A_{р-р}$ составило около 50%, при этом величина удельной ферментативной активности, а также операционная стабильность БК были максимальными (табл. 3) [16, 17]. Кроме того, иммобилизация НГ на хитозане повышала термостабильность фермента при 70°С по сравнению с его гомогенным аналогом (ферментом в растворе). Дополнительно температурный оптимум ($T_{опт}$) реакции биоконверсии ацетонитрила сдвинулся на 5–15°С в область более высоких температур [17]. Интересно, что в течение первых 2–6 реакционных циклов наблюдалась выраженная активация БК: так, удельная активность иммобилизованной НГ возросла в 18 раз, с 9 до 160 мкмоль мин⁻¹ мг⁻¹ (рис. 1) [17]. В последующих 50-ти циклах активность БК постепенно снижалась, однако и в 50-ом цикле превышала первоначальную активность БК в 3.5 раза (рис. 1). Авторы рассчитали, что в изученных условиях при многократном, в течение 50 циклов, исполь-

зовании приготовленного БК, содержащего 1.4 мг НГ, было получено 60 ммоль акриламида за 8.3 ч [17]. Продуктивность, оцененная из данных рис. 1, составила 4.5 т на 1 кг иммобилизованного фермента или 0.04 т на 1 кг БК. Биокатализатор, приготовленный иммобилизацией НГ на активированном хитозане, а также способ синтеза амидов, включая акриламид и никотинамид, с участием этого БК, были защищены патентом РФ [18]. Как описано в [18], трансформацию нитрилов проводили в водной или буферной среде pH 6–8 при 20–25°C в реакторе периодического действия. Начальная концентрация нитрила составляла 10 мас. %; после полной трансформации субстрата добавляли новую порцию нитрила. Выход акриламида, как показали расчеты, равен 4.3–6.4 т продукта на 1 кг фермента [18]. Продуктивность БК была оценена как 0.06 т на 1 кг БК.

Для приготовления БК с активностью нитрилазы авторы применяли фермент, выделенный из *Pseudomonas fluorescens* C2, иммобилизацию которого проводили на хитозане [19]. Активация хитозана бензохиноном привела к изменению биокаталитических свойств иммобилизованного фермента: удельная активность нитрилазы возросла в 2–3 раза, операционная стабильность также увеличилась [19]. С участием БК, приготовленных иммобилизацией нитрилазы на немодифицированном и активированном хитозане, за 312 ч их работы при 22°C в течение нескольких десятков циклов авторы получили соответственно 19 и 70 мг акриловой кислоты на 1 мг фермента [19]. Продуктивность такого БК по оценкам была достаточно низкой и не превышала 0.1 т на 1 кг фермента, что в 50 раз ниже продуктивности иммобилизованной НГ, дающей в среднем 5 т продукта на 1 кг фермента, как описано выше.

Для приготовления БК с активностью амидазы авторы использовали фермент, выделенный из *R. rhodochrous* 4-1 [20]. Иммобилизацию проводили адсорбцией амидазы на неорганических носителях марок СУМС® и Сибунит®, а также путем ковалентного связывания фермента с

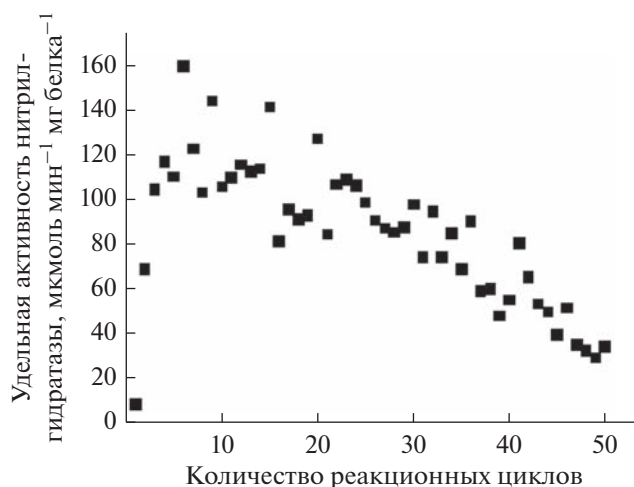


Рис. 1. Операционная стабильность нитрилгидратазы, иммобилизованной на активированном хитозане. Условия реакции: 22°C, 0.58 М раствор акрилонитрила, калий фосфатный буфер, pH 7.2 ± 0.2, продолжительность реакционного цикла — 10 мин (с разрешения авторов [17]).

активированным хитозаном или образованием в отсутствие носителя агрегатов фермента, поперечно сшитых с помощью глутарового диальдегида или бензохинона во время высаливания белка сульфатом аммония [20]. Как видно из табл. 4, амидаза, иммобилизованная на активированном хитозане, обладала активностью, составляющей 50–60% от величины A_{p-p} , отличалась повышенной термостабильностью и сохранила более 20% первоначальной активности после 5 реакционных циклов продолжительностью 24 ч каждый. Расчет показал, что с участием этого БК в результате конверсии 0.05 М акриламида в течение 144 ч было получено 30 мг акриловой кислоты на 1 мг фермента [20].

В настоящее время авторы проводят исследования по разработке целноклеточных гетерогенных БК, приготовленных иммобилизацией клеток микроорганизмов *Rhodococcus* sp., обладаю-

Таблица 4. Активность иммобилизованной амидазы в зависимости от способа приготовления БК [20]

Носитель	Способ иммобилизации амидазы	Удельная активность фермента*, мкмоль мин ⁻¹ мг ⁻¹	Активности, сохранившейся после иммобилизации, %
СУМС®	Адсорбция	0.83	20
Сибунит®	Адсорбция	1.18	28
Хитозан активированный	Ковалентное связывание	2.50	60
Отсутствует	Поперечная сшивка глутаровым диальдегидом	1.34	32
Отсутствует	Поперечная сшивка бензохиноном	0.44	10

* Для сравнения: удельная активность амидазы в растворе — 4.17 мкмоль мин⁻¹ мг⁻¹.

щих высокой НГ-активностью, на углеродных носителях, в том числе на основе наноструктурированного углерода. Данные целлюлозные БК защищены патентами РФ [21, 22], однако описание этих биокатализаторов и условий процесса получения амидов находится вне темы данного обзора.

ЧАСТЬ 2. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

2.1. Биодизель

Биодизелем называют смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), входящих в состав растительных масел, образовавшихся в процессе метанолиза триглицеридов. В качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания используют как чистый биодизель (обозначается как В100), так и его смеси в любых пропорциях с традиционным углеводородным дизельным топливом. Наиболее распространенной маркой является топливо В20, в составе которого 20% приходится на биодизель, 80% — на дизель (цифра после буквы В обозначает процентное содержание биодизеля). При применении смесей В5–В20 не требуется технических изменений в двигателях внутреннего сгорания, поскольку они имеют очень близкие к дизельному топливу физико-химические показатели (вязкость, теплотворность). Технологии гомотенного процесса получения биодизеля из растительного масла с участием едкого кали в качестве катализатора сравнительно просты и описаны в Интернете (например, биодизель своими руками в домашних условиях, <https://cotlix.com/proizvodstvo-biodizelya-v-domashnix-usloviyax>). Мини-заводы по производству биодизеля продаются и могут быть установлены не только на сельскохозяйственных предприятиях, но и вблизи крупных ресторанных комплексов, отходами которых являются использованные растительные масла и фритюры. Процесс метанолиза (реже этанолиза) растительного масла проводят при 60°C и 1 бар в присутствии катализатора — гидроксида калия или натрия. Легкие верхние фракции содержат эфиры жирных кислот (биодизель), нижние фракции, называемые глицериновой фазой, — глицерин, метанол и щелочь. Глицериновая фаза представляет серьезную проблему с точки зрения ее утилизации из-за высокой щелочности и содержания токсичного метанола. Основным технологический показатель процесса получения дизеля — выход метиловых эфиров жирных кислот, который должен быть не ниже 96%. Следует отметить, что необходима тщательная очистка (промывание) эфиров от продуктов омыления жирных кислот щелочью, а также от токсичного метанола. Обязательной стадией является “сушка” биодизеля, так как вода приводит к микробиологическому заражению и образованию жирных кислот,

вызывающих коррозию металлических деталей. Срок хранения биодизеля не превышает 3 мес.

Обзор [23], содержащий 272 ссылки, посвящен современному состоянию и перспективам производства биодизеля. Описаны современные технологии химической и биокаталитической переэтерификации и алкохолиза триглицеридов растительных масел и их отходов. Основное внимание уделено катализаторам химической природы: гетерогенным кислотнo-основным на основе нанесенных оксидов металлов, таких как CaO/SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KOH}$, $\text{KF/CaO-Fe}_3\text{O}_4$; индивидуальным соединениям CaSn(OH)_6 и BaAl_2O_4 (приведены 19 примеров). Например, практически полная конверсия триглицеридов (99%) достигается при метанолизе рапсового и соевого масел на катализаторах Na/Al-SBA-15 за 6 ч при 65°C или $\text{CaO@}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за 3 ч при 70°C [23]. Более глубокий анализ гетерогенных биокаталитических процессов получения биодизеля проведен в работе [24].

Первый биокаталитический процесс метанолиза отработанных пищевых масел мощностью 10 тыс. тонн был реализован в периодическом режиме в 2007 г. Гетерогенный биокатализатор для него был приготовлен путем иммобилизации липазы из *Candida* sp. [25]. В настоящее время интенсивные исследования процессов ферментативной переэтерификации триглицеридов растительных масел в эфиры жирных кислот продолжаются; в них используют термостабильные рекомбинантные (генно-инженерные) липазы как в растворимом, так и в иммобилизованном состоянии. В литературе [23–29] достаточно подробно описаны свойства БК, в том числе коммерческих Novozyme® 435, Lipozyme®, а также технологические характеристики процесса производства биодизеля (табл. 5). Внимание уделяется следующим вопросам:

- 1) исходное сырье (масло) и условия его биоконверсии (температура, соотношение реагентов, органический растворитель);
- 2) реакторы и режимы проведения процесса (периодический, непрерывный);
- 3) побочные продукты и способы их утилизации (табл. 5).

В работе [30] описан процесс получения нового продукта под названием “Экодизель”, представляющего собой смесь этиловых эфиров жирных кислот с моноглицеридами масла и этанолом, путем этанолиза подсолнечного масла с участием гетерогенных БК, приготовленных адсорбцией коммерческой липазы В из *Candida antarctica*. Выход Экодизеля составил 80% за 3 ч при 30°C [30]. Экодизель, аналогично биодизелю, смешивается с традиционным дизелем в любых пропорциях и используется как компонент горючего для двигателей внутреннего сгорания. Ис-

Таблица 5. Сравнительная характеристика низкотемпературных (не выше 50°C) биокаталитических процессов получения биодизеля путем метанолиза растительных масел, включая отходы от приготовления пищи

Биокатализатор	Исходное сырье	Скорость образования МЭЖК, г л ⁻¹ ч ⁻¹	Максимальный выход МЭЖК в оптимальных условиях, %, за х ч
Цельно-клеточный на основе химерной <i>P. pastoris</i>	Соевое масло рафинированное	37.7	94% за 12 ч
	Кукурузное масло рафинированное	37.8	95% за 12 ч
	Канализационное масло	43.8	91% за 10 ч
Lipozyme® TL IM	Соевое масло рафинированное	61.9	98% за 12 ч
	Кукурузное масло рафинированное	39.3	86% за 12 ч
	Подсолнечное масло рафинированное	89.9	83% за 7 ч
Novozyme® 435	Соевое масло рафинированное	14.2	97% за 15 ч
	Кукурузное масло рафинированное	11.7	94% за 45 ч
	Подсолнечное масло рафинированное	15.8	99% за 50 ч
Lipozyme® TL IM + Novozyme® 435	Отходы от жарки	63.2	100% за 12 ч
	Отходы от приготовления пищи	38.0	83.5% за 10 ч
	Отработанное масло	36.0	95% за 12 ч

следования операционной стабильности в большинстве работ ограничивались 5–10 реакционными циклами, в течение которых БК сохраняли не менее 80% первоначальной активности. В работе [24] было осуществлено 20 реакционных циклов, при этом БК сохранил 85–90% первоначальной активности (это лучший результат).

Хорошо известно, что метанол и этанол инактивируют практически все известные жизненно важные ферменты, в том числе липазы, поэтому для достижения высокой степени конверсии триглицеридов эти спирты добавляют в реакционные среды постепенно, небольшими порциями после их полного превращения. Авторы [28, 30] вместо низших спиртов использовали менее токсичные метил- или этилацетаты, и исследовали параметры процесса переэтерификации растительного (подсолнечного, касторового) масла с применением вышеуказанных доноров ацила. Результаты работы [28] описаны ниже. В [30] было показано, что биокатализатор Lipozyme® TL IM в изученных условиях обладал сравнительно высокой активностью: максимальный выход МЭЖК составил $70 \pm 2\%$ при 40–60°C; кроме того, БК не терял активности в течение 5 реакционных циклов продолжительностью 24 ч каждый. Следует отметить, что образующиеся в данном процессе различные ацилпроизводные глицерина являются также ценными рыночными продуктами с высокой потребительской стоимостью. Например, моно- и триацилпроизводные глицерина используют в качестве топливной добавки для улучшения эксплуатационных свойств биодизеля и бензина, ацетаты глицерина входят в состав отвердителей. Триацилглицерин (триацетин)

широко применяют в пищевой промышленности благодаря его влагоудерживающим свойствам, а также в табачной промышленности для пропитки сигаретных фильтров.

В России систематические исследования процессов получения биодизеля из растительных масел не проводились и не проводятся, поскольку считается, что для России вопрос использования биодизеля в качестве добавки к традиционному дизелю не актуален. В настоящем обзоре описаны результаты немногочисленных публикаций.

Научно-исследовательские работы были выполнены в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина. В [31] изучен процесс метанолиза триглицеридов жирных кислот растительного масла с участием БК двух типов, приготовленными как на основе иммобилизованных клеток *Yarrowia lipolytica* (цельноклеточный БК), так и на основе липазы – фермента, выделенного из *C. antarctica* (ферментный БК). Процесс проводили в периодическом режиме при 25°C со ступенчатым добавлением метанола. Выход МЭЖК составил 27% (за 72 ч) и 21% (за 24 ч) соответственно для указанных БК. Следует учесть, что продолжительность процесса с участием цельноклеточного БК и его содержание в реакционной среде были в 3 раза выше [31]. Компонентный состав продуктов метанолиза с использованием БК двух типов значительно различался между собой: так, для цельноклеточного БК было обнаружено значительное количество моноацилглицеридов (38%), для ферментного БК – содержание свободных жирных кислот составило ~14%, что недопустимо для биодизеля. Авторы [31] сделали вывод о том, что БК, полу-

ченные иммобилизацией клеток микроорганизмов-продуцентов липазы, эффективнее с экономической точки зрения, поскольку характеризуются более высокой конверсией триглицеридов, а также менее затратной и трудоемкой процедурой их приготовления из-за отсутствия сложных и дорогостоящих стадий выделения и очистки ферментов. В работе [32] авторы описали свойства целноклеточного БК, полученного путем включения мицелия плесени *Aspergillus niger* в полиуретановую пену. Метанолиз подсолнечного масла проводили в реакторе с неподвижным слоем биокатализатора. В изученных условиях максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот (биодизеля) составил 23% при 28°C [32].

В работе [33] сотрудниками Института катализа (ИК) СО РАН был приготовлен ферментный биокатализатор путем ковалентного связывания рекомбинантной липазы из *Geobacillus stearothermophilus* G3, сконструированной авторами методами генетической инженерии, с мезопористым аминированным силикагелем, активированным глутаровым диальдегидом. Метанолиз подсолнечного масла осуществляли в периодическом режиме при 40°C в присутствии *трет*-бутанола, содержание БК в реакционной среде – 20 мас. %. В изученных условиях выход МЭЖК был равен 43% за 96 ч. БК сохранил 52% первоначальной активности после 20 реакционных циклов, расчетное время полуинактивации составило 477 ч. БК защищен патентом РФ [34], однако следует отметить, что данный биокатализатор не удовлетворяет требованиям к коммерческим БК, описанным выше, прежде всего, имеет высокую стоимость.

Авторы работы [28], также сотрудники ИК СО РАН, разработали гетерогенный БК для получения эфиров ЖК путем переэтерификации растительных (подсолнечного, льняного) масел с участием метил- или этилацетата. Описанный в [35] оригинальный метод иммобилизации ФАС путем “замуровывания” в ксерогель диоксида кремния микробальной биомассы одновременно с некоторыми функциональными реагентами, например, активаторами ферментов, был специально придуман для приготовления целноклеточных БК на основе микроорганизмов, практически не способных к адгезии на твердых поверхностях. Активным компонентом БК для получения биодизеля были полностью разрушенные клетки (лизаты) рекомбинантного (генно-инженерного) штамма-продуцента липазы *гE. coli/lip*, специально сконструированного и подробно описанного в работе [36]. Приготовленные целноклеточные БК представляли собой органо-минеральные (гибридные) композиты, обладающие ферментативной активностью. Минеральной (неорганической) матрицей) являлся ксерогель диоксида кремния, образующийся при высушивании SiO_2 -гидрогеля, образовавшегося в результате протекания

золь–гель процессов в растворах силиката натрия; органическим компонентом – биомасса из лизатов *гE. coli/lip* и влагоудерживающий агент (мальтодекстрины). Выбор оптимального состава таких многокомпонентных БК осуществляли при одновременном выполнении следующих основных условий: во-первых, достижение максимальной биокаталитической активности в условиях реакции переэтерификации в безводных средах (с содержанием 0.1–1% H_2O); во-вторых, приготовление гранул БК с высокой механической прочностью, обеспечивающей стабильную работу БК в условиях реакционной среды. Этим требованиям удовлетворял следующий состав (мас. % по сухим веществам): SiO_2 – не менее 20; биомасса из лизатов *гE. coli/lip* – не более 40; мальтодекстрины – не менее 10 [28].

Процесс получения биодизеля – этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) – с участием приготовленных БК проводили в периодическом и непрерывных режимах путем переэтерификации подсолнечного масла и этилацетата в гексане при 40°C [28]. Хроматографический анализ продуктов реакции показал, что в данной реакции образовывались этиловые эфиры пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой кислот, входящих в состав растительного масла. В оптимальных условиях непрерывного процесса в реакторе с неподвижным слоем БК максимальная конверсия триглицеридов в ЭЭЖК была равна 60% при времени контакта 3.5 ч и мольном соотношении масла и этилацетата 1 : (15–20) [28]. Время полуинактивации приготовленных БК в условиях периодического процесса составило 720 ч (рис. 2) [28]. Продуктивность БК, оцененная на основе экспериментальных результатов, составила не менее 3 т биодизеля на 1 кг БК. Биокатализатор с оптимальным составом, способ его приготовления и способ ферментативной переэтерификации растительных масел защищены патентом РФ [37].

Следует еще раз отметить, что в РФ систематические исследования по разработке коммерческих БК для получения биодизеля из растительных масел не проводились. В литературе представлены единичные научно-исследовательские работы в этой области, выполненные в разных организациях, в том числе в НИЦ “Курчатовский институт” [38, 39].

2.2. Сложные эфиры

Синтез сложных эфиров (СЭ) карбоновых кислот, в том числе насыщенных монокарбоновых (жирных) кислот (ЖК) протекает в процессе их этерификации спиртами. Сложные эфиры используют в качестве душистых веществ, разнообразных отдушек, а также смягчающих и поверхностно-активных (ПАВ) компонентов, востребо-

ванных в пищевой, парфюмерной и косметической промышленности [5, 40–42]. Сложные эфиры ЖК с многоатомными спиртами, например, этиленгликолем и полиэтиленгликолем, применяют как ПАВ и *присадки к моторным маслам*. Эфиры жирных кислот с углеводами (глюкозой, фруктозой, маннозой, арабинозой) нашли употребление как подсластители и неионные, биodeградируемые, нетоксичные сурфактанты, кроме того, данные эфиры обладают выраженным противомикробным действием, что позволяет использовать их в медицине [5, 43–45]. В табл. 6 приведены примеры сложных эфиров *душистых веществ* и соответствующие им запахи [41, 42]. Следует отметить, что рынок душистых веществ и ароматизаторов, оцененный в 2019 г., составлял 28 \$ млрд. Ожидается, что совокупный годовой темп его роста с 2021 по 2027 г. будет 4.7% (до 35 \$ млрд) (Flavors and Fragrance Market Size, Share & Trends Forecast by 2027, <https://www.alliedmarketresearch.com/flavors-and-fragrances-market>).

В настоящее время сложные эфиры как ценные продукты органического синтеза получают преимущественно, традиционными химическими методами с применением сильных кислот в качестве катализаторов. Известны также гетерогенные катализаторы, например, модифицированные $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$, позволяющие синтезировать метиловые эфиры жирных кислот с выходом 80–90% при повышенных температурах (120–160°C) [46]. Биокаталитические “зеленые” процессы синтеза разнообразных СЭ, основанные на использовании фермента липазы в качестве активного компонента БК, описаны в обзорах [44, 47–51].

Первые исследования возможности катализа липазами реакций синтеза сложных эфиров в практически безводных средах органических растворителей были проведены в 1990-х гг., и их результаты опубликованы в [52–55]. В работах [52–54] липазы применяли в виде порошков лиофильно высушенных ферментов, которые добавляли в среды, содержащие два субстрата (кислоту, S_1 , и спирт, S_2) в органическом растворителе (гексан, толуол, дихлорэтан, простые эфиры). Согласно результатам одной из первых работ [54] по этерификации каприновой (декановой C_{10}) кислоты додеканолом (C_{12}) с помощью микробных липаз, выделенных из *Rhizopus miehei* и *C. rugosa*, при увеличении активности воды (a_w) в гексане скорость реакции этерификации возрастала в 2–10 раз. В работе [55] был приготовлен БК путем адсорбционной иммобилизации липазы из *C. rugosa* на макропористом полипропилене марки Accurel EP100K. Авторы определили кинетические параметры, такие как максимальная скорость реакции ($V_{\max}$) и константы Михаэлиса (K_M), а также специфичность биокатализа в реакции этерифика-

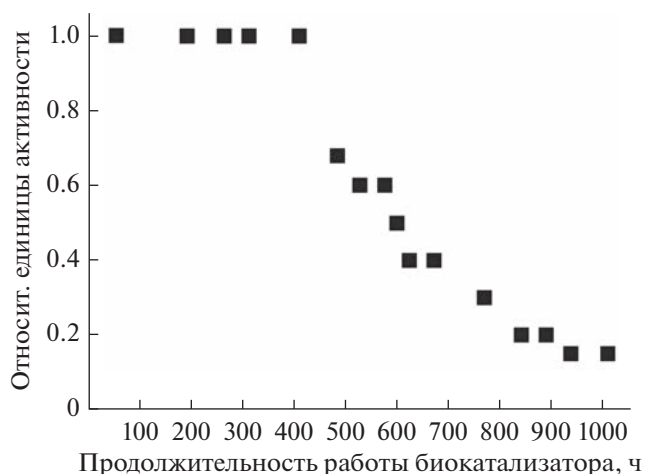


Рис. 2. Стабильность БК в реакции этерификации подсолнечного масла и этилацетата. Условия реакции: 40°C, 0.1 М масло, 2.3 М этилацетат, гексан, реактор смешения, скорость перемешивания — 150 об./мин. Продолжительность каждого реакционного цикла — 5 ч.

ции ЖК сулкатолом (*R*-, *S*-6-метил-5-гептен-2-ол), протекающей в толуоле при оптимальной активности воды ($a_w = 0.76$). Было показано, что величина $V_{\max}$ (мкмоль $\text{с}^{-1} \text{ кг}^{-1}$) уменьшалась в ряду кислот: C_{12} (112) > C_{10} (94) > C_8 > $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$ (33) > C_{16} (21) > C_{18} (12) $\gg$ C_6 (2). При этом максимальное сродство в субстрату-кислоте, характеризующееся величиной K_M , наблюдалось для масляной (C_4) и капроновой (C_6) кислот (0.0039 и 0.0143 моль л^{-1} соответственно), минимальное — для лауриновой (C_{12}), миристиновой (C_{14}) и пальмитиновой (C_{16}) кислот (0.492, 0.745 и 0.415 моль л^{-1} соответственно). Удивительно, что липазы проявляют свои уникальные каталитические свойства не только в органических растворителях, но и в суперкритических условиях CO_2 при давлении 13–18 МПа [56].

Очевидно, что отделение тонкодисперсных порошков лиофилизированных ферментов из реакционных сред, содержащих летучие вещества (эфиры, спирт, растворители) путем фильтрации или центрифугирования представляло определенные трудности. Приготовление гетерогенных БК путем иммобилизации липаз на гранулированных носителях позволяло легко решить данную проблему, а также организовать процесс производства ценного конечного продукта — сложного эфира — в реакторах непрерывного и периодического действия. В настоящее время гетерогенные БК, обладающие активностью липазы, в том числе производимые ведущей компанией “NOVO” (“Novozyme”), торговых марок Novozym® и Lypzyme® активно исследуются в низкотемпературных “зеленых” процессах синтеза разнообразных сложных эфиров.

Таблица 6. Душистые вещества на основе сложных эфиров, их запахи и области применения

Эфир (C_x — количество атомов углерода в кислоте)	Запах	Область применения
Этиловые эфиры		
Этилпропионат (C_3)	Фруктовый (спелое яблоко)	Пищевая промышленность (напитки, сиропы)
Этилбутират (C_4)	Фруктовый (ананас, маракуйя, свежее красное яблоко, клубника)	
Этилпентаноат (C_5)	Анисовое семя	
Этилгексаноат (C_6)	Спелые ягоды	
Этилгептаноат (C_7)	Спелый виноград	
Этилоктаноат (C_8)	Кокосовый	
Этиллаурат (C_{12})	Фруктово-цветочный	Товары бытовой химии (мыло, синтетическое моющее средство)
Этилбензоат	Фруктовый	Товары бытовой химии (цветочное мыло)
Бутиловые эфиры		
Бутилбутират (C_4)	Ананас	Пищевая промышленность (напитки, сиропы)
<i>изо</i> -Бутилгексаноат (C_6)	фруктово-винный аромат с ноткой ананаса	
<i>н</i> -Бутилгексаноат (C_6)	Фруктовый	
Бутилбензоат	Амбра	Парфюмерия (цветочные букеты)
Другие		
<i>изо</i> -Пентилпропионат (C_3)	Фруктовый (груша, ананас)	Пищевая промышленность Парфюмерия
Гексилгексаноат (C_6)	Свежая зелень	
Аллилгексаноат (C_6)	Сильный фруктовый аромат ананаса с жирной ноткой и оттенком рома	
Децилацетат (C_2)	Грушевый	

Работы по изучению реакций этерификации с использованием липаз были начаты в 1990-х гг. в Казанском государственном технологическом университете (КГТУ, сейчас — ФГБОУ ВО КНИТУ). В настоящем обзоре приведена полная библиография публикаций этого коллектива. Авторами-преподавателями КНИТУ разработана методика ферментативного синтеза СЭ, вошедшая в учебное пособие «Ферменты. Лабораторный практикум» [57]. Пособие было передано на выставку учебной литературы в Париже, награждено дипломом Европейской научно-промышленной палаты и золотой медалью «За выдающиеся достижения».

Впервые в 1998 г. проведен синтез эфиров лауриновой (C_{12}) и пальмитиновой (C_{16}) жирных кислот с деканолом (C_{10}) в неводных средах (гексан, октан) с помощью панкреатической липазы (ПЛ), выделенной из печени крупного рогатого скота и лиофильно высушенной [58]. В результате были

получены дециловые эфиры высших жирных с выходом 72–78% за 24–48 ч при 25°C (табл. 7). В дальнейшем (до 2020 г.) научный коллектив проводил систематические исследования реакций этерификации, катализируемых ПЛ, публикуя свои результаты в вестниках университетов [59–67], затем в журнале «Катализ в промышленности» [68–71]. Обзорная статья [71], содержащая 85 ссылок, также включает полную библиографию (15 ссылок) работ этого коллектива (рук. Гамаюрова В.С.). Здесь же представлена информация о механизме катализа липазами. В табл. 7 приведены лучшие результаты научно-исследовательских работ научного коллектива КНИТУ, выбранные по максимальной достигнутой конверсии кислоты (выхода эфира, %) в течение одного реакционного цикла с известной продолжительностью (ч). Эти данные позволяют приблизительно оценить скорость реакции ферментативной этерификации и

Таблица 7. Параметры реакции синтеза некоторых сложных эфиров не иммобилизованными липазами

Кислота S_1	Спирт S_2	Мольное отношение $S_1 : S_2$	Максимальный выход эфира, % (условия реакции: T , °C, продолжительность цикла), растворитель	Ссылка
Лауриновая (C_{12})	Деканол (C_{10})	1 : 1.5	78% (25°C, 24 ч), гексан	[58]
Валериановая (C_5)	<i>изо</i> -Пентанол (C_5) (изоамиловый спирт)	1 : 4	94% (30°C, 24 ч), гексан	[59]
Лауриновая (C_{12})	Этанол (C_2)	1 : 4	83% (32°C, 24 ч), гексан	[60]
Лауриновая (C_{12})	1,4-Бутиленгликоль	1 : 5	78% (30°C, 24 ч), гексан	[62]
Масляная (C_4)	Бензиловый спирт	1 : 1.5	91% (30°C, 24 ч), гексан	[64]
Лауриновая (C_{12})	Цетиловый (C_{16}) спирт	1 : 2	78% (30°C, 24 ч), гексан	[68]
Каприновая (C_{10})	ПЭГ-400	1 : 1.8	80% (25°C, 48 ч), гексан : бензол = 3 : 2	[69]
Масляная (C_4)	Сивушное масло	1 : 2.5	94% (30°C, 24 ч), гексан	[70]
Масляная (C_4)	Бутанол (C_4)	1 : 2	93% (30°C, 24 ч), гексан	[72]
Капроновая (C_6)	Сивушное масло <i>изо</i> -пентанол (C_5)	1 : 5	87% (30°C, 24 ч), гексан	[63]

активность БК. Еще раз следует подчеркнуть, что авторы в качестве БК изучали не иммобилизованные липазы, а использовали либо сухие порошки лиофильно высушенной ПЛ II, либо жидкий раствор коммерческой липазы Lipozyme® CALB (Novozymes).

В работах [60, 68] было исследовано влияние природы органических растворителей и их смесей на скорость реакции этерификации. Показано, что в большинстве случаев максимальная скорость синтеза сложного эфира наблюдается в гексане. Смешение гексана с бензолом или диэтиловым эфиром (ДЭЭ) снижает в 2 раза выход СЭ лауриновой (C_{12}) кислоты как с бутиленгликолем, так и с цетиловым (C_{16}) спиртом. Для синтеза ценных пентиловых СЭ авторы предложили применять отходы спиртового производства — сивушное масло, в которых содержание C_5 -спиртов (в основном *изо*-пентанола) составляет 73–87%, *изо*-бутанола — 9–12%, *н*-пропанола — до 9%, этанола — до 4.5%. Пентиловые эфиры масляной (C_4) и капроновой (C_6) кислот образовывались с высоким выходом (90%) [63, 70].

Исследования по субстратной специфичности панкреатической липазы в реакциях этерификации жирных кислот и их результаты описаны практически во всех работах авторов. В [59, 60] сравнили скорости реакции этерификации при использовании в качестве субстрата-кислоты (S_1) уксусную (C_2), пропионовую (C_3), валериановую (C_5), лауриновую (C_{12}), бензойную, салициловую и абетиновую кислоты, а качестве субстрата-спирта (S_2) этиловый (C_2), бутиловый (C_4) и изоамиловый (C_5) спирты. Было показано, что в среде органического растворителя — смеси гексана с диэтиловым эфиром

в соотношении 1 : 1 — выходы эфиров изоамилового спирта (%) за 24 ч при 30°C имели следующие значения: валериат (72%) > абетиат (56%) > салицилат (40%) > пропионат (36%) ~ бензоат (35%) [59]. Выход эфиров масляной кислоты, синтезируемых в гексане, уменьшался при увеличении длины углеродного скелета субстрата-спирта от C_4 до C_{11} ; максимальный выход наблюдался в реакции синтеза бутилбутирата (СЭ масляной (C_4) кислоты и бутилового (C_4) спирта) [72]. При получении эфиров масляной (C_4) кислоты авторы построили следующий ряд снижения скорости этерификации в зависимости от природы спиртового субстрата: $n-C_4 > n-C_5 > \text{изо-}C_5 > \text{изо-}C_4 > C_8 > C_{11}$. Если в реакции использовали бензиловый спирт и жидкий Lipozyme® CALB, то скорость образования эфира падала в ряду кислот: $C_2 > C_3 > C_4 \approx C_5 > C_8$ [73]. В работах [62, 69] была поставлена задача низкотемпературного ферментативного синтеза разнообразных СЭ жирных кислот с участием полиолов, в том числе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 400 (ПЭГ-400) (табл. 7).

Как отмечалось выше, авторы исследовали реакцию этерификации различных насыщенных монокарбоновых (жирных) кислот в безводных средах органических растворителей (гексане, бензоле) и их смесях с применением в качестве БК коммерческой лиофильно высушенной ПЛ в порошкообразном виде. Панкреатическая липаза, иммобилизованная путем включения фермента в агаровый гель, была также изучена в реакциях ферментативной этерификации [61]. Сравнение активности двух БК — липазы в порошкообразном и в иммобилизованном состоянии, проведенное в одинаковых условиях синтеза изоамил-валериата в гексане при 30°C, показало, что им-

мобилизованная липаза была в 6 раз активнее по сравнению с порошком ПЛ [61], однако работы в этом направлении продолжены не были. Исследования операционной стабильности приготовленных БК немногочисленны. Так, в [66] найдено, что в течение 5–8 реакционных циклов степень конверсии масляной кислоты в реакции синтеза бутилбутирата при 35°C в гексане уменьшилась незначительно, в пределах 5–15%.

В работах коллектива [58–70] установлено, что панкреатическая липаза, а также ферменты, приобретенные в компании NOVO (Novozyme 868 и 398, Lipozyme CALB) были активны и обладали широкой субстратной специфичностью в реакции этерификации, что позволило синтезировать различные сложные эфиры, в том числе душистые соединения, востребованные на рынке. Авторы сообщили, что в настоящее время ими подана заявка на патент РФ [74], в которой описан ферментативный способ получения ди-(2-этилгексилового) эфира азелаиновой кислоты (двухосновной нонандиовой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$).

В 2012 г. в ИК СО РАН были начаты научно-практические исследования, продолжающиеся и по сей день, основная цель которых состоит в разработке активных и стабильных гетерогенных БК для биоконверсии триглицеридов в ценные продукты, образующиеся в результате гидролиза и переэтерификации, в том числе высокотемпературной (70–75°C) переэтерификации масло-жировых смесей в пищевые ингредиенты с заданными свойствами (пластичность, температура плавления, отсутствие *транс*-изомеров ЖК) [75] и низкотемпературной (20–40°C) переэтерификации триглицеридов растительных масел с участием этилацетата в ЭЭЖК (биодизель, витамин F) [28, 76]. Приготовленные БК и их каталитические свойства были также систематически изучены в реакциях этерификации насыщенных монокарбоновых (жирных) кислот $\text{C}_4\text{--C}_{18}$ алифатическими спиртами $\text{C}_2\text{--C}_{16}$.

Для выполнения работ в области современного гетерогенного биокатализа был создан временный научный трудовой коллектив (НТК), в который входили не только химики, но и специалисты в области генетической инженерии и молекулярной биологии (рук. д.б.н. Беклемишев А.Б.). Активным компонентом всех разработанных гетерогенных БК является иммобилизованная рекомбинантная липаза из термофильного микроорганизма *Thermomyces lanuginosus*. Участники сформированного НТК в результате генно-инженерных манипуляций специально конструировали рекомбинантные штаммы-продуценты липазы из *T. lanuginosus* на основе следующих микроорганизмов: 1) клеток кишечной палочки *E. coli*, продуцирующих **внутри**клеточную мембранно-связанную липазу (обознач. *rE. coli*/lip), и 2) метилотрофных дрожжей *Pichia pastoris* (в н/в *Komagataella phaffii*),

продуцирующих **внеклеточную** термостабильную липазу, секретируемую в питательную среду во время роста микроорганизмов (обознач. *rPichia*/lip). Итоги этой многолетней генно-инженерной работы опубликованы сравнительно недавно [36]. Поскольку тема представленного обзора относится к приготвлению и описанию ферментных (а не цельноклеточных) гетерогенных БК, то есть, как отмечалось выше, полученных на основе иммобилизованных частично очищенных ферментов, то подробнее опишем результаты исследований двух БК, защищенных патентами РФ, с рабочими названиями ЛипоСил и ЛипоКарб.

ЛипоСил (LipoSil) – БК для проведения ферментативного низкотемпературного синтеза сложных эфиров, приготовленный путем принудительной адсорбции рекомбинантной липазы *rPichia*/lip на поверхности коммерческого мезопористого силикагеля марки КСК-Г, защищен патентом РФ [77]. Каталитические свойства ЛипоСил, такие как этерифицирующая активность, субстратная специфичность и операционная стабильность обсуждаются в работах [78–82].

ЛипоКарб (LipoCarb) – БК, полученный путем физической (спонтанной) адсорбции липазы *rPichia*/lip на макропористом углеродном аэрогеле (МУА, разработан в ИК СО РАН), защищен патентом РФ [83]. Каталитические свойства этого БК описаны в [82, 84–88].

Процесс ферментативной этерификации, как отмечалось выше, протекает в среде неводных органических растворителей или их смесей, поэтому выбор оптимального состава реакционной среды является важной научно-практической и далеко не простой задачей, от решения которой зависят основные параметры процесса, такие как скорость реакции и выход продукта, а также стабильность БК. В настоящее время оптимизацию условий этерификации осуществляют, как правило, на основе экспериментального опыта в формате “смешивай и тестируй”. В работе [89] были сформулированы критерии, которым должен соответствовать подходящий для биокатализа органический растворитель, в котором происходит ферментативная реакция:

- 1) достоверно измеряемая конверсия субстрата в продукт (не ниже 5%);
- 2) субстраты и продукты хорошо растворяются в реакционной среде;
- 3) необходимое для биокатализа водное окружение фермента не разрушается;
- 4) органический растворитель с низкой токсичностью, также важны высокая доступность и относительно низкая стоимость;
- 5) отсутствуют трудности выделения продуктов реакции из смеси; желательна рекуперация растворителя и повторное его использование в последующих реакционных циклах.

В работе [89] предложен компьютерный алгоритм выбора оптимального растворителя специально для биокатализа, а именно CAMD-методология (Computer-Aided Molecular Design). Дополнительно в программе были учтены следующие факторы: 1) равновесие реакции, 2) оптимальная взаимная растворимость в системе “вода/растворитель”, 3) наличие структурной совместимости в смесях органических соединений — двухфазные смеси не образуются. Систематический подход и оптимизация алгоритма выбора растворителя основаны на выполнении и достижении основных практически важных целевых показателей, таких как максимальный выход целевого продукта за минимальное время и/или максимальная продуктивность БК, прежде всего, за счет его высокой операционной стабильности. Было предсказано и затем экспериментально подтверждено, что неполярные растворители, в отличие от полярных, наиболее предпочтительны для проведения ферментативных реакций переэтерификации и этерификации. На примере реакции этерификации акриловой кислоты (C_3 , $CH_2=CH-COOH$) октанолом (C_8) с участием липазы В из *Candida antarctica* в составе коммерческого БК Novozyme® 435, проводимой в средах восьми изученных растворителей, было установлено, что максимальная скорость наблюдается в неполярных растворителях, таких как циклогексан ($40 \text{ мкмоль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$) и изооктан ($25 \text{ мкмоль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$), затем толуол ($10 \text{ мкмоль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$) [89]. В полярных растворителях, таких как диизопропиловый и метил-*трет*-бутиловый спирты, скорость реакции этерификации составила $3-4 \text{ мкмоль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$, в 2-бутаноне и ацетоне реакция не протекала. Характеристикой полярности органических соединений, в том числе растворителей, является значение десятичного логарифма коэффициента распределения в двухфазной системе вода/октанол ($\log P$). Авторы работы [90] исследовали 7 (семь) растворителей с различной полярностью и значением $\log P$ от 0.6 до 4.4 и установили, что максимальная конверсия 1-(4-(трифторметил)фенил)этанола и энантиомерный избыток его *S*-изомера, полученного в результате реакции переэтерификации с винил-ацетатом с помощью липазы PS из *Pseudomonas cepacia*, наблюдался в неполярных растворителях, таких как изооктан и гексан, минимальные показатели — в полярном 1,2-дихлорэтаноле и метил-*трет*-бутиловом эфире. Как показал анализ литературы, в настоящее время накопление экспериментальных данных о влиянии органических растворителей на свойства БК и биокаталитические процессы в целом — необходимый этап при разработке стратегии выбора растворителя (*a solvent engineering strategy*).

В работе [91] приведены значения $\log P$ для 107 соединений. На основе анализа известных из

литературы и собственных результатов, в том числе полученных авторами для реакции ферментативной переэтерификации трибутирина и гептанола, сформулированы два основных экспериментальных правила выбора оптимального органического растворителя:

1) биокатализ протекает наиболее эффективно в неполярных растворителях, имеющих значение $\log P > 4$, менее эффективно — при $4 > \log P > 2$, неэффективно — в полярных растворителях с $\log P < 2$;

2) полярность микроокружения (интерфазы) липазы $\log P_i$ внутри БК и органической фазы $\log P$ снаружи “настраивают” с учетом полярности субстрата $\log P_s$ и продукта $\log P_p$ следующим образом: величины разности параметров $|\log P_i - \log P_s|$ и $|\log P - \log P_p|$ должны быть минимальны, в то время как $|\log P_i - \log P_p|$ и $|\log P - \log P_s|$ — максимальны (случай, когда субстрат является ингибитором, не рассматривается).

При выборе состава реакционной среды для реакции этерификации, осуществляемой иммобилизованной липазой *gPichia/lip*, автор (Г.А. Коваленко) со своими сотрудниками руководствовались описанными выше критериями. Были исследованы шесть индивидуальных растворителей, а также восемь смесей различного состава. Это бинарные смеси гексана с диэтиловым эфиром в объемном соотношении 1 : (0.5–3), а также смесей из гексана с соразтворителями (ацетоном, диэтиловым эфиром, толуолом, *трет*-бутанолом) в объемном соотношении (4–5) : 1. В качестве объекта исследований выбрана реакция этерификации гептановой кислоты с участием биокатализатора ЛипоКарб. Найдено, что для изученной реакции оптимальным индивидуальным растворителем являлся гексан: активность БК была максимальной, $400 \text{ мкмоль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$ (табл. 8, рис. 3а) [85, 86]. При увеличении полярности растворителей ($\log P < 2$) скорость реакции резко уменьшалась, тогда как в неполярных растворителях ($\log P > 3$) иммобилизованная липаза проявляла на порядок более высокую активность (табл. 8). Сравнительно невысокая этерифицирующая способность ЛипоКарб в неполярном гексадекане (табл. 8) была связана с высокой динамической вязкостью этого растворителя и с сопутствующими ей диффузионными ограничениями массопереноса субстратов к иммобилизованной липазе. При использовании бинарных смесей гексана и диэтилового эфира в реакциях этерификации гептановой (C_7) кислоты спиртами C_2 , C_4 , C_8 , C_{16} наблюдалось практически линейное повышение активности БК при переходе от полярного ДЭЭ ($\log P = 0.85$) к неполярному гексану ($\log P = 3.5$) (рис. 3б) [85]. Обнаружено, что ДЭЭ является оптимальным соразтворителем в гексане, поскольку в данной смеси скорость реакции синтеза СЭ и

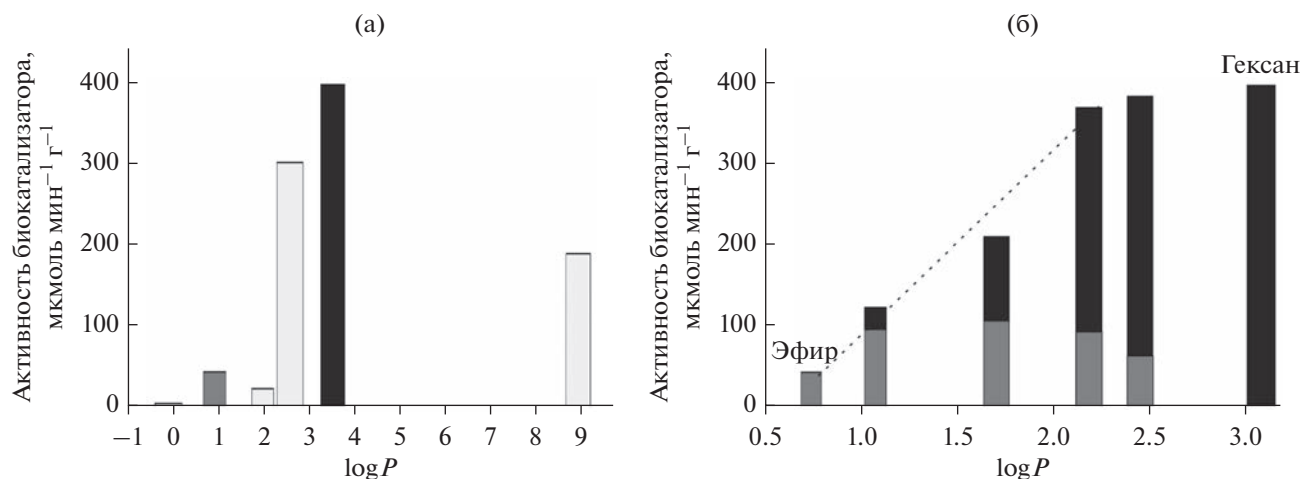
Таблица 8. Активность БК типа ЛипоКарб и конверсия кислоты в реакции синтеза бутилгептаноата в зависимости от природы индивидуального органического растворителя

Растворитель	Полярность растворителя, значение $\log P$ [91]	Активность БК (начальная), $\mu\text{моль мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$	Конверсия кислоты за 6 ч, %
Ацетон	−0.23	4.0	7
Диэтиловый эфир	0.85	44.0	33
Хлороформ	2.0	22.3	40
Толуол	2.5	302.6	92
Гексан	3.5	399.7	93
Гексадекан	8.8	189.5	81

операционная стабильность ЛипоКарб были максимальными [85]. Ацетон инактивировал ЛипоКарб обратимо, т.е. при возвращении БК в среду, не содержащую эти растворители, активность БК частично (на 70–80%) или полностью (на 100%) восстанавливалась. Реакция этерификация в *трет*-бутаноле, применяемом в качестве индивидуального растворителя или соразтворителя, не протекала, и ее скорость была практически равна нулю, поскольку, как показали дополнительные исследования, *трет*-бутанол являлся конкурентным ингибитором иммобилизованной липазы.

Найденные в [85] корреляционные зависимости между величиной этерифицирующей активности БК ЛипоКарб и полярностью органических растворителей и их смесей, а также величинами разностей $|\log P - \log P_s|$ и $|\log P - \log P_p|$ частично подтвердили правила, описанные в работе [89]. Так, реакция этерификации гептановой кислоты C_7 алифатическими спиртами C_2 , n - C_4 , n - C_8 , n - C_{16} протекала с более высокими скоростями

ми в неполярных растворителях и их бинарных смесях со значениями $\log P > 2$, а в бинарных смесях гексана и ДЭЭ наблюдалась практически линейная зависимость падения активности БК при уменьшении $\log P_{\text{смеси}}$ (рис. 3б). Кроме того, было обнаружено, что чем меньше величина разности $|\log P - \log P_p|$, тем выше скорость синтеза соответствующего СЭ [85]. Это также согласуется с правилом, сформулированным в работе [89]. При этом корреляций между активностью БК и минимумом $|\log P - \log P_s|$ не выявлено, отсутствовала и монотонная зависимость между активностью приготовленных БК и $\log P_s$ (рис. 4а), тогда как зависимость значения $\log P_s$ от длины углеродного скелета молекулы субстрата-спирта имела четко выраженный линейный характер (рис. 4б). Найденно, что независимо от длины углеродного скелета субстрата-кислоты S_1 и значения $\log P_s$ субстрата-спирта S_2 скорость синтеза *бутиловых* (C_4) эфиров монокарбоновых насыщенных кислот была максимальной, а *дециловых* (C_{10}) эфиров –

**Рис. 3.** Активность БК ЛипоКарб в зависимости от значения $\log P$ в среде индивидуального органического растворителя (а) и в бинарной смеси гексана и диэтилового эфира (б) в реакции синтеза бутилгептаноата [85]. Условия реакции: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 0.25 М кислота, 0.5 М спирт, интенсивное перемешивание. Продолжительность 1 реакционного цикла – 2–5 ч.

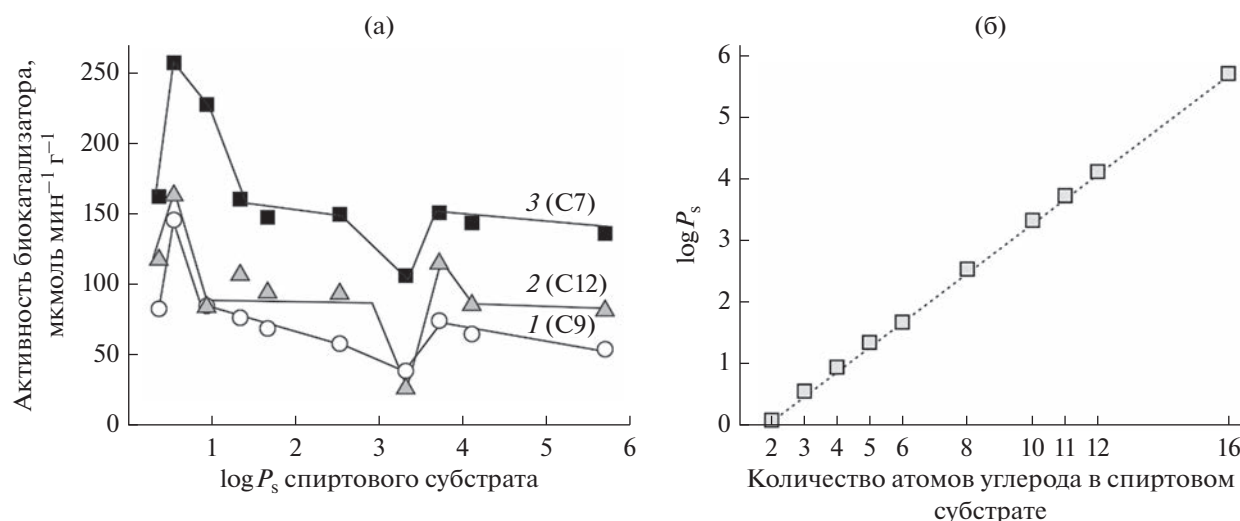


Рис. 4. а – Зависимость активности БК типа ЛипоКарб от параметра $\log P_s$ для субстрата-спирта в реакции синтеза сложных эфиров кислот: 1 – нонановой (пеларгоновой, C_9), 2 – додекановой (лауриновой, C_{12}), 3 – гептановой (энантовой, C_7); б – значение $\log P_s$ от количества атомов углерода в молекуле алифатического n -спирта [88].

минимальной (рис. 4а). Показано, что скорость синтеза бутилгептаноата с участием обоих типов приготовленных БК была наибольшей, поэтому при составлении матриц/диаграмм субстратной специфичности, основанных на сравнении относительных активностей БК, именно данная активность принята за единицу [79, 82, 88].

На основании систематических исследований найдены оптимальный состав реакционной среды и условия проведения реакции этерификации, в которых достигалась практически полная конверсия субстрата-кислоты в очень мягких условиях ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, 1 бар) (табл. 9). Установлено, что природа субстратов, прежде всего длина углеродного скелета молекул субстратов S_1 и S_2 , влияли на выбор органического растворителя и бинарных смесей. Следует также отметить, что для подготовки БК к следующему реакционному циклу использовали, как правило, смесь гексан : диэтиловый эфир (Г : ДЭЭ) в соотношении 1 : 1, поскольку под дей-

ствием такого бинарного растворителя десорбция продукта реакции (сложного эфира) с поверхности носителей-адсорбентов как углеродной, так и силикатной природы протекала наиболее полно.

2.3. Каталитические свойства БК, разработанных в ИК СО РАН

2.3.1. Этерифицирующая активность БК. Сравнение двух типов приготовленных БК, ЛипоСиб и ЛипоКарб, показало, что их каталитические свойства в значительной степени зависели от химической природы носителей-адсорбентов (табл. 10). Так, ферментативная активность и каталитическая константа липазы в составе БК Липосил были в 20–30 раз меньше, чем таковые для фермента в составе ЛипоКарб (табл. 10). Константы Михаэлиса, характеризующие образование фермент-субстратного комплекса ES_1 и обратно пропорциональные константе равновесия его образования,

Таблица 9. Оптимальный состав реакционной среды для проведения реакции этерификации с участием биокатализаторов ЛипоКарб

Субстраты и сложные эфиры (СЭ)	Оптимальный состав реакционной среды	Продолжительность одного реакционного цикла для достижения 90%-ной конверсии субстрата-кислоты
Короткоцепочечные СЭ жирных кислот C_4 – C_7 и первичных алифатических спиртов C_2 – C_8	Гексан	C_4 – C_6 – 10 ч, C_7 – 2–4 ч [82]
Длинноцепочечные СЭ жирных кислот C_9 – C_{18} и первичных спиртов n - C_9 – C_{16}	Г : ДЭЭ = 3 : 1	6–10 ч [88]
Моноэфиры диолов C_4 – C_6 и гептановой (C_7) кислоты	Хлороформ	24 ч [87]

Таблица 10. Каталитические свойства липазы *gPichia/lip*, иммобилизованной на мезопористом силикагеле и макропористом углеродном аэрогеле, в реакции синтеза *n*-бутил гептаноата

Биокатализатор	Содержание БК в реакционной среде, мас. %	Максимальная активность БК*, мкмоль мин ⁻¹ г ⁻¹	Удельная активность иммобилизованной липазы, мкмоль мин ⁻¹ мг ⁻¹ белка	Константа Михаэлиса*, к С ₇ -кислоте, моль/л	Каталитическая константа*, с ⁻¹
ЛипоСил	21	22.3	3.3	0.22	3.7
ЛипоКарб	1	513.9	5.1	0.36	110.0

* Параметры были рассчитаны с помощью программного обеспечения Origin® путем аппроксимации экспериментальных данных гиперболической кривой, соответствующей полной кинетике Михаэлиса–Ментен.

имели один порядок по величине, однако гептановая (С₇) кислота (S₁) связывалась в 1.6 раз прочнее с липазой, иммобилизованной на силикагеле, чем на углеродном аэрогеле (табл. 10). Несмотря на сравнительно низкую эффективность катализа с участием ЛипоСил, данный БК обладает несомненными преимуществами, такими как: 1) высокая операционная стабильность (30–40 реакционных циклов без потери первоначальной активности [78, 82]), обеспечивающая коммерчески привлекательную продуктивность БК; 2) высокая механическая прочность; 3) доступность и низкая стоимость носителя-силикагеля, который используется как осушитель газов и производится в промышленном масштабе.

При сравнении двух методов синтеза сложных эфиров – органического и биокатализа – очевидными становятся как достоинства, так и недостатки биокаталитического (ферментативного) синтеза СЭ. К основным достоинствам биокатализа можно отнести следующее:

1) мягкие условия реакции этерификации (температура не выше 50°C, давление 1 бар);

2) высокая конверсия субстрата-кислоты (до 80–95%) при 100%-ной селективности ферментативной реакции синтеза СЭ;

3) не требуется специального оборудования для удаления из реакционной среды воды как нежелательного продукта реакции, сдвигающего равновесие реакции в сторону гидролиза образующегося эфира.

Следует отметить, что очистка полученного СЭ производится традиционными методами органической химии, а именно либо вакуумной дистилляцией, либо вымораживанием, как, например, при в случае цетиллаурата (спермацета). Главным недостатком предложенного метода ферментативного синтеза сложных эфиров является сравнительно низкая концентрация субстратов-реагентов в реакционной среде (не выше 1–2 моль/л), что делает процедуру выделения целевого продукта в очищенном виде более трудозатратной и продолжительной во времени.

2.3.2. Субстратная специфичность. Субстратная специфичность рекомбинантной липазы *gPichia/lip*, иммобилизованной на силикагеле и углеродном аэрогеле, и ее зависимость от химической природы носителя-адсорбента исследованы наиболее подробно. Были составлены матрицы и/или диаграммы специфичности, основанные на сравнении измеряемых величин скоростей реакции этерификации более 60 пар субстратов S₁ + S₂; при этом за единицу, как отмечалось выше, принята максимальная скорость реакции синтеза бутилгептаноата. Матрица специфичности, полученная с использованием короткоцепочечных (C₂–C₉) субстратов, приведена в работах [78, 82] (табл. 11). Диаграммы относительной активности ЛипоСил и ЛипоКарб в реакции синтеза высокомолекулярных СЭ для длинноцепочечных субстратов-кислот C₉, C₁₀, C₁₈ (S₁) и субстратов-спиртов C₂–C₁₆ (S₂) описаны в работе [88].

Систематические масштабные исследования субстратной специфичности адсорбированной рекомбинантной липазы *gPichia/lip* в составе БК ЛипоСил и ЛипоКарб позволили обнаружить как общие свойства БК, так и различия между ними, обусловленные химической природой носителей-адсорбентов. Общее заключалось в наличии широкой субстратной специфичности в реакции синтеза широкого набора сложных эфиров насыщенных монокарбоновых (жирных) кислот C₄–C₁₈ и первичных алифатических *n*-спиртов C₂–C₁₆ в очень мягких условиях (20 ± 2°C, 1 бар). Сравнительный анализ также показал, что оба типа приготовленных БК характеризовало следующее:

1) максимальная скорость реакции наблюдалась при синтезе бутилгептаноата – сложного эфира гептановой (С₇) кислоты и бутилового (C₄) спирта (*n*-, *изо*-), поэтому, как уже отмечалось, при составлении матриц и/или диаграмм специфичности данная скорость и соответствующая ей активность БК принималась за единицу;

2) минимальной была скорость синтеза этиловых (C₂) эфиров жирных кислот по сравнению со скоростью этерификации с участием спиртов, в которых количество атомов углерода превышало C₃;

Таблица 11. Матрица субстратной специфичности биокатализаторов ЛипоСил и ЛипоКарб в реакции синтеза душистых сложных эфиров короткоцепочечных субстратов S_1 и S_2

БК	Кислота	n-Спирт				
		C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₈
ЛипоСил	Бутановая (масляная) C ₄	0.08	0.21	0.21	0.19	0.15
ЛипоКарб		0.19	0.41	0.25	0.43	0.18
ЛипоСил	Пентановая (валериановая) C ₅	0.09	0.23	0.28	0.15	0.17
ЛипоКарб		0.23	0.29	0.25	0.25	0.19
ЛипоСил	Гексановая (капроновая) C ₆	0.08	0.26	0.31	0.23	0.19
ЛипоКарб		0.22	0.20	0.27	0.19	0.21
ЛипоСил	Гептановая (этантоная) C ₇	0.54	0.98	1.00*	0.88	0.85
ЛипоКарб		0.89	0.84	1.00*	0.88	0.85
ЛипоСил	Нонановая (пеларгоновая) C ₉	0.27	0.64	0.54	0.52	0.56
ЛипоКарб		0.31	0.46	0.29	0.28	0.24

* За единицу принята максимальная активность БК, измеренная в одинаковых условиях при проведении реакции синтеза бутил гептаноата.

3) скорость синтеза сложных эфиров C₁₀ деканола была наименьшей и не зависела ни от химического строения молекулы субстрата-кислоты (S₁), ни от природы носителя-адсорбента (силикагель или углеродный аэрогель);

4) изомеры кислот *изо*-C₄–C₅ этерифицировались со скоростями на 1–2 порядка ниже по сравнению с линейными молекулами (*н*-C₄–C₅), в то же время изомерия спиртов C₄–C₅ практически не влияла на скорость этерификации;

5) влияние на скорость этерификации строения молекулы субстрата-кислоты S₁, а именно длины углеродного скелета кислоты, было суще-

ственнее по сравнению с длиной молекулы субстрата-спирта S₂ (рис. 5);

6) скорость реакции этерификации с участием вторичных спиртов была на порядок ниже по сравнению с первичными; третичные спирты в реакции этерификации не участвовали.

Анализ субстратной специфичности БК ЛипоСил и ЛипоКарб показал, что для них наблюдались следующие различия. Во-первых, в реакции синтеза этиловых (C₂) эфиров различных насыщенных монокарбоновых кислот C₄–C₁₈, т.е. независимо от строения молекулы субстрата S₁, относительная активность ЛипоСил была существенно ниже, чем у липазы в составе БК ЛипоКарб: напри-

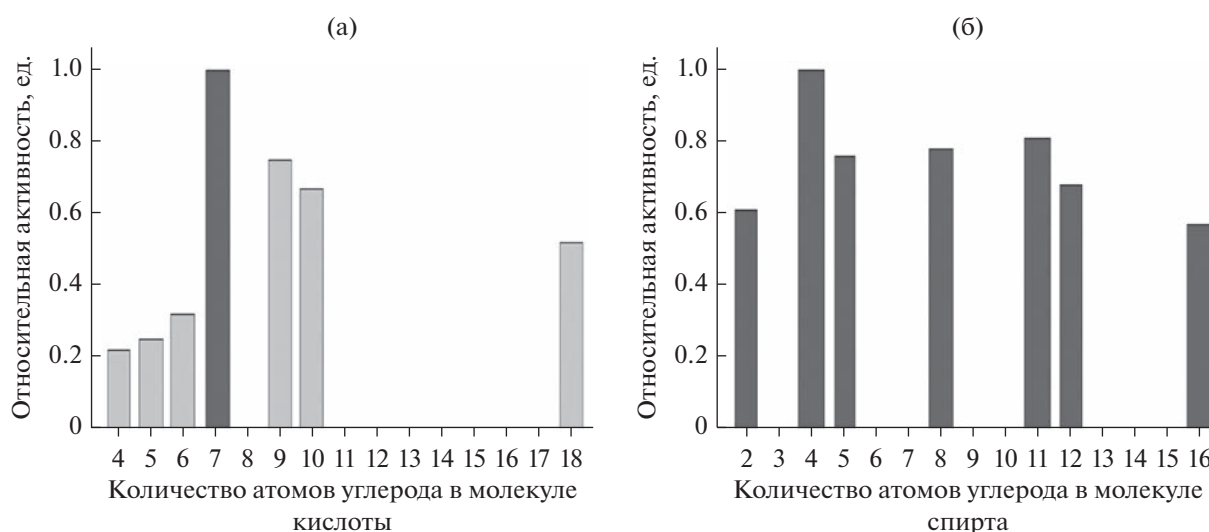


Рис. 5. Диаграмма специфичности ЛипоСил в реакции этерификации кислот C₄–C₁₈ бутиловым (C₄) спиртом (а), гептановой (C₇) кислоты спиртами C₂–C₁₆ (б).

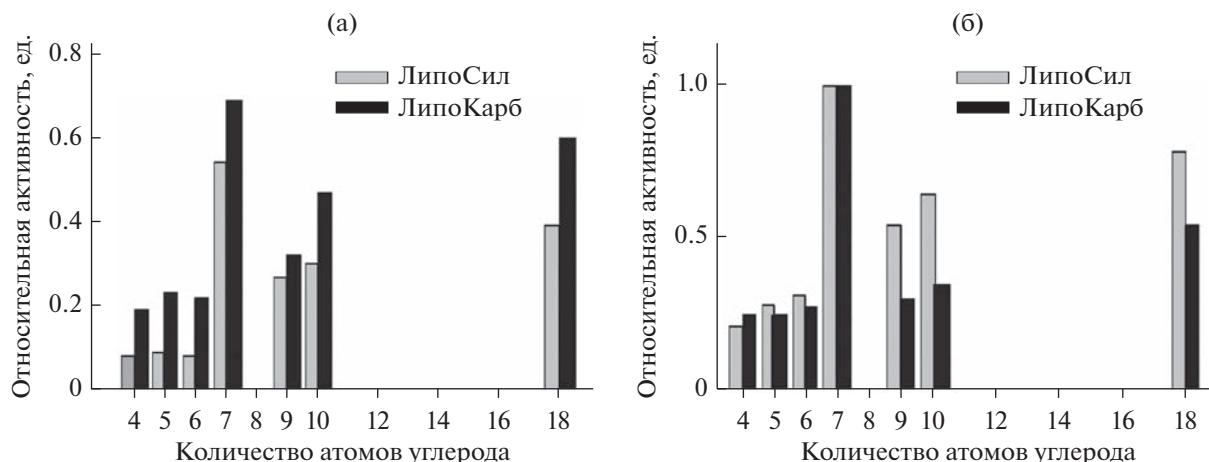


Рис. 6. Диаграмма специфичности биокатализаторов ЛипоСил (серые колонки) и ЛипоКарб (черные колонки) в реакциях этерификации жирных кислот C_4 – C_{18} этанолом (а) и *n*-бутанолом (б) [88].

мер, для кислот C_4 – C_6 – меньше в 2.4–2.8 раза, для кислот C_7 – C_{18} – меньше в 1.2–1.6 раза (рис. 6а). По-видимому, углеродный аэрогель, активно адсорбируя этиловый (C_2) спирт на поверхности углеродной нанотрубки (УНТ), проявлял защитный эффект от инактивирующего (токсичного) действия этанола на жизненно важные ферменты, в том числе, липазу; при этом в реакции образования бутиловых (C_4) эфиров данный эффект не наблюдался (рис. 6б). Во-вторых, при синтезе высокомолекулярных СЭ высших кислот C_7 – C_{18} (например, C_9 , C_{10} , C_{18}) и спиртов C_4 – C_{11} , наоборот, относительная активность ЛипоСил была в 1.5–2 раза выше по сравнению с ЛипоКарб (рис. 6б), что оказалось весьма неожиданным результатом. Поскольку общеизвестно, что гидрофобные высокомолекулярные субстраты S_1 и S_2 обладают большим сродством к гидрофобной поверхности УНТ (по сравнению с SiO_2), то можно было ожидать, что их приповерхностная концентрация повышалась за счет гидрофобных взаимодействий с поверхностью носителя-адсорбента; в таком случае скорость реакции этерификации могла увеличиться. С другой стороны, за счет этих же взаимодействий массоперенос субстратов, возможно, путем латеральной диффузии непосредственно к активному центру липазы, был затруднен, или определенные трудности могли возникать при распаде фермент-субстратного комплекса $ES_1S_2 \rightarrow E + P$ и/или при десорбции продукта реакции – сложного эфира, более высокомолекулярного и более гидрофобного соединения по сравнению с S_1 и S_2 . В результате изменение скорости этерификации как многостадийного процесса в целом довольно непредсказуемо, и, как показали исследования, гидрофильный ЛипоСил оказался более эффективным БК для синтеза гидрофобных высокомолекулярных СЭ по сравнению с гидрофобным

ЛипоКарб, несмотря на его сравнительно слабые каталитические свойства (табл. 10). Следует еще раз подчеркнуть несомненное преимущество ЛипоСил по сравнению с ЛипоКарб, которое заключается в том, что носителем-адсорбентом для приготовления БК этого типа является коммерческий мезопористый силикагель КСК-Г®, доступный и дешевый продукт многотоннажного химического производства.

Моноэфиры жирных кислот и многоатомных спиртов – алифатических полиолов – как известно, обладают чистящими, моющими, а также эмульгирующими, диспергирующими и стабилизирующими свойствами. Эти моноэфиры применяются и в производстве пластмасс в качестве мономеров и пластификаторов. Кроме того, данные соединения используются как компоненты синтетических смазочных масел. Добавление к нефтяной основе технически обоснованного количества эфира с целью получения так называемого сложноэфирного масла приводит к существенному улучшению его эксплуатационных параметров, таких как повышение смазочных и вязкостно-температурных характеристик, снижение температуры застывания. Высокое качество сложноэфирных смазочных композиций служит основой для разработки базовых авиационных и редукторных, а также универсальных и всесезонных (в том числе арктических) моторных масел. В настоящее время опубликовано не много научных работ, включая российские исследования, по ферментативному синтезу сложных эфиров многоатомных спиртов, в том числе диолов. В работе [62] изучали реакцию синтеза эфиров лауриновой (C_{12}) кислоты и симметричного 1,4-бутиленгликоля с участием ПЛ (табл. 7). В оптимальных условиях конверсия лауриновой кислоты составила 78% при 30°C за 24 ч. Было проведено три реакцион-

ных цикла (кратность равна 2), в ходе которых конверсия кислоты уменьшилась с 78 до 27%, т.е. скорость реакции этерификации в третьем реакционном цикле упала почти в 3 раза. В работе [69] исследована реакция синтеза эфиров насыщенных жирных кислот (каприновой C_{10} , лауриновой C_{12} и пальмитиновой C_{16}) и ПЭГ-400, протекающая в смеси бензола с гексаном при участии ПЛ (табл. 7). В оптимальных условиях образовывался сложный эфир, при этом конверсия для кислот C_{10} , C_{12} и C_{16} составила 80, 78 и 44% соответственно при 25°C за 48 ч.

Авторы [87] изучали в качестве субстратов S_2 диолы, различающиеся длиной углеродного скелета (от 2 до 6 атомов С), положением ОН-группы и изомерией углеродного скелета, такие как как 1,2-этандиол (этиленгликоль) и его олигомеры (ди- и три-), 1,2-пропандиол (пропиленгликоль), 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, а также 2-этил-1,3-гександиол. Для проведения реакции этерификации использовали органические растворители (гексан, хлороформ, ацетон), выбор которых определялся, прежде всего, растворимостью субстратов и продуктов ферментативной реакции. Были выполнены сравнительные исследования влияния структуры диолов на свойства приготовленных БК ЛипоКарб, таких как ферментативная активность, субстратная специфичность и операционная стабильность, измеренная в периодическом процессе низкотемпературного синтеза эфиров гептановой (C_7) кислоты и диолов в хлороформе при $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 1 бар. Как видно из табл. 12 скорость синтеза эфиров гептановой кислоты с короткоцепочечными диолами C_2 , C_3 , содержащими как первичные, так и вторичные ОН-группы, была чрезвычайно низкой (близкой к нулю), и конверсия кислоты $\geq 50\%$ наблюдалась только через 7 сут. При использовании 1,4-бутандиола в качестве субстрата реакция протекала в течение первых 2 ч; затем реакция останавливалась при конверсии кислоты $\sim 25\%$, и дальнейшего изменения этого показателя не наблюдалось в течение последующих 24 ч. Хотя начальная активность, рассчитанная из начального линейного участка кинетической кривой в первые 2 ч, была равна 80.5 мкмоль/мин на 1 г БК (табл. 12), после первого реакционного цикла БК практически полностью инактивировался: во 2-ом цикле его активность составила 0.5% от первоначального значения, измеренного в 1-ом цикле [87]. Установлено, что диолы C_2 – C_4 являются необратимыми ингибиторами адсорбированной липазы *gPichia/lip*. Поскольку, как известно, этиленгликоль и бутандиол принадлежат к веществам 3-го класса опасности, то, вероятно, они способны инактивировать жизненно важные ферменты, в том числе липазу. Диолы, такие как 1,6-гександиол и разветвленный 2-этил-гексан-1,3-диол, этерифицировались

со сравнительно высокими скоростями: так, активность БК составила более 70 мкмоль мин $^{-1}$ г $^{-1}$ (табл. 12). Как показал газохроматографический анализ, в изученных условиях при достаточно высокой конверсии гептановой кислоты, равной 70–90%, доля моноэфиров диолов достигала $98 \pm 1\%$ [87]. Как видно из табл.12, максимальные значения активности (84 мкмоль мин $^{-1}$ г $^{-1}$) и конверсии кислоты (94% за 24 ч) наблюдались в реакции этерификации гептановой кислоты 1,6-гександиолом. В изученных условиях доля моноэфира составила $99 \pm 1\%$.

Установлено, что важную роль при синтезе сложных моноэфиров исследованных диолов играло максимальное расстояние между первичными ОН-группами в их молекуле. Действительно, наблюдалась корреляция между этим расстоянием и активностью приготовленных БК (рис. 7): чем оно больше, тем выше этерифицирующая активность приготовленных БК. Для этиленгликоля и его ди- и три-олигомеров обнаружена практически линейная зависимость (рис. 7, кривая 1). Анализируя найденные корреляции, можно предложить следующий путь синтеза моноэфиров диолов с участием БК ЛипоКарб. Известно, что активный центр этого фермента находится на глубине 0.6–0.8 нм от поверхности его белковой молекулы. Первый субстрат, гептановая кислота (S_1) входит в активный центр и образует промежуточный фермент-субстратный комплекс ES_1 , затем формируется комплекс со вторым субстратом-диолом ES_1S_2 , который затем распадается, образуя продукты, в том числе ценный моноэфир. Если максимальная длина диола больше глубины “залегания” активного центра, то формируется продуктивный фермент-субстратный комплекс ES_1S_2 . Если диол является короткоцепочечным, то его вторая ОН-группа может взаимодействовать с остатками аминокислот боковых стенок активного центра фермента. Таким образом, короткоцепочечные диолы C_2 – C_4 либо искажают конформацию молекулы и ее активного центра, либо блокируют выход продуктов, что приводит к невозможности эффективного биокатализа.

2.3.3. Операционная стабильность. Приготовленные БК обладали высокой операционной стабильностью и в изученных условиях сохраняли первоначальную этерифицирующую активность в течение нескольких десятков реакционных циклов (рис. 8) [78, 82]. Основная причина этого заключалась в аккумуляции воды как продукта реакции этерификации внутри БК, что в средах органических растворителей создавало благоприятное водное микроокружение вблизи иммобилизованной липазы. Поскольку этерифицирующая активность ЛипоСил и ЛипоКарб практически не изменялась в течение 30–40 реакционных циклов (500–1000 ч работы), то была оценена

Таблица 12. Начальная активность БК ЛипоКарб в реакции этерификации гептановой (C_7) кислоты и различных диолов в хлороформе

Диол	Начальная активность БК, $\mu\text{моль мин}^{-1}/\Gamma_{\text{БК}}^{-1}$	Конверсия кислоты, % (за x ч)	Доля моноэфира, %
Симметричные, первичные ОН-группы			
1,2-Этандиол	<1	2 (24 ч)	100.0
1,3-Пропандиол	<1	15 (24 ч)	96.5
1,4-Бутандиол	80.5	25* (2 ч)	95*
1,6-Гександиол	83.7	94.4 (24 ч)	98.6
Несимметричные, первичная и вторичная ОН-группы			
1,2-Пропандиол	<1	25 (24 ч)	98.6
2-Этил-гексан-1,3 диол	67.6	67.8 (6 ч)	97.9
Этиленгликоли, первичные ОН-группы			
Этиленгликоль	<1	2 (24 ч)	100.0
Диэтиленгликоль	25.7	53.6 (7 ч)	98.3
Триэтиленгликоль	58.0	84.1 (7 ч)	96.5

* Реакция останавливается через 2 ч при конверсии 25%, и основной продукт — это непрореагировавший 1,4-бутандиол, потому точность такой оценки не высокая.

продуктивность БК в тоннах полученного продукта на 1 кг БК. В изученных условиях в зависимости от молекулярного веса СЭ продуктивность БК составила ~2–6 т синтезированного СЭ на 1 кг БК.

Были проведены исследования стабильности приготовленных БК типа ЛипоКарб в периодическом процессе синтеза моноэфиров различных диолов [87]. Как отмечалось выше, короткоцепочечные диолы C_2 – C_4 необратимо инактивировали/ингибировали БК типа ЛипоКарб, что приво-

дило к практически полной потере их активности в течение 1–3 реакционных циклов. Под действием хлороформа БК также становились полностью неактивными в течение 1–3 реакционных циклов, поэтому было проведено исследование возможности их реактивации путем замены реакционной среды, а именно хлороформа на гексан. Так, после каждого реакционного цикла синтеза моноэфира диола, проведенного в хлороформе, следующий цикл синтеза бутилгептаноата осуществляли в гексане. Обнаружено, что при замене реакционной среды активность БК частично или полностью восстанавливалась и даже увеличивалась (в 1.1–1.3 раза) по сравнению с первоначальной (рис. 9б). При использовании 1,6-гександиола в качестве субстрата S_2 БК реактивировался, затем его активность медленно падала от цикла к циклу (рис. 9а, черные колонки). При применении в качестве субстрата S_2 триэтиленгликоля приготовленные БК отличались сравнительно высокой операционной стабильностью как в реакции синтеза его моноэфиров, так и образования бутилгептаноата (рис. 9б). Если субстратом S_2 был разветвленный диол, 2-этил-1,3-гександиол, БК инактивировался медленнее, чем в случае линейного диола: так, за 20 реакционных циклов БК сохранил ~40 и ~80% первоначальной активности при синтезе эфиров 1,6-гександиола и 2-этил-1,3-гександиола соответственно (рис. 9а и 9в). Таким образом, используя один и тот же БК ЛипоКарб, можно получать ценные продукты органического синтеза, в том числе моноэфиры диолов и бутиловые эфиры гептановой кислоты, в течение продолжительного времени, применяя на практике

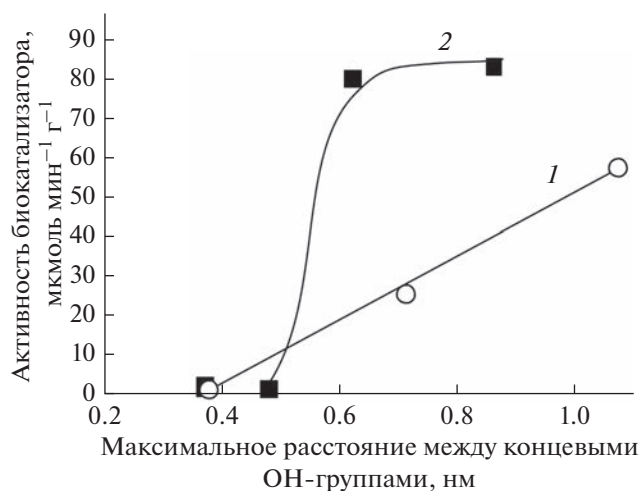


Рис. 7. Этерифицирующая начальная активность биокатализаторов в зависимости от максимального расстояния между концевыми ОН-группами в молекуле этиленгликоля и его олигомеров (1, $\circ$) и симметричных диолов (2, $\blacksquare$).

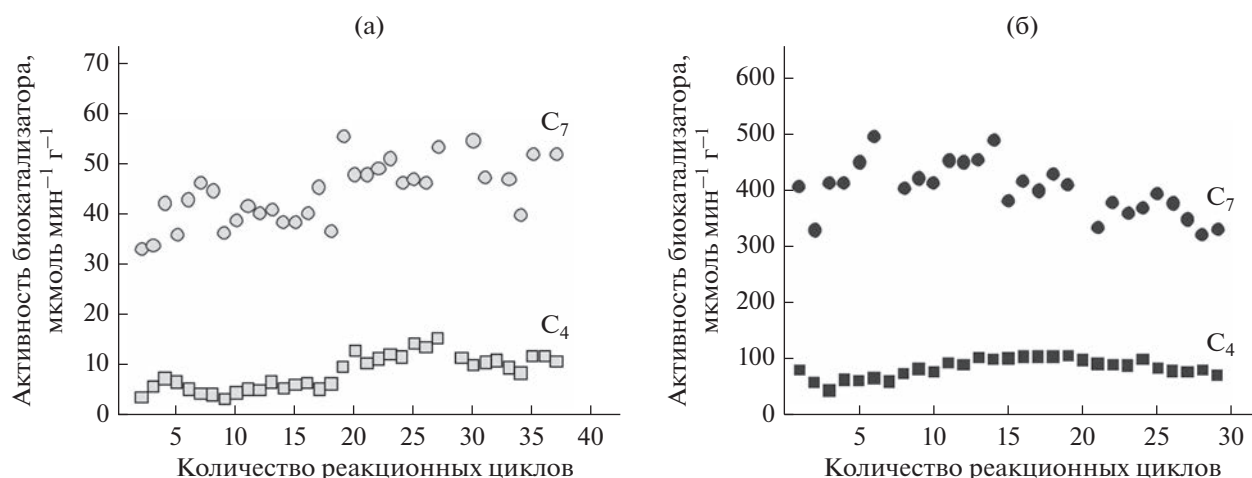


Рис. 8. Стабильность биокатализаторов ЛипоСил (а) и ЛипоКарб (б) в реакции этерификации масляной (C_4) и гептановой (C_7) кислот *n*-бутиловым (C_4) спиртом.

прием смены состава реакционной среды и субстратов, участвующих в реакции.

В последние десятилетия, как отмечалось выше, интенсивно развивается направление “ферментная инженерия”, изучающее изменение (модуляцию) функциональных свойств ферментов (modulation of functional properties) при иммобилизации на различных по химической природе носителях и вполне созвучное первоначальному названию “инженерная энзимология”, данному в 1980-х гг. [1, 2]. Как уже отмечалось выше, по мнению авторов обзора [12] “ферментная инженерия” полностью совместима с другими химическими и/или биологическими подходами, используемыми для улучшения функциональных свойств ферментов, и успех такой “инженерной” работы определяется доступностью широкого набора протоколов (способов) иммобилизации. Несомненно, это направление является интересным и перспективным для успешного развития гетерогенного биокатализа.

Возможность управления (модуляции) функциональными свойствами ферментов, включая липазы, с помощью ферментной инженерии, а именно путем выбора носителя для иммобилизации, можно продемонстрировать примерами. Так, каталитические свойства липазы В из *Candida antarctica* в реакции гидролитического разделения *R*- и *S*-изомеров ($\pm$)-2-О-бутирил-2-фенилуксусной кислоты модулировали иммобилизацией на носителях, обладающих гидрофобными свойствами, таких как бутил-(C_4)-агароза, октил-(C_8)-агароза и октадецил-(C_{18})-Sepabeads [92]. С ростом гидрофобности модифицирующих фрагментов ($C_4 \rightarrow C_{18}$) скорость реакции увеличивалась приблизительно в 2 раза, при этом изменялась и стереоспецифичность биокатализа. В работе [93] авторы исследовали свойства липазы из *Penicillium* sp.,

иммобилизованной на описанных выше носителях. Для данного фермента также обнаружено, что с ростом гидрофобности модифицирующих фрагментов начальная скорость гидролиза *n*-нитрофенил-(C_{16})-пальмитата в буферном растворе и масла сардины в двухфазной системе с циклогексаном многократно возрастала (в 4.1 и 2.3 раза соответственно). Авторы предположили, что носители, различающиеся по гидрофобности, оказывают влияние на конформацию активного центра фермента, и, как результат, обуславливают гиперактивацию липазы и все наблюдаемые различия в функциональных свойствах фермента при его иммобилизации. В работе [94] было показано, что скорость этанолиза масла и региоселективность реакции в полностью безводной среде зависели от природы носителей, используемых для иммобилизации липазы из *T. lanuginosus*. Так, при иммобилизации фермента на носителях C_{18} -Sepabeads и C_{18} -Purolite были получены неселективные БК, тогда как в случае носителей, модифицированных дивинилбензольными группами, выявлена 1,3-селективность по отношению к триглицеридам [94].

Как показали описанные выше исследования, функциональные свойства иммобилизованных ферментов, такие как каталитическая активность, субстратная специфичность и стабильность, определяются физико-химическими свойствами поверхности носителей-адсорбентов, применяемых для иммобилизации. Экспериментальные результаты, обобщенные в работе [88], подтвердили литературные данные о том, что для приготовления активных и стабильных БК на основе иммобилизованной липазы *Pichia*/lip, следует использовать носитель-адсорбент с выраженной гидрофобностью поверхности. Начавшиеся исследования по гидрофобизации мезопористого силикагеля продемонстрировали, что активность БК в этом

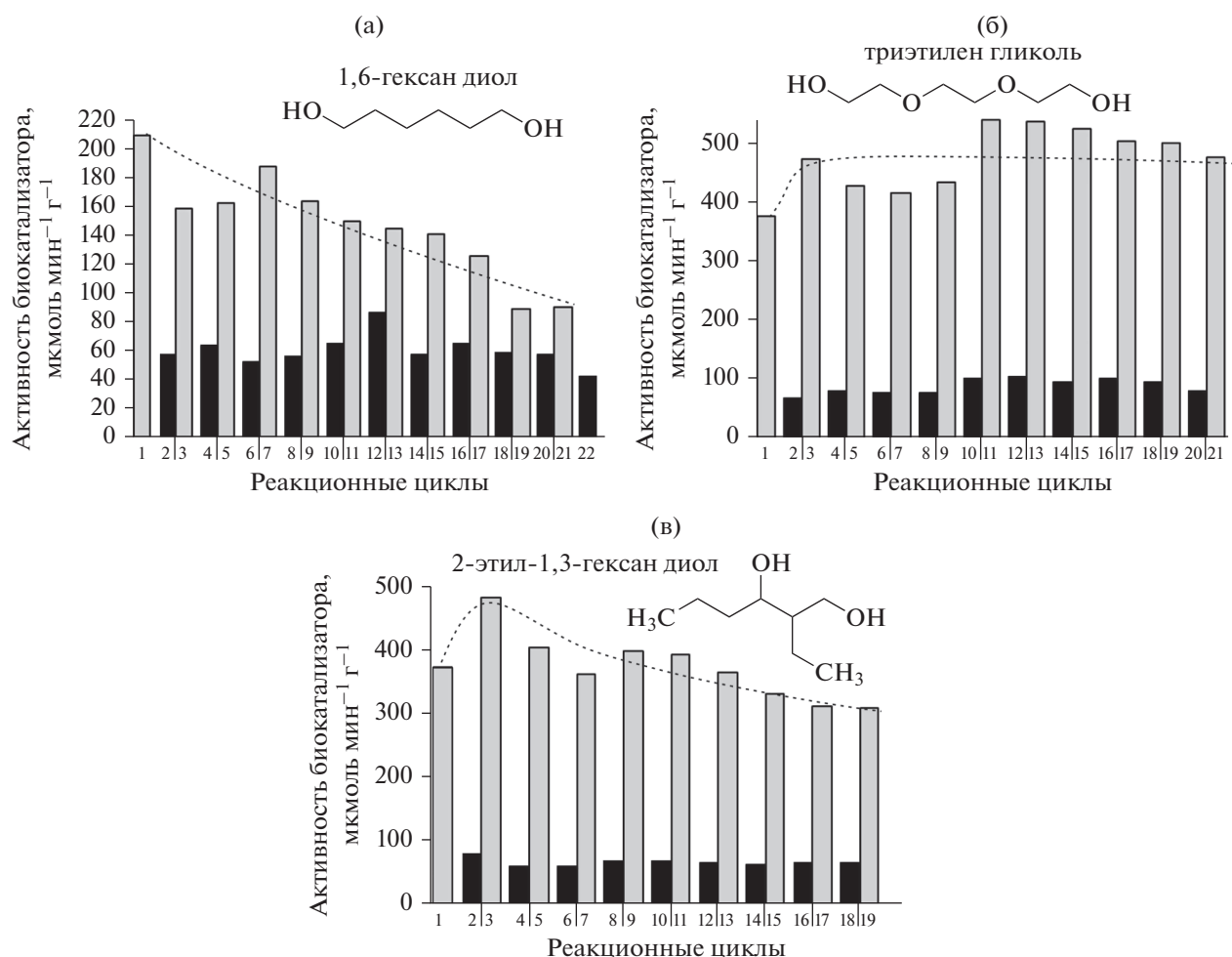


Рис. 9. Активность биокатализаторов в реакции этерификации гептановой (C_7) кислоты 1,6-гександиолом (а), триэтиленгликолем (б) и 2-этил-1,3-гексан диолом (в). Условия реакции: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 0.1 г биокатализатора, 3.0 мл среды. Состав среды в четных реакционных циклах (черные колонки): 0.25 М кислота, 0.75 М диол, хлороформ. Состав среды в нечетных реакционных циклах (серые колонки): 0.25 М кислота, 0.5 М бутанол, гексан.

случае увеличилась на три порядка по сравнению с таковой для БК, приготовленного путем адсорбции на исходном немодифицированном SiO_2 (не опубликовано).

Современное направление в биокатализе — компьютерное моделирование (КМ) 3D-структуры молекул ферментов, в том числе TLL (*Thermomyces lanuginosus* lipase), включая расчет и предсказание влияния мутаций, вносимых в первичную структуру, на функциональные свойства ферментов, прежде всего, на термостабильность [95]. Последующее проведение генно-инженерного конструирования штаммов-продуцентов и получение рекомбинантных ферментов с заданными функциональными свойствами является логичным продолжением этих работ. Современные методы КМ, согласующиеся с экспериментальными результатами, позволяют решать такие фундаментальные задачи, как выяснение механизма иммобилиза-

ции фермента на твердых носителях, глубокий анализ возможных конформационных перестроек в молекуле фермента при его иммобилизации, а также изучение структурно-функциональных особенностей комплекса фермент—носитель.

С целью выяснения механизма взаимодействия липазы из *T. lanuginosus* с УНТ авторами было проведено компьютерное моделирование [88]. Следует пояснить, что изученная липаза *rPichia/lip* является рекомбинантным ферментом, аналогичным липазе TLL [36], а гранулы углеродного аэрогеля образованы хаотично переплетенными углеродными нанотрубками [84]. Для компьютерного моделирования были выбраны следующие объекты: мономер и димер TLL, одностенные УНТ диаметром 6.785 и 7.834 Å и длиной 50 и 100 Å. Были получены следующие результаты:

1) гидрофобные взаимодействия между липазой и УНТ были преобладающими и осуществля-

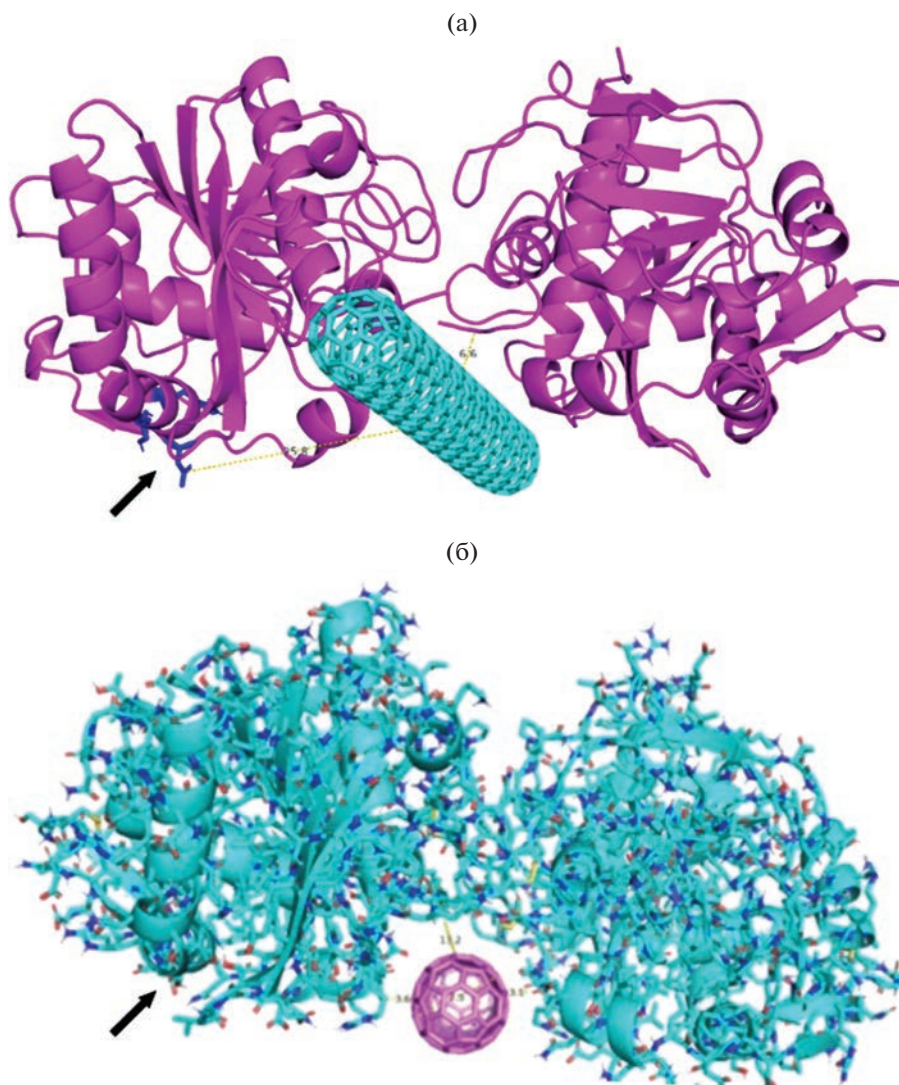


Рис. 10. а, б — Докинг димера TLL с одностенной УНТ длиной 50 Å, диаметром 7.834 Å ($n = 10$, $m = 0$) [88]. Стрелка указывает на активный центр фермента. Показаны расстояния между активным центром липазы (Asp96-His110-Ser115) и УНТ. Приведены разные представления изображения димера TLL и ракурсы взаимодействия фермента с УНТ.

лись с помощью остатков аминокислот TLL — лизина, аргинина, аспарагина, пролина; присутствовали также π -катионные взаимодействия с остатком лизина;

2) энергия взаимодействия между димером липазы и нанотрубкой не зависела от длины УНТ и составила -28 ккал/моль;

3) энергия взаимодействия мономера TLL с углеродной нанотрубкой была в 2 раза меньше, чем димера, поскольку число связей уменьшается пропорционально;

4) учет *in silico* подвижности боковых остатков аминокислот приводил к снижению энергии на 3 ккал/моль (в расчете на мономер);

5) УНТ связывалась в щели между двумя мономерами липазы (рис. 10б);

6) активные центры димера TLL, состоящего из мономеров А и Б, находились на расстоянии на 0.66 и 2.58 нм от УНТ (рис. 10а). В этом случае можно предположить, что для низкомолекулярных субстратов C_4 – C_7 доступны оба активных центра иммобилизованной липазы, тогда как для высокомолекулярных субстратов с количеством атомов углерода C_{10} и выше доступен преимущественно один активный центр на расстоянии 2.6 нм от УНТ.

Таким образом, в результате проведенных исследований [36, 75–88] было установлено, что функциональные свойства иммобилизованной рекомбинантной липазы *rPichia/lip*, такие как ак-

тивность и субстратная специфичность, изменялись (модулировались) в зависимости от химической природы носителя. Приготовленные БК существенно различались по каталитическим свойствам: так, активность и каталитическая константа для БК ЛипоСил были в 20–30 раз ниже, чем для ЛипоКарб. Несмотря на широкую субстратную специфичность обоих типов БК, синтез этиловых эфиров насыщенных монокарбоновых кислот протекал более эффективно с участием гидрофобного ЛипоКарба, тогда как синтез высокомолекулярных эфиров с выраженной гидрофобностью – с участием гидрофильного типа ЛипоСила. Для обоих типов приготовленных БК максимальная скорость реакции наблюдалась при этерификации гептановой (C_7) кислоты бутиловым (C_4) спиртом, а минимальная – бутановой (C_4) кислоты дециловым (C_{10}) спиртом. Полученные активные и стабильные БК, несомненно, обладают высоким практическим потенциалом для реализации “зеленых” процессов низкотемпературного синтеза разнообразных сложных эфиров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре приведены сведения об исследованиях отечественных научных групп/лабораторий, активно и вполне продуктивно работающих в области гетерогенного биокатализа на протяжении последних десятилетий. Описаны разработанные ими гетерогенные БК, защищенные патентами РФ, и альтернативные химическим биокаталитические процессы ферментативной конверсии исходных реагентов (субстратов) в ценные, востребованные на рынке химические продукты. Наиболее подробно рассмотрены БК, активным компонентом которых являются иммобилизованные рекомбинантные липазы. Данные БК разработаны для переэтерификации триглицеридов растительных масел и масложировых смесей, а также для процессов низкотемпературного синтеза разнообразных по составу сложных эфиров путем этерификации органических кислот спиртами. Приведены способы приготовления БК и характеристики их каталитических свойств, таких как ферментативная активность, кинетические константы, субстратная специфичность, стабильность. На основании литературных и собственных данных с учетом активности и операционной стабильности выполнена оценка продуктивности приготовленных БК, а именно количество получаемого ценного продукта на 1 кг БК. При благоприятном стечении обстоятельств практически важные результаты, рассмотренные и проанализированные в обзоре, могут быть предложены коммерческим предприятиям/компаниям для апробации и использования в лабораторном и/или полупромышленном масштабе.

Дополнительно следует упомянуть исследования, проводимые на кафедре химической энзимологии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Сотрудники лаборатории экобиокатализа (зав. лаб, проф., д.х.н. Е.Н. Ефременко) интенсивно работают с одноферментными реакциями, направленными на деградацию токсичных соединений (синтетических фосфорорганических пестицидов, природных микотоксинов, боевых отравляющих веществ), а не на синтез ценных продуктов органической химии, как в представленном обзоре. Полная библиография работ этого коллектива находится на сайте <https://istina.msu.ru/profile/Efremenko/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность Л.В. Перминовой и А.Б. Беклемишеву за активное участие в проведении экспериментальных исследований. Автор благодарен Ю.Г. Максимовой (yul_max@mail.ru, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь) и К.Л. Шнайдер (0202-84@mail.ru, Казанский национальный исследовательский технологический университет) за редактирование текста и дополнительные комментарии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин И.В., Мартинек К. Введение в прикладную энзимологию. М.: Изд-во Московского университета, 1982. 383 с.
2. Березин И.В. Исследования в области ферментативного катализа и инженерной энзимологии. М.: Наука, 1990. 382 с.
3. Биокатализ. Под ред. Березина И.В., Кузнецова В.И. М.: Наука, 1984. 344 с.
4. Bommarius A.S.; Reidel, B.R. Biocatalysis. WILEY-VCH, Germany, 2004. 611p.
5. Hou C.H. Handbook of Industrial Biocatalysis. Taylor & Francis Group, 2005. 900 p.
6. Grunwald P. Biocatalysis. Imperial College Press, 2009. 1035 p.
7. Buchholz K., Kasche V., Bornscheuer U.T. Biocatalysts and Enzyme Technology. WILEY-VCH, 2005. 431 p.
8. DiCosimo R., McAuliffe J., Poulou A.J., Bohlmann G. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 6437. <https://doi.org/10.1039/c3cs35506c>

9. *Tao J., Kazlauskas R.* Biocatalysis for Green Chemistry and Chemical Process Development. WILEY, 2011. 479 p.
10. *Illanes A., Wilson L., Vera C.* Problem Solving in Enzyme Biocatalysis. WILEY, 2014. 318 p.
11. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б. Имобилизованные нерастущие микроорганизмы и их лизаты для одноферментных биокаталитических процессов / Имобилизованные клетки: биокатализаторы и процессы. Под ред. Ефременко Е.Н. М.: РИОР, 2018. С. 57. <https://doi.org/10.29039/02004-3>
12. *Mateo C., Palomo J.M., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Fernandez-Lafuente R.* // *Enz. Microb. Technol.* 2007. V. 40. P. 1451.
13. *Bolivar J.M., Woodley J.M., Fernandez-Lafuente R.* // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 6251.
14. Астаурова О.Б., Леонова Т.Е., Полякова К.Н., Синелюба И.В., Гордеев В.К., Яненко А.С. // Прикладная биохимия и микробиология. 2000. Т. 36. № 1. С. 21.
15. Коваленко Г.А., Чуенко Т.В., Рудина Н.А., Скрыпник О.В., Максимова Ю.Г., Максимов А.Ю. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 937. (Kovalenko G.A., Chuenko T.V., Rudina N.A., Skrypnik O.V., Maksimova Yu.G., Maksimov A.Yu. // *Kinet. Catal.* 2009. V. 50. P. 899.)
16. Максимова Ю.Г., Демаков В.А., Максимов А.Ю., Овечкина Г.В., Коваленко Г.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. Т. 46. № 4. С. 416.
17. Максимова Ю.Г., Рогожникова Т.А., Овечкина Г.В., Максимов А.Ю., Демаков В.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. Т. 48. № 5. С. 484.
18. Демаков В.А., Максимов А.Ю., Максимова Ю.Г., Рогожникова Т.А. Патент РФ 2500814, 2013.
19. Максимова Ю.Г., Мавлютова Т.А., Максимов А.Ю., Овечкина Г.В., Демаков В.А. // Вестн. Пермского университета. Сер. биология. 2013. Вып. 2. С. 49.
20. Горбунова А.Н., Максимова Ю.Г., Овечкина Г.В., Максимов А.Ю. // Прикладная биохимия и микробиология. 2015. Т. 51. № 5. С. 482.
21. Максимов А.Ю., Демаков В.А., Максимова Ю.Г., Олонцев В.Ф. Патент РФ 2352635, 2009.
22. Максимова Ю.Г., Никулин С.М., Максимов А.Ю., Демаков В.А. Патент РФ 2634414, 2017.
23. *Salaheldeen M., Mariod A.A., Aroua M.K., Rahman S.M.A., Soudagar M.E.M., Fattah I.M.R.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 1121. <https://doi.org/10.3390/catal11091121>
24. *Jin Z., Han S.-Y., Zhang L., Zheng S.-P., Wang Y., Lin Y.* // *Biores. Technol.* 2013. V. 130. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.020>
25. *Stoytcheva M., Montero G., Toscano L., Gochev V., Valdez B.* // In: *Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies.* Rijeka: InTech Europe, 2011. P. 397.
26. *Bajaj A., Lohan P., Jha P.N., Mehrotra R.* // *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 2010. V. 62. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.09.018>
27. *Cortez D.V., Reis C., Perez V.H., De Castro H.F.* // In: *Sustainable Biotechnology-Enzymatic Resources of Renewable Energy.* Springer, 2018. P. 247. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-95480-6>
28. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Яковлева Е.Ю., Пыхтина М.Б. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 71. (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B., Yakovleva E.Yu., Pykhtina M.B. // *Catal. Indust.* 2015. V. 7. № 1. P. 73.)
29. *Luna C., Gascón-Pérez V., López-Tenllado F.J., Bautista F.M., Verdugo-Escamilla C., Aguado-Deblas L., Calero J., Romero A.A., Luna D., Estévez R.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 1350. <https://doi.org/10.3390/catal11111350>
30. *Gómez-Calvo A., Gallardo E., Ladero M.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 1673. <https://doi.org/10.3390/catal12121673>
31. Копицын Д.С., Альмяшева Н.Р., Жигалова Л.В., Новиков А.А. // Теоретические и прикладные проблемы агропромышленного комплекса. 2014. Т. 21. № 4. С. 3.
32. *Almyasheva N.R., Shukhtueva M.I., Petrova D.A., Kopitsyn D.S., Kotelev M.S., Vinokurov V.A., Novikov A.A.* // *Mycoscience.* 2018. V. 59. № 2 P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.myc.2017.09.003>
33. Самойлова Ю.В., Пулигаев А.В., Сорокина К.Н., Розанов А.С., Пельтек С.Е., Новиков А.А., Альмяшева Н.Р., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2015. № 6. С. 90. <https://doi.org/10.19412/180160-0387-2015-6-90-96>
34. Новиков А.А., Котелев М.С., Семенов А.П., Гуцин П.А., Иванов Е.В., Сорокина К.Н., Розанов А.С., Винокуров А.С. Патент РФ 2528778, 2014.
35. *Kovalenko G.A., Perminova L.V., Sapunova L.I.* A peculiar method for immobilization of non-growing microbial cells by entrapment into silica xerogel / In: *Biotechnology in Medicine, Foodstuffs, Biocatalysis, Environment and Biogeotechnology.* Ser. *Biotechnology in Agriculture, Industry and Medicine.* Eds. Varfolomeev S.D., Zaikov G.E., Krylova L.P. New York: NOVA Science Publishers, Inc., 2010. P. 41.
36. Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Перминова Л.В., Коваленко Г.А. // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 5. (Beklemishev A.B., Pyhtina M.B., Perminova L.V., Kovalenko G.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2022. V. 58. P. 887.)
37. Коваленко Г.А., Беклемишев А.Б., Перминова Л.В., Мамаев А.Л., Чуенко Т.В., Кузнецов В.Л. Патент РФ 2539101, 2015.
38. Сидоренко А.И., Склярченко А.В., Яроцкий С.В. // Цитология. 2018. Т. 60. № 7. С. 567. <https://doi.org/10.31116/tsitol.2018.07.16>
39. Борголов А.В., Василев Р.Г., Горин К.В., Готовцев П.М., Дьяков А.В., Сергеева Я.Э. Патент РФ 2646104, 2018.
40. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. М.: Пищевая промышленность, 1994. 594 с.
41. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Ле Туань Ань. Основы органической химии душистых веществ для прикладной эстетики и ароматерапии. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. 240 с.
42. Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы (справочник). Санкт-Петербург: Профессия, 2008. 736 с.
43. *Ferrer M., Soliveri J., Plou F.J., Lopez-Cortes N., Reyes-Duarte D., Morten C.M., Copa-Patino J.L., Ballesteros A.* // *Enzyme Microb. Technol.* 2005. V. 36. P. 391.

44. Chang S.W., Shaw J.F. // *New Biotechnol.* 2009. V. 26. № 3–4. P. 109.
45. Giorgi V., Botto E., Fontana C., Mea L.D., Vaz S. Jr., Menéndez P., Rodríguez P. // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 610. <https://doi.org/10.3390/catal12060610>
46. de Almeida R.M., Souza F.T.C., Junior M.A.C., Albuquerque N.J.A., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R. // *Catal. Commun.* 2014. V. 46. P. 179.
47. Stergiou P.Y., Foukis A., Filippou M., Koukouritaki M., Parapoulis M., Theodorou L.G., Hatziloukas E., Afendra A., Pandey A., Papamichael E.M. // *Biotechnol. Adv.* 2013. V. 31. P. 1846.
48. Gumel A.M., Annur M.S.M., Heidelberg T., Chisti Y. // *Proc. Biochem.* 2011. V. 46. P. 2079.
49. Sun J., Lee L.W.W., Liu S.Q. // *Aust. J. Chem.* 2014. V. 67. P. 1373.
50. Villeneuve P. // *Biotechnol. Adv.* 2007. V. 25. P. 515.
51. Pereira A.S., de Souza A.H., Fraga J.L., Villeneuve P., Torres A.G., Amaral P.F.F. // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 88. <https://doi.org/10.3390/catal12010088>
52. Zaks A., Klivanov A.M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1985. V. 82. P. 3192.
53. Wong C.-H. // *Science.* 1989. V. 244. P. 1145.
54. Halling P.J. // *Enzyme Microbiol. Technol.* 1994. V. 16. P. 178.
55. Janssen A.E.M., Sijnsnes B.J., Vakurov A.V., Halling P.J. // *Enz. Microb. Technol.* 1999. V. 24. P. 463.
56. Marty A., Chulalaksananukul W., Willemot R.M., Condoret J.S. // *Biotecnol. Bioeng.* 1992. V. 39. P. 273.
57. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е. Ферменты. Лабораторный практикум. 2011. Санкт-Петербург: Изд. “Перспектив науки”. 256 с.
58. Зиновьева М.Е., Гамаюрова В.С., Калачёва Н.В. // *Биотехнология.* 1998. № 4. С. 81.
59. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Елизарова Е.В. // *Вестник КГТУ.* 2004. № 1. С. 239.
60. Елизарова Е.В., Зиновьева М.Е., Гамаюрова В.С. // *Вестник КГТУ.* 2006. № 6. С. 69.
61. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Елизарова Е.В., Васина К.Л. // *Вестник КГТУ.* 2007. № 2. С. 103.
62. Зиновьева М.Е., Гамаюрова В.С., Шнайдер К.Л., Назаренко Е.В. // *Вестник технологического университета.* 2015. Т. 18. № 1. С. 100.
63. Шнайдер К.Л., Сабирзянова Г.Р., Низамутдинова М.Х., Зиновьева М.Е., Каюмова А.Ф. // *Вестник технологического университета.* 2017. Т. 20. № 12. С. 129.
64. Шнайдер К.Л., Каюмова А.Ф., Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е. // *Вестник технологического университета.* 2017. Т. 20. № 11. С. 156.
65. Гамаюрова В.С., Бильданова Н.И., Джамай М. // *Вестник технологического университета.* 2017. Т. 20. № 10. С. 136.
66. Гамаюрова В.С., Давлетшина Г.А. // *Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология.* 2020. Т. 10. № 3 (34). С. 515.
67. Гамаюрова В.С., Воробьев Е.С., Шнайдер К.Л., Ржечицкая Л.Э. // *Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология.* 2021. № 1. С. 24.
68. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Елизарова Е.В. // *Катализ в промышленности.* 2008. № 3. С. 54.
69. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Калачева Н.В., Шнайдер К.Л. // *Катализ в промышленности.* 2015. № 2. С. 73. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-73-78>
70. Гамаюрова В.С., Шнайдер К.Л., Джамай М.Д.Д. // *Катализ в промышленности.* 2016. № 3. С. 64.
71. Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Шнайдер К.Л., Давлетшина Г.А. // *Катализ в промышленности.* 2020. Т. 20. № 3. С. 216.
72. Gamayurova V.S., Shnaider K.L., Zaripova S.K., Jamaï M.J. // *J. Thermodyn. Catal.* 2016. V. 7. № 1. P. 161. <https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000161>
73. Гамаюрова В.С., Воробьев Е.С., Давлетшина Г.А., Ржечицкая Л.Э. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 3. С. 316.
74. Заявка 2022103443/04 (007329), с пр. от 11.02.2022.
75. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Ткаченко В.И. // *Биотехнология.* 2013. № 6. С. 35. doi: 10.1134/S0003683814070047 (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B., Tkachenko V.I. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2014. V. 50. № 7. P. 709.)
76. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Чуенко Т.В., Рудина Н.А. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2016. Т. 52. № 6. С. 570. (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Chuenko T.V., Rudina N.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2016. V. 52. P. 582.) <https://doi.org/10.1134/S0003683816060089>
77. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Мамаев А.Л., Чуенко Т.В. Патент РФ 2668405, 2018.
78. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Мамаев А.Л., Патрушев Ю.В. // *Катализ в промышленности.* 2017. Т. 17. № 5. С. 399. DOI: 10.18412/1816-0387-2017-5-399-406 (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B., Mamaev A.L., Patrushev Yu.V. // *Catal. Indust.* 2018. V. 10. № 1. P. 68.)
79. Перминова Л.В., Коваленко Г.А., Чуанов Н.В., Патрушев Ю.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2017. № 11. С. 2194. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-2002-6> (Perminova L.V., Kovalenko G.A., Chukanov N.V., Patrushev Yu.V. // *Russ. Chem. Bul., Int. Ed.* 2017. V. 66. № 11. P. 2194.)
80. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б. // *Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология.* 2018. № 2. С. 7. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.2.01>
81. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B. // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019. V. 128. № 1. P. 479. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01648-z>
82. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Pykhina M.B., Beklemishev A.B. // *Biocatal. Agricult. Biotechnol.* 2021. V. 36. 102124. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102124>
83. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Кузнецов В.Л., Мосеев С.И. Патент РФ № 2725474, 2020.
84. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Krasnikov D.V., Kuznetsov V.L. // *J. Porous Mater.* 2018. V. 25. P. 1017. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0512-0>
85. Коваленко Г.А., Перминова Л.В. // *Катализ в промышленности.* 2020. Т. 20. № 4. С. 313. (Kovalenko G.A., Per-

- minova L.V.* // Catal. Indust. 2021. V. 13. № 1. P. 90.)
<https://doi.org/10.1134/S2070050421010074>
86. Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.018>
 87. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Шашков М.В., Беклемишев А.Б. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 212. (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Shashkov M.V., Beklemishev A.B. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. P. 188.
<https://doi.org/10.1134/S0023158422020045>
<https://doi.org/10.31857/S0453881122020046>
 88. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б., Пыхтина М.Б., Холяк М.Г., Бучельникова В.А., Артюхов В.Г. // Прикладная биохимия и микробиология. 2022. Т. 58. № 5. С. 446. (Kovalenko G.A., Perminova L.V., Beklemishev A.B., Pykhtina M.B., Holyavka M.G., Buchelnikova V.A., Artyukhov V.G. Appl. Biochem. Microbiol. 2022. V. 58. № 5. P. 540.
<https://doi.org/10.1134/S000368382205009X>
<https://doi.org/10.31857/S0555109922050099>
 89. Abildskov J., van Leeuwen M.B., Boeriu C.G., van den Broek L.A.M. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2013. V. 85–86. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.09.012>
 90. Wu S., Wu Y., Sun B., Zhang P., Tang K. // React. Kinet. Mech. Catal. 2022.
<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02339-y>
 91. Laane C., Boeren S., Vos R., Veeger C. // Biotechnol. Bioeng. 1987. V. 30. P. 81.
 92. Cabrera Z., Fernandez-Lorente G., Palomo J.M., Fernandez-Lafuente R., Guisan J.M. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2009. V. 57. P. 171.
 93. Turati D.F.M., Morais W.G. Jr., Terrasan C.R.F., Moreno-Perez S., Pessela B.C., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Carmona E.C. // Molecules. 2017. V. 22. P. 339.
 94. Silveira E.A., Moreno-Perez S., Basso A., Serban S., Mamede R.P., Tardioli P.W., Farinas C.S., Rocha-Martin J., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M. // BMC Biotechnol. 2017. V. 17. P. 88.
 95. Bohr S.S., Lund P.M., Kallenbach F.S., Pinholt Y., Thomsen J., Iversen L. // Sci. Rep. 2019. V. 9: P. 16169.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-52539-1>

Biocatalysts and Processes of Enzymatic Conversion of Substrates Into Valuable Products of Chemical Organic Synthesis (Review of Domestic Developments)

G. A. Kovalenko*

Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science Av. Akad. Lavrentyeva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: galina@catalysis.ru

Biocatalysis, both in homogeneous and heterogeneous modes, is an independent interdisciplinary direction of scientific and practical research of predominantly one-stage processes of conversion of initial reagents (substrates) into valuable products that are in demand on the market, with the participation, as a rule, of one enzyme as a catalyst. Biocatalytic *single-enzyme* processes, which have all the specific features of enzymatic catalysis, are alternative and quite competitive compared to traditional chemical production. This review provides information on the investigations and success of Russian research groups/laboratories that have been actively and productively working in the field of the biocatalysis over the past decades and have practical developments protected by Russian patents, which, under favorable circumstances, can be offered to commercial enterprises/companies for testing and use on a laboratory and/or semi-industrial scale with the prospect of industrial scale-up. In the review, special attention is paid to targeted systematic studies of lipolytic enzymes (lipases), which have a unique ability to catalyze reactions in organic solvents, including esterification and transesterification, which result in the production of valuable products of organic synthesis such as various esters. Lipases are active components of heterogeneous biocatalysts (BCs) prepared by attachment (immobilization) of these enzymes on the surface of solid supports and adsorbents. The review briefly describes the results of study by domestic research teams, provides a complete bibliography of their works, which contains information about the methods for preparing BCs, their catalytic properties (enzymatic activity, substrate specificity, operational stability), as well as the conditions for carrying out biocatalytic processes involving developed BCs such as the synthesis of acrylamide and various esters. Taking into account the average activity (A), close to the activity measured at the half-inactivation time ($t_{1/2}$), and operational stability, characterized by the value $t_{1/2}$, a rather rough assessment of the productivity of the BCs was carried out based on the amount of produced valuable product (in tons) per 1 kg of developed biocatalyst.

Keywords: biocatalysis, heterogeneous biocatalysts, single-enzyme substrate conversion, amidases, hydrolysis, acrylamide, lipases, esterification, esters

УДК 544+544.472+544.314.2

“ЗОЛОТОЙ ВЕК” ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ АЛКИНОВ. НЕКОТОРЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИНОВ

© 2023 г. О. Н. Темкин*

*^aМИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия***e-mail: olegtemkin@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Проанализированы и обобщены методы проведения реакций сочетания в химии алкинов с образованием связей С—С (реакции окислительной дегидроконденсации, Кадио—Ходкевича и Соногаширы). Приведены и протоколы синтезов продуктов этих реакций, включая гомогенные и гетерогенные каталитические системы. Во всех случаях акцент был сделан на кинетике и механизмах реакций с обсуждением результатов кинетических и спектрометрических исследований механизмов реакций сочетания с участием комплексов Cu(I, II, III), Au(I, III), Pd(0, I, II) и Fe(0, I, II, III). Особое внимание уделено гетерогенному катализу окислительных реакций алкинов в присутствии наночастиц и нанокластеров Pd, Au, Ag и других металлов. Обсуждаются природа интермедиатов, содержащих указанные металлы, и взаимосвязи различных окислительных и неокислительных превращений алкинов.

Ключевые слова: реакции окисления, алкины, окислительное сочетание, связь С—С, реакции Кадио—Ходкевича и Соногаширы, катализ, комплексы Cu, Au, Ag, Pd, Fe, наночастицы и нанокластеры металлов

DOI: 10.31857/S0453881123050143, EDN: TPDVMM

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Глава 1. Окислительная дегидроконденсация алкинов (ОД)

1.1. ОД с участием комплексов Cu(I, II)

1.2. Другие металлы — катализаторы реакции ОД алкинов

Глава 2. Реакция Кадио—Ходкевича

Сокращения и обозначения: ЭДА — этилендиамин; ТМЕДА — тетраметилэтилендиамин; ТГФ — тетратетрагидрофуран, МА — метилацетилен; ДМДА — диметилдиацетилен; ХМА — хлорметилацетилен; ДА — диацетилен; МДА — метилдиацетилен; ДХЭ — дихлорэтилен; ПЭГ — полиэтиленгликоль; БМА — бромметилацетилен; МАМ — метилацетиленид меди; ТБА — тетрабутиламин; ДМФ — диметилформамид; ЭГ — этиленгликоль; Ру — пиридин; РiРу — пиперидин; DiРу — дипиридил; АН — ацетонитрил; Phen — фенантрен; ВМIM — бутилметилимидазол; dba — дибензилиденацетон; hal — галогениды; TM — *транс*-металлирование; BЭ, RE — восстановительное элиминирование; к. т. — комнатная температура; TOF — частота оборотов катализатора; TON — число оборотов катализатора; ЭД, EDG — электронодонорные группы; ЭА, EWG — электроноакцепторные группы; КИЭ — кинетический изотопный эффект; ИЖ — ионные жидкости; RDS — скоростьопределяющая стадия; TPR — термопрограммируемая реакция; CSI—MS — масс-спектрометрия с золотоспрей ионизацией; STM — сканирующая туннельная микроскопия; ESI—MS — масс-спектрометрия с электроспрей ионизацией; CID — диссоциация, активируемая столкновением частиц; РФЭС, XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; HR TEM — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, FE SEM — полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия; STM — сканирующая туннельная микроскопия; DFT — теория функционала плотности; PCA — рентгеноструктурный анализ, ICP — эмиссионная спектроскопия.

Глава 3. Реакция Соногаширы и близкие процессы

3.1. Полифункциональные каталитические системы на основе комплексов палладия и меди(I)

3.2. Каталитические системы на основе комплексов Pd(0, II) (Copper-free catalysis)

3.3. Каталитические системы с другими металлами

Глава 4. Основные интермедиаты в реакциях окислительной димеризации алкинов, Кадио–Ходкевича и Соногаширы и в близких каталитических процессах

4.1. Соединения Cu(I, II и III)

4.2. Соединения Au(I) и Au(III)

4.3. Соединения Fe(0, I, II, III)

4.4. Соединения Pd(0, I, II).

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем обзоре [1] были рассмотрены достижения в теории и практике реакций димеризации алкинов. За полтора столетия исследований процессов окисления алкинов появилось огромное количество информации, позволяющей сделать интересные обобщения, касающиеся механизмов таких реакций в различных каталитических системах.

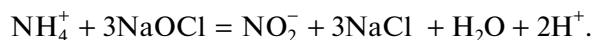
Проблемы, связанные с отношением специалистов, занимающихся синтетической органической химией, к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) или к так называемым окислительным реакциям и к применению понятия “степень окисления атома” (СТО), обсуждаются в обзоре [2]. Распространенное среди химиков-органиков мнение заключается в отрицании полезности определения и использования СТО в органической и элементоорганической химии (см., например, монографию Марча, изданную в 1987–1988 гг., изд-во “Мир”, т. 4, гл. 19, в которой обсуждается эта проблема (см. также [2])). Эта точка зрения была опровергнута в [2], тем не менее, специфика настоящего обзора требует для облегчения восприятия основного текста некоторых дополнительных пояснений. При исследовании ОВР или при выборе условий проведения неорганических, органических и элементоорганических синтезов необходимо знать стехиометрию реакций. Это имеет значение при оценке селективности реакций, проверке соблюдения материального баланса и определения необходимых количеств окислителя или восстановителя. Хотя известно несколько методов определения стехиометрии реакций, использование СТО атома и основанного на ней электронного баланса является наиболее общим подходом для всех типов химических реакций, который и будет продемонстрирован в предлагаемом обзоре.

При определении СТО атома А в соединении А–Х необходимо знать знак и величину СТО атома (или группы атомов) Х. Для этого используют фундаментальную концепцию электроотрицательности (ЭО) элемента – шкалы ЭО Полинга,

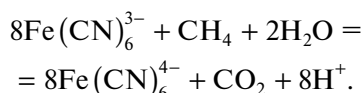
Оллред–Рохова или Бацанова (усредненные значения [2]). В случае С–Н, например, электроотрицательности атомов С и Н сильно различаются (ЭО атома Н равна 2.2, а ЭО атома С – 2.6.), поэтому принимается, что при гетеролизе полярной связи А–Х электронная пара этой связи полностью переходит к атому с большей ЭО, т.е. к атому С в связи С–Н. Следовательно, СТО атома Н составляет +I или просто I, а СТО атома С равна –I. Такая же ситуация имеет место и в случае Х = N, Hal и Те. Поскольку СТО есть формальный инструмент, при равенстве или близости ЭО (С–I, Р–Н, С–S) необходимо использовать существующую договоренность, в рамках которой принимают, что и в этих случаях гетеролиз приведет к C^+ и I^- , P^- и S^- . Эти допущения при использовании в левой и в правой частях стехиометрических уравнений дают правильную информацию об электронных балансах и стехиометрии ОВР. Таким образом, в молекуле CH_3X , где $X = Hal, OH, NR_2, SR, PR_2$, СТО атома или группы атомов Х равна –I, а атома углерода – +II. Так, если принять, что в соединении $K_3W(CH_3)_6$ величина СТО группы CH_3 составляет –I, то СТО вольфрама будет III, и для восстановления $K_3W(CH_3)_6$ до $W(0)$ потребуются 3 электрона (3 моль одноэлектронных восстановителей или 1 моль трехэлектронных).

При электрофильном замещении иона водорода в бензоле катионами металлов в степенях окисления II, III и IV значения СТО атома углерода и группы Ph, равные –I, не меняются, но при взаимодействии с электрофилом I^+ (окислитель I_2) их СТО повышаются от –I до I, а СТО иода понижается от I до –I. Так, например, в AgI СТО иода равны –I. Если мы хотим заменить атом водорода ионом Cl^- , то нужен окислитель, который окислит атом С(–I) до С(I) в фениле и сделает его электрофилом, присоединяющим хлорид-ион. Возможно и окисление хлорид-иона до молекулы Cl_2 , которая как электрофил приведет к замещению протона, и поэтому, например, в AgI СТО иода равна –I. Таким образом, определение СТО атома применимо к любым ковалентным соединениям.

Полезность величин СТО для составления стехиометрических уравнений покажем еще на двух примерах. При окислении иона аммония гипохлоритом натрия надо отнять 6 электронов от атома N(–III) для образования нитрит-аниона со степенью окисления атома N равной III:



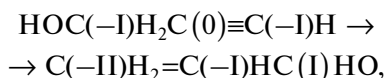
Окислим CH_4 до CO_2 окислителем $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Если учесть, что СТО атомов H, C (CO_2) и O равны I, IV и –II соответственно, становится очевидным, что для окисления метана требуется отнять 8 электронов от атома C, т.е. надо, например, использовать 8 анионов одноэлектронного окислителя $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ или 4 моль двухэлектронного окислителя. В результате получаем с соблюдением электронного, зарядового и материального балансов уравнение



Очевидно, что в ОВР должны участвовать как минимум два реагента (субстрата) – окислитель и восстановитель. Если восстановитель – окисляемый субстрат (этилен), а окислитель восстанавливается, такую ОВР обычно называют окислительным процессом. Если окислитель – восстанавливаемый субстрат (этилен), который принимает электроны в ходе ОВР, а восстановитель окисляется, такую реакцию называют восстановительным процессом.

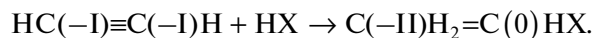
В случае органических соединений, окисляемых молекулой кислорода, не возникает сомнений в определении “восстановителя” и “окислителя”, однако не всегда просто понять, относится ли реакция к ОВР. Именно расчет суммарных СТО атомов углерода (или других элементов) в реагентах и продуктах позволяет установить, какой субстрат окисляется, а какой восстанавливается, и относится ли процесс к окислительно-восстановительным реакциям.

Рассмотрим кратко этот вопрос. Если окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле, которая изомеризуется с перераспределением степеней окисления (СТО) между атомами, такие реакции вряд ли следует считать окислительно-восстановительными процессами. Примерами могут служить изомеризация алкинолов Майера–Шустера

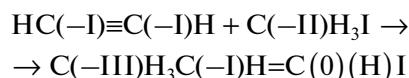


перегруппировка Рупе и изомеризация алкинов по Фаворскому, однако реакцию Майера–Шустера называют почему-то окислительно-восстановительной изомеризацией [3]. Реакции присоединения молекул HX к алкинам и олефинам, в ко-

торых происходит перераспределение СТО атомов углерода в реагенте и продукте, не считают ОВР, и они также не являются реакциями окисления, поскольку суммарная СТО атомов углерода при переходе от алкина к продукту в этих процессах не меняется:

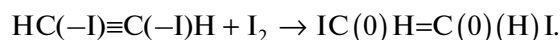


В отличие от реакций присоединения молекул HX к ненасыщенным молекулам реакция алкина с метилиодидом

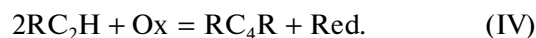
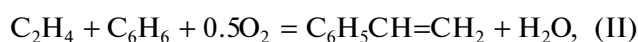
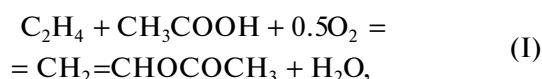


имеет все черты ОВР – суммарная СТО атомов углерода в алкине повышается с –II до –I, а СТО атома углерода в метильной группе понижается с –II до –III, т.е. алкин окисляется, а метилиодид как внешний окислитель и субстрат, входящий в продукт, восстанавливается.

Эта реакция не отличается от реакции иодирования ацетилена:



Учитывая изложенные выше соображения, все ОВР можно разделить на две большие группы А и Б. К группе А относятся ОВР с внешним по отношению к субстратам окислителем, т.е. не входящим в продукты окисления субстратов:

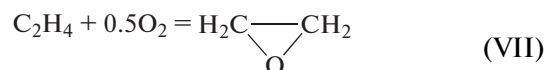


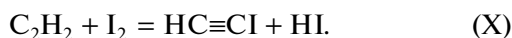
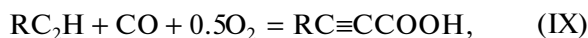
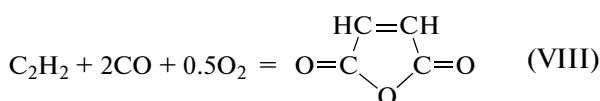
В качестве окислителей в реакции (IV) используют O_2 , бензохинон (BQ), MX_n , I_2 , R_3NO , ТЕМПО, $\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$ и другие соединения [3–5]. В реакции (V), например,



окислитель принимает 2e и 2H^+ , превращаясь в HCl и ацетон, а суммарная СТО атомов углерода в двух алкинах повышается с –II до нуля.

К группе Б относятся реакции с окислителем, который в соответствии со стехиометрией полностью или частично входит в продукты ОВР:

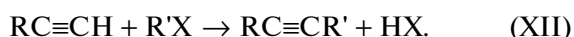




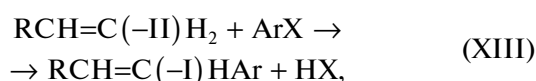
В ходе реакции (VI), например, суммарная степень окисления атомов углерода в молекулах ацетилена повышается с $-IV$ до IV , а в реакции (IX) в двух субстратах (RC_2H и CO) — с I до III . В реакциях (VII)–(IX) молекула кислорода является одновременно и окислителем, и субстратом, попадающим в продукт окисления углеводородной молекулы. В этом случае суммарная СТО атомов в субстратах, естественно, не меняется при переходе к продукту вследствие сохранения электронного баланса, но суммарная СТО атомов углерода в этилене, CO и $\text{RC}_2\text{H} + \text{CO}$ понижается.

К окислительным каталитическим реакциям с участием алкинов будем относить такие процессы, в которых суммарная СТО атомов углерода в окисляемом алкине при переходе к продукту меняется в результате разрыва одной, двух π -связей или тройной связи и связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ с образованием связей $\equiv\text{C}-\text{X}$, $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ и $\text{C}-\text{O}$.

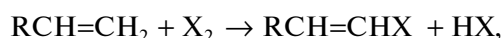
Реакции сочетания Кадио–Ходкевича (XI) и Соногаширы (XII) (ацетиленовая конденсация) обычно не рассматривают как окислительные процессы [3–7] и только в Главе 8 монографии [8], посвященной окислению связи $\equiv\text{C}-\text{H}$, они обсуждаются как реакции окисления алкина.



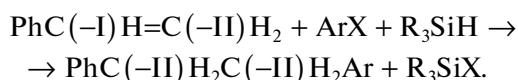
Действительно, степень окисления терминального атома углерода в алкине в реакции (XI) повышается с $-I$ до 0 , а галоидалкин выступает в роли окислителя (и субстрата), и СТО атома углерода в фрагменте $\equiv\text{C}(I)\text{X}$ понижается с I до 0 . В реакции (XII) $\text{R}'\text{X}$ является также окислителем-субстратом, частично входящим в продукт реакции окисления алкина. Формально ионы карбения $\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}^+$ и R'^+ принимают по одному электрону от атома углерода $\equiv\text{C}(-I)\text{H}$ алкина. Заметим, что знаменитую реакцию Хека



которая не отличается от реакции



так же, как и реакцию (XII), можно отнести к окислительно-восстановительным реакциям. Реакции (X) и (XII) в отношении СТО близки — вместо I^+ используется R^+ . Заметим, что известна и восстановительная реакция Хека [9]. СТО кремния (равная IV) в ходе нее остается постоянной, но меняется СТО атома H с $-I$ до I :



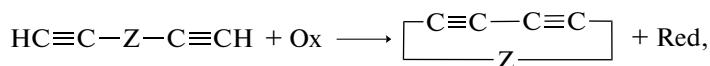
Особенности механизмов различных реакций окисления алкинов, зависящих от природы окислителя, катализатора и типа реакций, целесообразно рассматривать в рамках отдельных типов процессов. В результате можно выяснить “генетическую” связь механизмов реакций разного типа через общие структуры интермедиатов.

В обзоре будут представлены реакции дегидроконденсации (IV) (окислительного сочетания, окислительной димеризации), $\text{C}-\text{C}$ -сочетания Кадио–Ходкевича (XI) и Соногаширы (XII). Роль комплексов $\text{Cu}(I, II \text{ и } III)$, $\text{Pd}(0, I \text{ и } II)$ и $\text{Au}(I \text{ и } III)$ и $\text{Fe}(0, I, II \text{ и } III)$ в окислительных превращениях алкинов будет детально проанализирована.

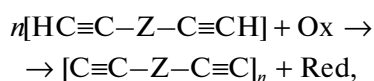
Реакции окислительного галогенирования, аминирования и окислительного карбонилирования алкинов, окисления тройной связи с образованием кислородсодержащих продуктов, включая и некоторые процессы окислительного циклообразования, будут, возможно, рассмотрены в следующем обзоре.

ГЛАВА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ АЛКИНОВ (ОД)

Этой очень полезной для органического синтеза реакции с весьма сложными и интересными механизмами посвящено много обзоров [3–8, 10–16]. Реакцию ОД используют в нескольких направлениях: синтез симметричных и несимметричных диенов, а также циклических диенов в случае внутримолекулярной ОД этинильных заместителей



и синтез макроциклов

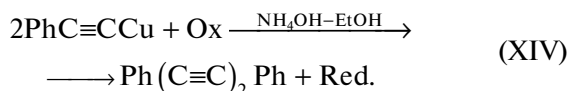


где Ox — окислитель, Red — восстановитель.

Кроме того, образуются и линейные олигомеры $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}-\text{C}\equiv\text{C}]_n\text{H}$ и полиины в случае ацетилена $\text{H}[\text{C}\equiv\text{C}]_n\text{H}$ [10].

1.1. ОД с участием комплексов Cu(I, II)

Рассмотрим очень кратко основные этапы истории этой реакции, которая началась в 1869 г. с исследований Карла Глязера — известного немецкого академического и промышленного химика. Работая с 1864 г. в лабораториях А. Штреккера и А. Кекуле в Университете г. Тюбинген в области химии бензола и его производных, он вместе с Кекуле в 1867 г. переехал в Бонн (Рейнский университет Фридриха-Вильгельма) и продолжил там исследования синтеза коричной кислоты (*транс*-PhCH=CHCOOH), в процессе которых и открыл реакцию синтеза диацетиленовых соединений окислением этинильных производных Cu(I):

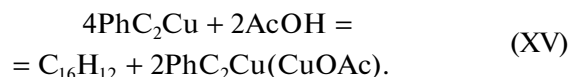


В качестве окислителей были использованы O_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и др. Уже в 1882 г. А. Байер (см. обзор [14]) показал синтетическую полезность этой реакции, получившей впоследствии имя Глязера, в трехстадийном синтезе красителя индиго из *m*-нитрофенилпропиоловой кислоты.

В 1936 г. Залькинд и Фундылер исследовали катализатор Ньюленда синтеза винилацетилена из ацетилена ($\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$ (0.2%)— H_2O) с целью проведения димеризации терминальных алкинов. При температуре кипения раствора в реактор порциями вводили фенилацетилен в токе CO_2 ! Из твердого осадка выделили дифенилдиацетилен(!) $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, селективность образования которого была около 50% [17]. Авторы обнаружили в растворе и ожидаемый димер фенилацетилена ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}$), а также небольшое количество углеводородов C_{16} с большим содержанием водорода. Далее было показано, что третичные алкинолы в тех же условиях также образуют диацетиленовые спирты [18]. Возможно, хлорид меди был не очищен от примеси CuCl_2 , раствор не дегазировали, а в потоке CO_2 содержался кислород. Сделав неверный вывод о выделении в ходе реакции двух атомов или молекулы водорода, авторы решили использовать кислород в качестве окислителя [5] и при изучении реакций замещенных фенилацетиленов при 55–65°C через реакционную смесь начали пропускать воздух [19]. При этом, например, был получен ди-(*n*-толил)диацетилен с выходом 90% на взятый алкин. Так эти исследователи открыли новую каталитическую реакцию окислительной димеризации алкинов без применения в качестве реагентов этинильных производных Cu(I).

Аналогичная ситуация в химии алкинов уже встречалась. Изучая реакцию Глязера с различными окислителями, Штраус (Straus F.) в 1905 г. обнаружил, что в кипящей уксусной кислоте в отсутствие кислорода из $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$ образуются осадок $\text{PhC}\equiv\text{CCu}(\text{CuOAc})$ и углеводород $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (1,4-дифе-

нилбутенин) по стехиометрическому уравнению (XV) [20]:



Таким образом фенилацетилен, появляющийся в результате гидролиза фенилацетиленида меди, димеризуется в ходе реакции, катализируемой ацетатом меди(I). Так была открыта каталитическая димеризация алкинов еще до исследований Ньюленда (1932 г.). Позднее в статье 1959 г. [21] было подтверждено наблюдение Штрауса, а продукты димеризации алкинов были получены из $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ в горячей уксусной кислоте даже при аэрировании раствора для окисления металлической меди, возникающей при дисмутации CuOAc (при образовании всего 1% диацетиленового производного). К этой системе вернулись в 1997 г. [22], проведя синтез *Z*- и *E*-1,4-диалкилбутенинов, и также установили образование $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (продукт дисмутации). Достижения каталитической химии, касающиеся реакций димеризации, кросс-димеризации и олигомеризации алкинов, обсуждаются в монографии [7] и обзоре [1].

После работ Залькинда с сотр. [17–19, 23, 24] появились многочисленные исследования открытой каталитической реакции в системе $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$, подробно описанные в обзоре Шварцберга и Фишер в коллективной монографии [5]. Отмечу лишь работы 1947–1957 гг. [25–33], в которых варьировались условия, составы каталитической системы, значения pH и растворители (вода, метанол, этанол, ацетон, диоксан). В работе [28] изучали влияние предварительного окисления CuCl кислородом. При изучении реакции окислительной димеризации пропаргилового спирта, технология которой была доведена до уровня пилотной установки [32, 33], Реппе (Reppe W.) показал, что при $[\text{CuCl}] = \text{const}$ увеличение отношения $[\text{alkyne}]/[\text{CuCl}]$ в интервале от 1 до 7 приводит к падению скорости реакции, причем при отношении, равном 4, кривая поглощения кислорода по времени имеет S-образный характер. Из этих наблюдений следовал важный вывод — связывание CuCl алкином (с появлением ацетиленидного соединения) тормозит реакцию вследствие уменьшения концентрации Cu(II), которая окисляет промежуточный ацетиленид меди ($\text{RC}\equiv\text{CCu}$) быстрее, чем O_2 . По мере образования ацетиленида увеличивается концентрация иона водорода, который также тормозит процесс. Важная роль pH в процессе окислительной димеризации алкинов была отмечена еще в работе [18], где было показано, что в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ реакция быстро протекает при окислении кислородом даже при 20°C.

Различные комплексы меди(I, II) в каталитической и стехиометрической реакции ОД. По-види-

мому, первое применение аминов в купрохлоридных каталитических системах описано в работах Клебанского и сотр. ($\text{CuCl}-\text{Py}-\text{H}_2\text{O}$) [30] и Камерона (M.D. Cameron) и Беннета (G.T. Bennett) ($\text{CuCl}-\text{амин}-\text{амин}\cdot\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$) [31]. В работе [31] использовали NH_3 , $t\text{BuNH}_2$, Py , Et_3N и этилендиамин (ЭДА), причем ЭДА в тетрагидрофуране (ТГФ). В это же время был опубликован патент Франке (W. Franke) и Майстера (H. Meister) [34] (CuCl в пиридине (Py) и циклогексиламин), а чуть позднее и исследования Хея (Hay A.S.) [35, 36], в которых амин применяли как растворитель или как лиганд в виде небольших количеств комплекса $\text{Cu}\cdot\text{Cl}\cdot\text{амин}$ в органическом растворителе (спирты, ацетон). Самым популярным оказался комплекс CuCl с тетраметилэтилендиамин (ТМЕДА) в метаноле. Эта методика получила наибольшее распространение в органическом синтезе и известна как метод (или каталитическая система) Хея (а точнее, метод Франке–Майстера–Хея).

В 1957–1959 гг. появилась еще одна система для окислительной димеризации алкинов, в которой комплексы Cu(II) использовались в качестве стехиометрического окислителя. В работах Эглинтон (G. Eglinton) и Голбрайса (A.R. Galbraith)

[37, 38] было показано, что в растворах $\text{Cu}(\text{OAc})_2-\text{Py}$ или $\text{Cu}(\text{OAc})_2-\text{Py}-\text{CH}_3\text{OH}$ различные алкины окисляются в гомогенных условиях (без образования нерастворимых этинильных соединений меди $\text{RC}\equiv\text{CCu}$) с высокой скоростью и весьма селективно. Применение терминальных диалкинов в низких концентрациях позволяет осуществлять внутримолекулярные и межмолекулярные реакции окислительной циклизации и окислительной поликонденсации с образованием циклических полиинов и макроциклических енинов [3, 11–15]. Так появился метод окислительной димеризации по Эглинтону или система Эглинтон. Следует заметить, что и в каталитической системе Залькинда в работах [39–41] Зондхаймера (F. Sondheimer) и сотр. получили полииновые макроциклы, но выходы продуктов и селективность окисления были весьма невысокими. В [42] эти авторы применили метод Эглинтон и получили циклические ендины, а в [43] уверенно синтезировали из 1,5-гексадина ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) в растворах $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в Py макроциклы, содержащие n -меры этого алкина с $n = 3, 4, 5$ и 6, приводящие при гидрировании к насыщенным циклам C_{18} , C_{24} , C_{30} и C_{36} ! (схема 1).

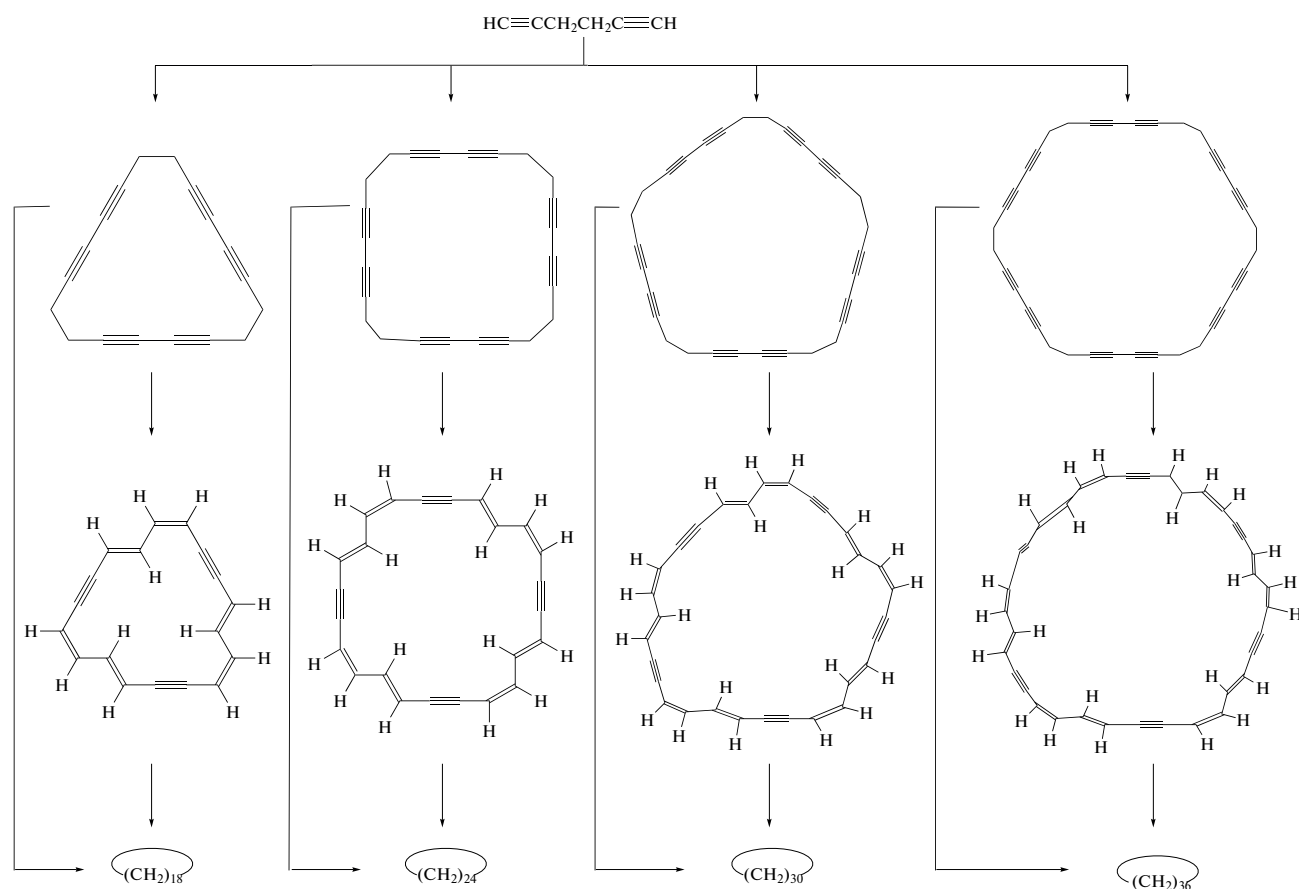


Схема 1. Ненасыщенные макроциклы.

Таким образом, комплексы меди(I, II) участвуют в реакции окислительной димеризации (окислительного сочетания, окислительной дегидроконденсации) алкинов в составе различных систем.

I. Каталитическая окислительная димеризация алкинов, открытая Залькиндом и сотр., реализуется в двух системах:

Ia) Залькинда ($\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$) с вариациями.

Ib) Франке–Майстера–Хея (CuCl –амин–органический растворитель).

II. Стехиометрическая реакция ОД алкинов протекает в системе Эглинтон ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$ – Py –органический растворитель). Исследования показали, что и в этой системе реакция димеризации является автокаталитической по $\text{Cu}(\text{I})$, а добавление соединений $\text{Cu}(\text{I})$ может заметно ускорять, в зависимости от условий, реакцию окисления.

Конкретные условия и результаты проведения окислительной димеризации в системах Ia, Ib и II (с различными вариациями) приведены в монографии 1967 г. [5]. Описано более 360 синтезов, а в обзоре Шварцберга и Фишер в этом сборнике предлагается называть каталитическую реакцию окислительной димеризации алкинов реакцией Глязера–Залькинда (по крайней мере, для систем Ia и Ib).

За последние 50 лет появилось множество исследований, направленных на модификацию методов синтеза диалкинов по Глязеру–Залкинд и Эглинтону и на расширение областей применения реакции ОД для получения линейных и циклических диенов, олигомеров, полимеров и макроциклов. В обзоре [16], например, приведены таблицы, содержащие 68 методик синтеза различных диенов и 17 методик получения олигомеров и полимеров в системах Хея с фантастически сложными структурами продуктов. Варьирование природы оснований, лигандов, окислителей, растворителей и условий позволило подобрать весьма универсальные системы для различных по природе алкинов, эффективные при комнатных температурах. Приведем несколько примеров таких процессов в “медных” системах. Реакции ОД проводят и в ионных жидкостях [44], и в полиэтиленгликолях [45], и даже в одном амин (CuI –амин) [46] с выбором оптимальных оснований и лигандов для $\text{Cu}(\text{I})$ [47]. Использование $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в качестве окислителя в системе $\text{CuCl}-\text{Et}_3\text{N}-\text{AN}$ (AN – ацетонитрил) дает возможность осуществлять процесс ОД с высокими выходами при комнатной температуре в течение 10 мин для ароматических и алифатических алкинов [48]. Весьма эффективно в синтетической практике применяют и варианты системы Эглинтон для синтеза диенов с заместителями, имеющими много реакционноспособных функциональных групп, например, для получения (бис- β -лактам)-1.3-диенов по реакции ОД – N- и C-алкинил-2-азетидинонов [49].

В этой работе использовали $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в AN в присутствии Et_3N или твердого K_2CO_3 при комнатной температуре. Интересно, что в атмосферах кислорода или аргона с обоими основаниями выходы продуктов достигали 98–100% за одинаковые промежутки времени (от 4 до 20 ч). Сравнение каталитических свойств различных соединений меди(I, II) в CH_2Cl_2 в синтезе бис- β -лактам)-1.3-диенов в присутствии различных оснований и воздуха при 25°C в течение 3 ч показало [50], что наибольшие выходы (93–98%) были получены при использовании пирролидина и пиперидина с выходами 93–98% в растворах CuCl , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cu_2SO_4 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{OTf})_2$. Авторы рекомендуют как наиболее доступную(!) соль $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая катализирует при участии окислителя – кислорода – реакцию ОД самых разных алкинов. В этой системе успешно протекает и кросс-сочетание алкинов с выходами 75–99%.

Интересный вариант реакции окислительной макроциклизации диэтильных соединений в синтезе циклов, содержащих сопряженные 1.3-диены, предложен для двухфазной системы CuCl или CuCl_2 с добавками солей $\text{Ni}(\text{II})$ в работах Коллинса (S.K. Collins) с соавт. [51–53]. Показано [51], что наличие двух фаз – полярной и неполярной – приводит к появлению макроциклов с высокими выходами при относительно высоких концентрациях субстрата. Так, образование макроцикла из $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$ в количестве 0.36 ммоль в двухфазной системе ($\text{CuCl}_2-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-\text{Et}_3\text{N}-\text{Py}$, 60°C) требует всего 15 мл растворителя ПЭГ₄₀₀–метанол (2 : 1), а в гомофазной – 1800 мл. Еще более эффективной оказалась система с ПЭГ₁₉₀₀, модифицированным тетраметилэтилендиамином (TMEDA) [$\text{T}-\text{ПЭГ}_{1900}$] ($\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{40}$), которая обеспечивает лучшую растворимость комплексов $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ni}(\text{II})$ в полярной фазе. Двухфазная стратегия позволяет на границе двух фаз (или в полярной фазе) проводить каталитическую реакцию циклизации (с O_2) при относительно небольшом разбавлении и практически без образования линейных полимеров. При использовании $\text{T}-\text{ПЭГ}_{1900}$ циклизация диалкина с концентрацией 0.03 М осуществляется в 5 мл раствора (вместо 600 мл раствора с концентрацией субстрата 0.0002 М). При этом выход продукта увеличивается с 11 до 65%. Данную методику макроциклизации называют “стратегией Коллинса”. В работе [52] было показано, что ее эффективность заметно возрастает при использовании микроволнового излучения. Время реакции сокращается в 4–24 раза при 100°C и 1 атм O_2 с сохранением высоких выходов макроциклов 61–81% в зависимости от природы диалкина. Эта методика Коллинса была успешно применена для синтеза макроциклического пре-

курсора в производстве ингибитора протеазы вируса гепатита С — ванипревира (vaniprevir) [53].

Механизмы реакции ОД. Рассмотрим развитие представлений о механизмах реакции ОД в различных системах, содержащих комплексы Cu(I) и Cu(II). В результате первых исследований Залькинда и сотр. [23, 24, 27], Мкрян и Папазян [28] и Реппе [33] было установлено, что реакция ОД осуществляется в широком диапазоне pH в растворах CuCl с кислородом в качестве окислителя и ускоряется добавками солей меди(II). Изучая кинетику окислительной димеризации алкинов в водных растворах CuSO₄ в буферной системе при pH 6, Баксендаль и Весткотт (см. в [11]) показали, что скорость реакции описывается уравнениями первого порядка по концентрациям Cu(II) и алкина и зависит от 1/[H⁺]. При этом скорость реакции определяется стационарной концентрацией Cu⁺. Таким образом, процесс является автокаталитическим.

В работе Клебанского и сотр. [30] была изучена реакция ОД в растворах CuCl—NH₄Cl—H₂O с кислородом в качестве окислителя. Роль кислорода по мнению этих авторов заключается в окислении CuCl до CuCl₂, которая и окисляет алкин, но только в присутствии оснований (NaOH, NH₃, Py, Et₃N). При этом в системе CuCl₂—NH₃—H₂O скорость реакции описывается уравнением (1):

$$R = k[\text{алкин}][\text{CuCl}_2], \quad (1)$$

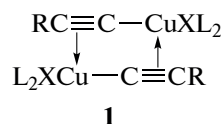
где k — наблюдаемая константа скорости.

В этом исследовании не было дано объяснения роли CuCl в кислых растворах в присутствии кислорода (условия Залькинда, Реппе и др. авторов). Схема механизма, приведенная в [30], включает образование анионов RC≡C[−] и их окисление комплексом меди(II) до радикалов RC≡C[•], быстрая рекомбинация которых и дает диалкин.

Появление работ Эглинтон и Гольбрайса [11, 37, 38] и Зондхаймера [42] по ОД алкинов в растворах Cu(OAc)₂—Py привело к развитию кинетических исследований в данной и близких системах [13, 54, 55]. В [54] изучали окисление пропаргилового спирта ацетатом Cu(II) в пиридине (Py) в присутствии буфера пиперидин (PiPy—AcOH). Был установлен автокаталитический характер процесса по CuOAc, при избытке которого порядок реакции по [Cu(OAc)₂] становится равным нулю. Скорость реакции описывается уравнением с дробными порядками по алкину и по [CuOAc] и растет при увеличении [PiPy]. При выводе кинетического уравнения авторы [54] не учитывали материальные балансы по алкину и по концентрации соединений меди(I), роль которой свели к образованию RC≡CCu из аниона RC≡C[−] и Cu(I) (!).

В работе Больманна (Bohlmann F.) и сотр. [55] проведено сравнение активности двух систем в

реакции ОД: в кислых растворах при pH 3, близких к системам, изученным Залькиндом — CuCl—CuCl₂—HOCH₂CH₂NH·HCl—HCl—CH₃OH (80%), и в системе Эглинтон Cu(OAc)₂—Py—CH₃OH—H₂O. Установлено, что повышение кислотности алкина по мере увеличения числа сопряженных тройных связей в R(C≡C)_{*n*}—C≡CH приводит к возрастанию скорости ОД в основной среде и к падению скорости в кислых средах (pH 3). По мнению авторов, рост степени сопряжения в алкине сопровождается понижением его способности к образованию π-комплексов Cu(I) и, следовательно, уменьшением в кислой среде концентрации ацетиленидного соединения меди R(C≡C)_{*n*}—CCu, окисляемого комплексами Cu(II). В системах с пятикратным избытком концентрации комплексов Cu(II) над [RC≡CH] получен 2-й порядок по алкину в уравнении скорости реакции, что противоречит предыдущим схемам механизма реакции с образованием RC≡CCu, окисляемого комплексами Cu(II) или другими окислителями до RC≡C[•]. В работе [55] предлагается механизм с участием двух молекул этинильных комплексов Cu(II) со структурой 1.



Как мы увидим далее, этот механизм может реализоваться и без участия димерных комплексов Cu(I).

В серии работ Феденок, Бердникова и Шварцберга [56–63] были существенно расширены представления о механизмах и о кинетических моделях ОД в системах Cu(I) и Cu(II). Исследовали “стехиометрическое” и каталитическое окисление алкинов в кислых (с буфером амин—AcOH) и основных средах (без кислоты).

Система (CuCl + O₂)—Et₃N—AcOH—Py (I). Реакцию ОД PhC≡CH (A) изучали в инертной атмосфере (N₂) с предварительным окислением CuCl кислородом [56]. За скоростью реакции следили по изменению оптической плотности (D) раствора Cu(II)* при 680 нм (Cu(II)* — комплексы меди, полученные окислением CuCl) и $[A]_0 \gg [CuCl]_0$ ($[A]_0$ — начальная концентрация PhC≡CH). Двухвалентная медь, образовавшаяся при полном окислении CuCl в присутствии уксусной кислоты в пиридине, спектрофотометрически практически не отличается от Cu(OAc)₂. В ходе исследований установлен второй порядок по [Cu(II)*]. В качестве концентрации фенилацетилена использовали “приведенную” величину $[A'] = [A]_0/[Py]$ и получили второй порядок по $[A']$. Зависимость скорости реакции от [AcOH] описывается уравнением минус второго порядка ($1/[AcOH]^2$). Эти

результаты описываются эмпирическим кинетическим уравнением (2)

$$dD/dt = a[A']^2 D^2/[BH^+]^2, \quad (2)$$

где a — эмпирический параметр, B — основание, D — оптическая плотность, t — время.

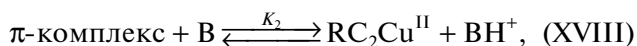
Использование “приведенной” концентрации алкина $[A']$ вряд ли было необходимо, поскольку концентрации пиридина (0.5 М) и алкина (0.5–5.0 М) значительно выше концентраций $CuCl$ и $Cu(II)^*$ (10^{-3} М), и $[Py]$ будет практически постоянной при замене Py алкином в комплексах $Cu(II)$ при образовании π -комплексов. Порядок по $[CuCl]$ оказался равным нулю.

Второй порядок по концентрации алкина, полученный Больманном [13] и в работах Феденюк и коллег, исключает появление радикалов $RC\equiv C^*$ в качестве интермедиатов ОД алкинов — их рекомбинация несравненно более быстрый процесс по сравнению со стадиями превращения алкина в этот радикал. Авторы работы [56] оценили величину энthalпии реакции образования радикала $RC\equiv C^*$ из алкинов по реакции (XVI) с участием оснований В



и показали, что ΔH_{298}° этой реакции ≥ 60 ккал/моль, что также исключает возникновение $RC\equiv C^*$ в ходе ОД алкинов. Заметим, что окисление этинильных карбанионов в этинильных соединениях щелочных металлов $MC\equiv CR$ сильными окислителями ($Cu(NH_3)_4^{2+}$, $KMnO_4$) может привести и к радикалу $RC\equiv C^*$ [7].

Нулевой порядок по $Cu(I)$ в этой системе связан, вероятно, с быстрым образованием этинильных комплексов $Cu(II)$ при участии буфера, $CuCl_2$ и других окисленных форм $Cu(II)^*$. На основании кинетических данных, из которых следует, что процесс в системе (I) протекает с лимитирующей стадией, переходное состояние которой включает 2 аниона $RC\equiv C^-$ и 2 иона (комплекса) $Cu(II)$, был предложен следующий механизм реакции:



С учетом материального баланса по $[Cu(II)]_2$ получено эмпирическое кинетическое уравнение с лимитирующей стадией (XIX) и выражение для эффективной константы скорости $k_{эфф}$ (уравнение (3)). По зависимости этой константы от тем-

пературы (20–50°C) определена наблюдаемая энергия активации равная 21 ккал/моль.

$$k_{эфф} = \frac{k_3(K_1K_2)^2}{l\epsilon_s [AcOH](1 + \sum K_{i-1} [L_{i-1}])}, \quad (3)$$

где l — толщина слоя раствора, ϵ_s — коэффициент экстинкции, $\sum K_{i-1} [L_{i-1}]$ относится к комплексам $Cu(II)$ с другими лигандами (CH_3COO^- , Cl^- , Et_3N) и является постоянной величиной при высоких концентрациях лигандов и близости коэффициентов экстинкции для комплексов с различными лигандами.

Обнаруженные факты торможения реакции хлорид-ионом и ускорения ацетат-ионом могут быть корректно объяснены после установления форм $Cu(II)^*$ и составов комплексов $Cu(I)$ и $Cu(II)$. Известно [64, 65], что такими формами в буферной системе могут быть $ClCuOON$, $ClCuOH$, $CuCl_2$ и $Cu(OAc)_2$. Основные обнаруженные в системе (I) кинетические закономерности сохраняются и при переходе к растворителю $Py-H_2O$ (2 : 1), причем скорость реакции в водной системе на порядок выше, чем в безводной. Исследование кинетики окисления 13 алкинов в близкой системе $CuCl-PiPy-AcOH-Py$ при 50°C подтвердило квадратичные зависимости скорости от $[Cu(II)^*]$ и от концентрации алкина [62]. Переход к водно-аммиачному раствору $CuCl_2$ в реакции окисления пропаргильных спиртов также показал сохранение кинетических закономерностей, описанных выше для растворов $CuCl$ и в растворителе $Py-H_2O$ [57]. Установлено также наличие корреляции величин $k_{эфф}$ в кислых средах (BH^+) для замещенных фенилацетиленов с σ -Гаммета ($\rho = 2.2$) [58].

Система ($CuCl + O_2$)– Py (II). Проведено сравнение двух систем — с буфером (I) и без буфера (II) [62]. После предварительного окисления $CuCl$ кислородом в реактор вводили фенилацетилен. В этой системе при отсутствии дополнительных аминов и $AcOH$ на кривых образования продукта реакции по времени появился индукционный период, связанный с образованием $Cu(I)$ и, следовательно, с явлением автокатализа. Добавление $CuCl$ в исходный (окисленный) раствор снимало индукционный период. Эти наблюдения говорят об участии комплексов $Cu(I)$ в процессе с образованием $PhC\equiv CCu$. При окислении фенилацетиленида меди в той же системе с $Cu(II)^*$ оказалось, что образование диина протекает быстро и примерно на 50% [62]. Поскольку из двух окисленных форм меди, например, $CuCl_2$ и $Cu(II)^*$, хлоридные комплексы окисляют ацетилениды меди быстро со скоростью контролируемой диффузией, можно заключить, что кислородсодержащие формы $Cu(II)^*$ менее активны в этом процессе. Добавление Et_4NCl в ту же систему сопровождается быстрым образованием 100% PhC_4Ph . Эти наблюдения

подтверждают возможность участия интермедиатов $RC\equiv C\text{Cu}$ и в каталитическом процессе с кислородом в качестве окислителя.

Система $\text{CuCl}-\text{Et}_3\text{N}-\text{AcOH}-\text{Py}$ (III). Рассмотрим теперь результаты исследования кинетики каталитических синтезов диенов с кислородом теми же авторами [59, 62] в условиях, близких к условиям изучения кинетики в системах (I) и (II).

За скоростью поглощения кислорода следили в манометрической установке и использовали начальные скорости реакции для описания кинетических закономерностей. Было установлено, что скорость окисления CuCl весьма высока, и Cu(I) при $P_{\text{O}_2} > 450$ мм рт. ст. полностью переходит в Cu(II) . В области нулевого порядка по P_{O_2} наблюдаются те же квадратичные зависимости по $[\text{A}']$ и $[\text{Cu(II)}]_{\Sigma}$, т.е. имеет место тот же механизм реакции, что и в системе (I) (с предварительным окислением CuCl). В известной каталитической системе Хейя (CuCl –амин–метанол) не использовался буфер, поэтому была изучена и система (IV) в каталитическом варианте [61, 62].

Система $\text{CuCl}-\text{Py}$ (IV). Исследование показало, что кинетика окисления фенилацетилена кислородом без буфера намного сложнее, чем в системе (III):

- наблюдается экстремальная зависимость начальной скорости реакции R_0 от P_{O_2} ;
- порядок реакции по $[\text{A}]$ переменный от нулевого на участке роста R_0 от P_{O_2} до ~ 1.5 на участке падения скорости от P_{O_2} ;
- порядок по $[\text{CuCl}]_0$ равен ~ 2 при малых значениях P_{O_2} .

Поскольку скорость окисления CuCl кислородом без буфера значительно ниже, чем с ним, кислота (BH^+) нужна для окисления CuCl . Скорость окисления фенилацетилена (ФА) комплексами Cu(II) без AcOH выше из-за члена $1/[\text{BH}^+]^2$ в уравнении (2). При окислении ФА кислородом в условиях полного окисления CuCl наблюдается индукционный период, исчезающий при добавлении CuCl в начале реакции. В системе (IV) в ходе реакции устанавливается квазистационарная концентрация Cu(I) , что и приводит к катализу процесса хлоридом меди(I) с образованием промежуточных ацетиленидных комплексов $RC\equiv C\text{Cu}$ [62]. Нулевой порядок по $[\text{Cu(II)}]$ в безбуферной системе связан, вероятно, со сменой лимитирующей стадии – медленным образованием $RC\equiv C\text{Cu}$ вследствие отсутствия амина (PiPy , Et_3N) – и с быстрым окислением ацетиленидов такими сильными окислителями, как CuCl_2 , ClCuOOH или ClCu=O . Полученное в системе (IV) эмпирическое кинетическое уравнение (4) для начальных

скоростей реакции описывает весь комплекс экспериментальных данных:

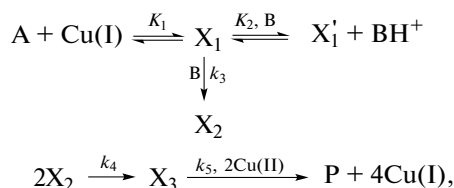
$$R_0 = \frac{[\text{CuCl}]_0^2 [\text{A}']_0^2 P_{\text{O}_2}}{\alpha_1 [\text{A}']_0^2 + \alpha_2 [\text{CuCl}]_0^2 P_{\text{O}_2}}, \quad (4)$$

где α_1 и α_2 – эмпирические параметры.

Наличие высоких порядков по $[\text{A}']_0$ и $[\text{CuCl}]_0$ может быть следствием участия димерных этилильных комплексов меди (I) $(RC\equiv C\text{Cu})_2$ в реакции ОД в этих условиях. Предполагается [52], что падение R_0 при больших P_{O_2} связано с появлением свободного хлорид-иона, препятствующего появлению димерных ацетиленидов Cu(I) . Действительно, в системе (IV) фенилацетилен не окисляется каталитически при добавках Et_4NCl при отношении 1 : 1 к CuCl . Таким образом, принимается, что при образовании $PhC\equiv C\text{Cu}$ и его димера происходит переход окисленных форм типа Cu(II)^* в CuCl_n^{2-n} за счет высвобождающихся хлорид-ионов с последующим быстрым окислением димера этим хлоридным комплексом до $[RC\equiv C\text{Cu(II)}]_2$ и быстрым образованием PhC_4Ph и CuCl_n^{1-n} . В рамках данной гипотезы получается, что хлорид-ион в этой системе выполняет отрицательную и положительную функции. Эксперименты показали, что скорость окисления ацетиленидов Cu(I) хлорной медью столь велика, что она контролируется скоростью диффузии. Так, при сливании пиридиновых растворов фенилацетиленида Cu(I) и CuCl_2 реакция образования дифенилбутадина заканчивается уже при перемешивании. Так же быстро идет процесс при смешении пиридиновых растворов фенилацетиленида Cu(I) и окисленной кислородом CuCl . Только в этом случае она протекает на 50%, что обусловлено количеством CuCl_2 в составе Cu(II)^* . Но если предварительно в окисленную кислородом CuCl внести хлор-анионы в виде тетраэтиламмоний хлорида, то реакция происходит быстро и на 100%.

Система $\text{Cu(OAc)}_2-\text{PiPy}-\text{AcOH}-\text{Py}$ (V). Данная система близка к системе Эглинтонна и к системе, изучавшейся Клиффордом (Clifford O.A.) и Уотерсом (Waters W.) [54] в реакции окисления пропаргилового спирта. Более детальное исследование этой реакции в системе (V) [60, 62, 63] показало, что начальная скорость реакции R_0 в отсутствие CuOAc сильно зависит от концентрации воды, а без H_2O практически близка к нулю. Квазистационарная скорость убыли $[\text{Cu(II)}]$ по мере появления CuOAc практически не зависит от $[\text{H}_2\text{O}]$, увеличивается с ростом концентрации пиперидина и $[\text{BH}^+]$ (при постоянной концентрации AcO^-). Для объяснения этого феномена было предположено, что кислота смещает равно-

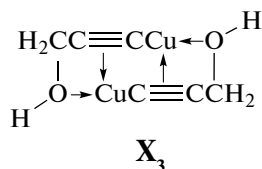
весие образования неактивного в процессе алко-
голята Cu(I).



где P — продукты реакции.

Ионизация π -комплекса (X_1) с образованием ацетиленидного соединения (X_2) протекает, по мнению авторов, необратимо вследствие его быстрой димеризации и дальнейшего быстрого окисления димера ацетатом Cu(II). Порядки реакции по $[A']$ и $[\text{CuOAc}]$ в квазистационарном режиме меньше 1, а порядок по $[\text{PiPy}]$ равен 1 при $[B]/[\text{BH}^+] = \text{const}$. Нулевой порядок получен по концентрации окислителя.

По мнению авторов, и в этом случае реакция происходит в результате образования формирования димера $[\text{RC}\equiv\text{CCuOAc}]_2$ из димера (X_3) с Cu(I).



Кинетическое уравнение (5) для механизма реакции окисления пропаргилового спирта (где X'_1 в схеме механизма — алколята $\text{CuOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) с лимитирующей стадией синтеза ацетиленида меди(I) X_2 получено с учетом материального баланса по $[\text{Cu(I)}]$:

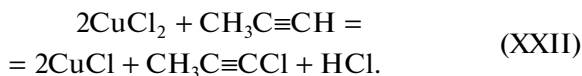
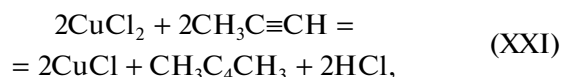
$$R_0 = \frac{k_3 K_1 [B][A][\text{Cu(I)}]_{\Sigma}}{1 + K_1 [A] + K_1 K_2 [A][B]/[\text{BH}^+]}. \quad (5)$$

Хотя существование π -комплексов Cu(II) с олефинами и алкинами до сих пор не установлено, появление $\text{RC}\equiv\text{CCuOAc}$ на начальном этапе реакции при отсутствии Cu(I) может происходить при участии даже очень непрочного π -комплекса алкина с Cu(II) в присутствии аминных оснований. В связи с изложенными фактами и гипотезами интересно сравнить результаты исследования кинетики каталитических синтезов диенов с кислородом, полученные в основных средах [59, 62], с кинетикой реакции ОД в кислых системах Залькинда при окислении алкинов хлоридом Cu(II) [66–68].

Система CuCl_2 – CuCl – MCl – HCl – H_2O (VI). Кинетику реакции ОД метилацетилена (МА) изучали в системе CuCl_2 – CuCl – MCl – HCl – H_2O , где $[\text{MCl}] = 5 \text{ M}$, а $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4^+$, в условиях параллельного образования хлорметилацетилена (ХМА) [66–68]. В этих условиях при $[\text{CuCl}_2]_0 =$

$= 0.1\text{--}0.5 \text{ M}$ и $[\text{CuCl}]_0 = 0.01\text{--}0.5 \text{ M}$ в растворе присутствуют только одноядерные хлоридные комплексы Cu(I) и Cu(II) [7, 69, 70]. Соотношение $[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]$ контролировали по результатам измерений потенциала платинового электрода, значения которого описывались уравнением Нернста вследствие сохранения постоянства всех коэффициентов активности в условиях высокого катионного фона и высокой концентрации хлорид-ионов. За концентрацией ионов H_3O^+ следили по эмпирическому линейному уравнению, связывающему значения pH с $\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$ в исследуемых системах.

Кинетику изучали по начальным скоростям реакции в закрытом термостатируемом реакторе (30–60°C) с эффективной прецессионной мешалкой, обеспечивающей кинетический режим. За ходом реакции следили по анализам проб газа, отбираемого из реактора [65, 67]. Поскольку хлоралкины получают через окисление этинильных соединений меди(I) [69, 70], исследование кинетики двух параллельных маршрутов (XXI) и (XXII) с очевидным узлом сопряжения [70] позволяет получить ответ на ряд принципиальных вопросов, связанных с механизмами окислительных превращений металлоорганических соединений меди.



Экспериментальные зависимости скоростей образования диметилдиацетилена ($R_{\text{ДМДА}}$) и хлорметилацетилена ($R_{\text{ХМА}}$) от концентраций реагентов и компонентов каталитической системы выражаются уравнениями (6) и (7) с обозначениями констант скорости по работе [67]. Зависимость по $[\text{Cl}^-]_0$ определяли заменой LiCl на LiClO_4 при $[\text{Li}^+]_{\Sigma} = 5 \text{ M}$. При этом оказалось, что увеличение $[\text{Cl}^-]_0$ тормозит процесс ОД и ускоряет процесс окислительного хлорирования МА.

$$R_{\text{ДМДА}} = \frac{k_{24} [\text{CuCl}]_0^2 [\text{CuCl}_2]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]_0^2} P_{\text{МА}}, \quad (6)$$

$$R_{\text{ХМА}} = \frac{k_{14} [\text{CuCl}]_0 [\text{CuCl}_2]_0^2 [\text{Cl}^-]_0^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} P_{\text{МА}}, \quad (7)$$

где $P_{\text{МА}}$ — парциальное давление МА.

Из вида полученных уравнений следует, что оба процесса протекают с лимитирующими стадиями, и что в материальные балансы по $[\text{CuCl}_2]_0$ и $[\text{CuCl}]_0$ не входят π - и σ -комплексы Cu(I) и Cu(II) с алкинами и продуктами реакций. Таким образом, закомплексованности Cu(I) (F_{Cu^+}) и Cu(II) ($F_{\text{Cu}^{2+}}$) не зависят от концентраций МА, ДМДА и ХМА.

Анализ состояний Cu(I) и Cu(II) в растворах NH_4Cl и хлоридов щелочных металлов [7, 67, 71] позволяет полагать, что в растворе $[\text{LiCl}] = 5 \text{ М}$ более 80% Cu(I) находится в виде комплексов CuCl_3^{2-} и CuCl_4^{3-} , тогда как доля комплексов CuCl_3^- и CuCl_4^{2-} будет $\leq 30\%$ от Cu(II). Полный анализ кинетических моделей (6) и (7) с учетом закомплексованностей F_{Cu^+} и $F_{\text{Cu}^{2+}}$, а также активностей ионов Cu^+ , Cu^{2+} и Cl^- приведен в работах [66, 67].

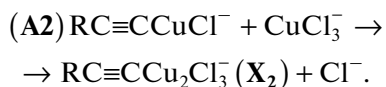
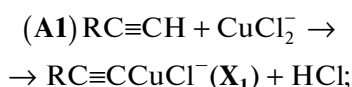
Первый вопрос, возникающий при анализе механизмов, соответствующих кинетической модели синтеза ДМДА, заключается в последовательности участия в стадиях механизма молекул CuCl и CuCl_2 . Для объяснения второго порядка по $[\text{CuCl}]_0$ можно предложить 2 гипотезы (А и Б) с различной последовательностью участия на разных этапах процесса молекул CuCl и CuCl_2 :

А: 1) CuCl , 2) CuCl_2 и 3) CuCl ;

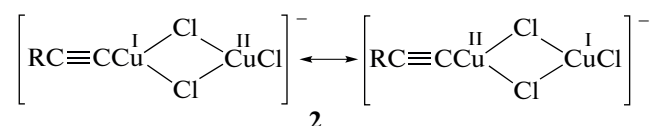
Б: 1) CuCl , 2) CuCl и 3) CuCl_2 .

Возможные гипотезы о механизмах образования диалкинов рассмотрим с использованием простых форм хлоридных комплексов CuCl_2^- и CuCl_3^- .

Вариант А. Первые 2 стадии вполне очевидны (в упрощенном варианте) и являются квазиравновесными:

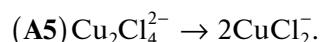
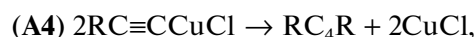
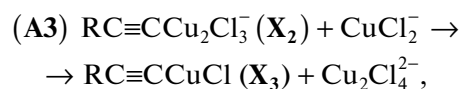
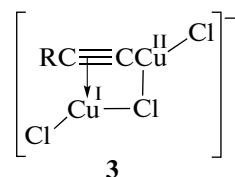


Этильный комплекс X_1 образуется, естественно, через промежуточный π -комплекс [7, 70, 71]. Интермедиат X_2 является смешанным комплексом с возможным быстрым переносом электрона между формами Cu(I) и Cu(II). Константа скорости второго порядка переноса электрона между CuCl_2^- и CuCl_3^- составляет $5 \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [72, 73]. В связи с этим обстоятельством комплекс X_2 может быть представлен электронными мезомерами 2:

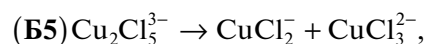
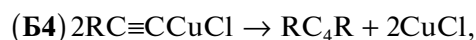
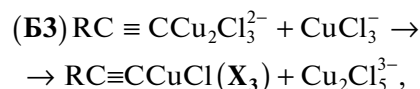
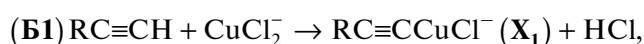


Интермедиат X_2 из-за быстрого внутримолекулярного обмена электронами не может, вероятно, привести к образованию $\text{RC}\equiv\text{CCuCl} (\text{X}_3)$ и димера $(\text{RC}\equiv\text{CCuCl})_2$, необходимого для окислительного превращения в диалкин, но в случае, если интермедиат X_2 является π -комплексом со структурой 3,

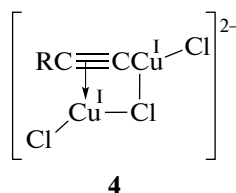
может привести в лимитирующей стадии (А3) к исчезновению π -комплекса и к появлению димера, способного превращаться в диалкин в быстрой стадии.



Вариант Б. Участие второй молекулы CuCl в процессе ОД возможно и на более ранней стадии. Известно, что этильные соединения Cu(I) в отсутствие сильных лигандов (R_3N , Py , DiPy , PR_3) плохо растворимы в водных растворах. Именно по этой причине большинство реакций присоединения молекул HX и окисления с участием алкинов (димеризация, гидроцианирование, диеновый синтез, окислительное хлорирование по связи $\equiv\text{C}-\text{H}$) происходит в более концентрированных растворах CuCl , чем те, что использовали при изучении кинетики ОД [66, 67]. В концентрированных растворах металлоорганические соединения меди(I) хорошо растворимы за счет образования многоядерных комплексов [7, 70, 71]. В соответствии с этими соображениями в этом варианте механизма может реализоваться следующая последовательность стадий с двумя первыми квазиравновесными стадиями:

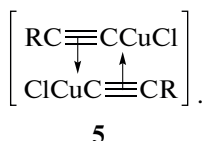


где интермедиат X'_2 имеет структуру π -комплекса 4:

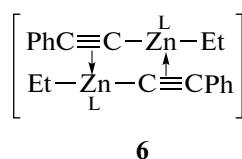


Окислительно-восстановительное превращение двух молекул этильного комплекса

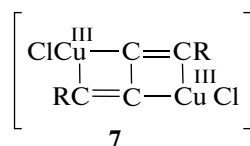
$\text{RC}\equiv\text{CCuCl}$ (X_3) с синхронным образованием $\text{C}-\text{C}$ -связи рассматривают, начиная с Больманна [13], через димерный π -комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ со структурой **5**, аналогичной комплексу **1**, образующийся в квазиравновесной стадии до стадий **A4** и **B4**:



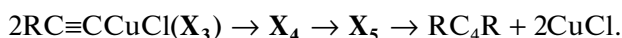
Димерные π -комплексы такого типа для металлов, не образующих устойчивых π -комплексов, встречаются крайне редко. Так, например, выделен димерный π -комплекс, состоящий из двух этилильных комплексов $\text{Zn}(\text{II})$ $(\text{Ph}_3\text{P})\text{ZnEt}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ [74], и установлено его строение **6** с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА):



Бициклические комплексы меди и других металлов в химии алкинов. Поскольку переходное состояние стадии превращения димера **5** в диалкин представляется весьма сложным (разрыв двух связей $\text{C}-\text{Cu}$ и синхронное образование связи $\text{C}-\text{C}$), можно предположить еще один бициклический интермедиат X_5 – дикупрабициклогексадиен – со структурой **7** [7, 70], известной для комплексов $\text{Ti}(\text{IV})$ [75–80], являющийся металлоорганическим соединением $\text{Cu}(\text{III})$.



Образование двух дополнительных связей $\text{Cu}-\text{C}$ и связи $\text{C}-\text{C}$ компенсирует затраты на разрыв двух π -связей в димере $(\text{RC}\equiv\text{CCuCl})_2$. Металлоорганические соединения $\text{Cu}(\text{III})$ в настоящее время синтезированы, а их реакционная способность достаточно хорошо изучена [81] (см. далее). В связи с этим стадии (**A4**) и (**B4**) можно детализировать следующей последовательностью быстрых элементарных актов, где X_4 – димерный π -комплекс **5**, а X_5 – бициклический комплекс **7**:



В результате исследования превращений этилильных комплексов $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ и их реакций с диалкинами RC_4R [75–80] установлено, что в зависимости от природы R в алкинах образуются димерные этилильные π -комплексы титана(III) типа комплексов **1**, **5**, **6** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) или бициклические комплексы титана(IV) типа **7** ($\text{R} = \text{Ph}$, Me , 'Bu). При этом в реакции π -комплексов $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ (или " Cp_2Ti ") с диалкинами также возникают димерные этилильные π -комплексы титана(III) ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) или бициклические комплексы титана (без разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи в диалкине) в случае $\text{R} = \text{Ph}$, Me , 'Bu (схема 2)!

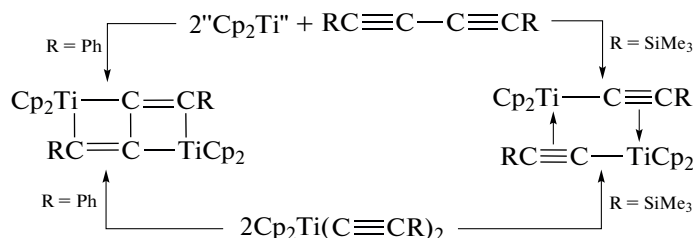
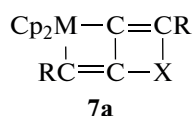


Схема 2. Механизмы образования бициклических комплексов титана(IV) и димерных этилильных комплексов титана(III).

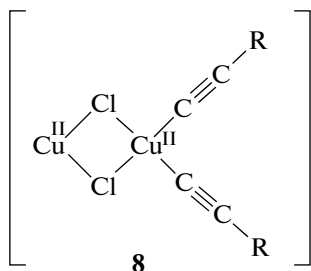
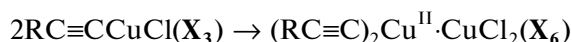
Алкиновые π -комплексы циркония $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{RC}\equiv\text{CR})$ [82] в реакциях с диалкинами превращаются только в димерные этилильные π -комплексы циркония(III) типа комплексов **1**. Димерные $\eta^1-\eta^2$ -этилильные π -комплексы типа **1** могут содержать и разные металлы Cp_2Ti (или Cp_2Zr) с $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ [83]. Взаимодействие $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ или кумуленового комплекса Cp_2Ti и 1,4-замещенного бутадиена с NiL_2 – путь к разрыву $\text{C}-\text{C}$ -связи в диине [84]. Разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей в диинах наблюдается и в случае кумуленовых

комплексов диенов с Cp_2Ln и Cp_2Ce [85]. Вопросы взаимных превращений диэтилильных π -комплексов в диены и диенов в диэтилильные π -комплексы обсуждаются в обзорах [86, 87], а обзор 2022 г. [88] посвящен вообще синтезу, строению и функциям титановых комплексов, в том числе, и димерных, приведенных на схеме 2. В обзоре [87] отмечается, что бициклические диметаллагексадиеновые комплексы могут содержать и разные металлы, например, $\text{Ti}(\text{IV})$ и $\text{Si}(\text{IV})$ или $\text{Zr}(\text{IV})$ и $\text{Si}(\text{IV})$ (**7a**), где $\text{X} = \text{SiR}_2$ (см. также [83]).



Два моноэтильных комплекса Sm(III), Ce(III) и Nd(III) легко образуют диметаллические комплексы с кумуленовым лигандом $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{MCp}_2^*$ и кумуленовые продукты в результате реакций этих комплексов с алкинами [89]. Превращения бициклического комплекса Cu(III) **7** также могут привести к кумуленовым интермедиатам Cu(II) и к кумуленовым продуктам.

Отметим еще один возможный механизм превращения интермедиата $\text{RC}\equiv\text{CCuCl}$ (X_3) в продукты реакции ОД – реакцию дисмутации двух молекул X_3 с образованием диэтильного комплекса X_6 со структурой **8**:

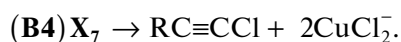
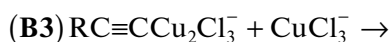


Окислительно-восстановительный распад X_6 с переносом двух электронов на атомы меди(II) приводит к диалкину.

В механизме образования ХМА очевидно последовательное окисление этильного комплекса Cu(I) двумя молекулами CuCl_2 :

В: 1) CuCl , 2) CuCl_2 и 3) CuCl_2 .

Таким образом, первые 2 стадии этого механизма соответствуют стадиям (A1) и (A2). Для превращения комплекса $\text{RC}\equiv\text{CCu}_2\text{Cl}_3^-$ (X_2) (A2) нужна еще одна молекула окислителя.



Интермедиат X_2 является узлом сопряжения двух маршрутов (реакции (XXI) и (XXII)) с отношением скоростей по маршрутам, которое описывается уравнением (8):

$$\frac{R_{\text{ДМДА}}}{R_{\text{ХМА}}} = \alpha \frac{[\text{CuCl}]_0}{[\text{CuCl}_2]_0} \quad (8)$$

В случае механизма (Б) узлом сопряжения является интермедиат X_1 с тем же отношением скоростей по маршрутам (8). Наблюдаемые зависимо-

сти $R_{\text{ДМДА}}$ и $R_{\text{ХМА}}$ от $[\text{Cl}^-]_0$ не следуют из рассмотренных стадий механизма, а являются результатом аппроксимации сложной зависимости скоростей $R_{\text{ДМДА}}$ и $R_{\text{ХМА}}$ от свободной концентрации Cl^- в соответствии с уравнениями (9) и (10) [67]:

$$\frac{[\text{Cl}^-]^{2n+q}}{F_{\text{Cu}^+}^2 F_{\text{Cu}^{2+}}} = k' / [\text{Cl}^-]_0^2, \quad (9)$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]^{2q+n}}{F_{\text{Cu}^+} F_{\text{Cu}^{2+}}^2} = k'' / [\text{Cl}^-]_0^2, \quad (10)$$

где F_{Cu^+} и $F_{\text{Cu}^{2+}}$ – закомплексованности Cu(I) и Cu(II) соответственно, а величины n и q определяют число хлоридных лигандов в комплексах $\text{CuCl}_n^{(n-1)}$ и $\text{CuCl}_q^{(q-2)}$ соответственно.

Энергия активации синтеза ДМДА в интервале 30–60°C по данным работы [67] составляет 67.7 ± 0.3 кДж/моль, т.е. ниже $E_{\text{акт}} = 87.8$ кДж/моль, полученной в работе Феденок и сотр. [56]. Кинетика реакции ОД ацетилена в тех же условиях подчиняется уравнениям (6) для диацетилена (ДА) и (7) для хлорацетилена (ХА). Энергия активации синтеза ДА равна 53.9 ± 0.4 кДж/моль (25–50°C) [67].

Поскольку участие двух молекул $\text{RC}\equiv\text{CCuCl}$ в стадиях, приводящих к образованию связи C–C за лимитирующей стадией, не подтверждаются кинетически в изученной хлоридной системе (первые порядки по метилацетилену и ацетилену и первые порядки по $[\text{CuCl}_2]_0$), было необходимо исследовать кросс-сочетание метилацетилена и ацетилена [68]. Кросс-сочетание двух разных алкинов позволяет получить два узла сопряжения (схема 3) на

интермедиатах X_3 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCuCl}$) и X_3' ($\text{HC}\equiv\text{CCuCl}$) со стадией образования метилдиацетилена (МДА) и проверить по экспериментальным данным гипотезу о взаимодействии двух этильных комплексов Cu(II) в стадии образования связи C–C.

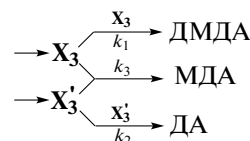


Схема 3. Узлы сопряжения в трехмаршрутном механизме синтеза ДМДА, МДА и ДА.

В тех же условиях, что и в работе [67], в интервале температур 25–45°C исследовали кинетику образования ДМДА, МДА и ДА из смеси двух алкинов, а также МХА и хлорацетилена (ХА) и небольшого количества *транс*-1,2-дихлорэтилена (ДХЭ). Селективность по сумме диенов при 20°C составляет ~90%, а максимальная селективность по МДА может достигать 50%.

Во-первых, вследствие сопряжения трех маршрутов (схема 3) порядки реакции по C_2H_2 (P_A) и по

МА ($P_{\text{МА}}$) в кинетических уравнениях скорости реакций образования ДА и ДМДА соответственно оказались ниже 1. Это наблюдение объясняется маршрутами, представленными на схеме 3, из которой следует, что скорости образования продуктов сочетания и кросс-сочетания описываются нелинейными уравнениями (11)–(13):

$$R = k_1 [X_3]^2, \quad (11)$$

$$R = k_2 [X'_3]^2, \quad (12)$$

$$R = k_3 [X_3][X'_3]. \quad (13)$$

Скорости образования X_3 и X'_3 в реакциях индивидуальных реагентов описываются уравнениями (14) и (15) [66] при постоянной концентрации Cl^- :

$$R_{X_3} = k_{1.13} \frac{[\text{CuCl}]_0^2 [\text{CuCl}_2]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} P_{\text{МА}}, \quad (14)$$

$$R_{X'_3} = k_{1.14} \frac{[\text{CuCl}]_0^2 [\text{CuCl}_2]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]} P_{\text{А}}. \quad (15)$$

В условиях квазистационарности по $[X_3]$ и $[X'_3]$ получим, в соответствии со схемой 3, зависимости первого порядка по $P_{\text{МА}}$ и $P_{\text{А}}$ в форме уравнения (16), удовлетворительно описывающего все экспериментальные результаты при $j = \text{ДА}$, $i = \text{А}$ и при $j = \text{ДМДА}$, $i = \text{МА}$. При разных парах индексов $j = \text{ДА}$, $i = \text{А}$ и при $j = \text{ДМДА}$, $i = \text{МА}$. получаем разные уравнения, описывающие связи скоростей реакций $k_i P_i$.

$$\frac{(2R_j + R_{\text{ДМА}})[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CuCl}]_0^2 [\text{CuCl}_2]_0} = k_i P_i. \quad (16)$$

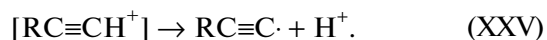
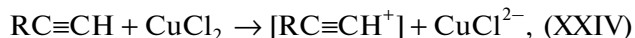
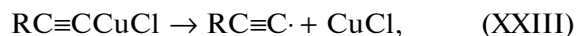
Во-вторых, из уравнений (11)–(13) следует уравнение (17):

$$R_{\text{МДА}} = \frac{k_3}{\sqrt{k_1 k_2}} \sqrt{R_{\text{ДМДА}} R_{\text{ДА}}} = \beta \sqrt{R_{\text{ДМДА}} R_{\text{ДА}}}. \quad (17)$$

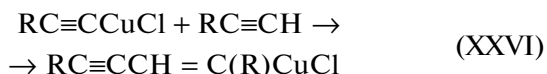
Все экспериментальные результаты при трех температурах (26, 30 и 45°C) в растворе с $[\text{LiCl}] = 5 \text{ М}$ описываются уравнением (17), причем величины β практически постоянны в этом интервале температур для начальных и текущих скоростей ($\beta = 1.92 \pm 0.02$).

Таким образом, не остается сомнений в наличии стадий сочетания этинильных комплексов Cu(II) в механизме ОД алкинов в кислых растворах хлоридных комплексов Cu(I) и Cu(II) даже при первых порядках реакции по концентрациям алкинов и CuCl_2 . Из кинетических результатов следует, что образование связи $\text{C}—\text{C}$ и перенос

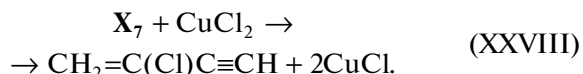
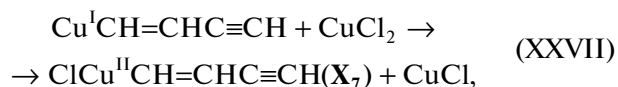
двух электронов происходят синхронно, а стадии (XXIII)–(XXV) с переносом одного электрона — single electron transfer (SET) [81] — в случае ОД алкинов противоречат кинетическим данным, и термодинамическим оценкам [58]:



Вариант механизма ОД с участием стадии внедрения алкина по связи $\equiv\text{C}—\text{Cu}$



с последующим окислением полученного енина комплексом CuCl_3^- не описывается уравнениями (16) и (17), а окисление енинового интермедиата хлоридом Cu(II) в условиях реакции димеризации ацетилена в системе $\text{CuCl}—\text{NH}_4\text{Cl}—\text{HCl}—\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию 2-хлорвинилацетилена [1, 7] (см. Главу 4).



Из анализа кинетических моделей реакций ОД алкинов следует, что зависимости скорости реакций от $[\text{CuCl}_2]^n$ в различных системах описывают эксперимент при $n = 2, 1$ и 0 . Какие причины приводят к такому разнообразию порядков реакции?

1) Величина $n = 2$ встречается в системах, в которых лимитирующая стадия — взаимодействие двух молекул этинильных комплексов $\text{RC}\equiv\text{CCuX}$ с образованием димеров, быстро распадающихся до диалкинов.

2) Величина $n = 1$ возникает в случае лимитирующей стадии образования $\text{RC}\equiv\text{CCuX}$ при окислении $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ или $\text{RC}\equiv\text{CCuL}_2$ хлоридом Cu(II) с возможной последующей димеризацией (любые формы димерных этинильных комплексов Cu(II) или даже Cu(III)).

3) Величина $n = 0$ встречается в случае эффективного катализа комплексами Cu(I) с медленной стадией образования ацетиленида меди $\text{RC}\equiv\text{CCu}$ и его быстрым окислением.

Рассмотрим кратко некоторые аспекты технологии процесса ОД алкинов.

Каталитическое окисление низших алкинов (C_2H_2 , C_3H_4) кислородом (воздухом) можно проводить в двухреакторном комплексе с отдельной подачей газообразных алкинов (А) и воздуха для регенерации CuCl_2 . Если использовать каталитическую систему Залькинда, легко подобрать усло-

вия равенства скоростей образования диина и окисления Cu(I) кислородом, поскольку было установлено кинетическое уравнение (18) для скорости окисления CuCl при $[LiCl] = 10 \text{ M}$ [66], которая не зависит от концентрации иона H_3O^+ в интервале pH 0.8–6.2.

$$R_{O_2} = 0.137 \exp(-1480/T) [CuCl]_0 P_{O_2}. \quad (18)$$

Процесс синтеза ДМДА в реакторе синтеза или электролизере следует проводить в двухфазной системе, например с CCl_4 , для экстракции ДМДА из водной каталитической системы [66]. Второй вариант технологии — осуществление процесса в анодной камере двухкамерного электролизера с контролем соотношения $[CuCl_2]/[CuCl]$. Высокая скорость окисления C_2H_2 позволяет вести процесс с производительностью 30–50 г л⁻¹ ч⁻¹ в растворе с 5 M LiCl при 0–5°C.

Поскольку механизм ОД алкинов в каталитической системе Залькинда включает участие двух молекул CuCl, было интересно изучить поведение твердого метилацетиленда меди(I) в том же растворе, т.е. исследовать продукты и кинетику реакции Глязера с окислителем CuCl₂ [90].

Окислительные превращения этинильных соединений меди и других металлов. Кинетику этих реакций изучали в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием трех фаз в токе аргона по начальным скоростям накопления продуктов реакции при 20 и 30°C в 5 M растворе LiCl при $[CuCl_2] = 0.1 \pm 0.5 \text{ M}$ и суммарном количестве метилацетиленда меди (ММ) 0.3 M. Установлены следующие факты:

- 1) единственным первичным продуктом является ДМДА;
- 2) хлорметилацетилен (ХМА) образуется из МА, выделяющегося из ММ при pH ~ 4;
- 3) при окислении ММ бромидом меди(II) оказалось, что бромметилацетилена (БМА) в 2 раза больше, чем ДМДА, скорость образования которого не зависит от МА ($P_{МА}$), введенного в реактор. Скорость образования БМА описывается уравнением $R_{БМА} = kP_{МА}$;
- 4) активность окислителей падает в ряду окислителей (по значению констант скорости первого порядка по $[Ox]$): $FeCl_3 > CuCl_2 > Li_2Cr_2O_7 > KMnO_4 > p\text{-}BQ$;
- 5) отсутствие среди первичных продуктов ХМА и БМА свидетельствует, вероятно, о протекании реакции ОД на поверхности твердого ММ;
- 6) окислительно-восстановительный распад поверхностных комплексов ММ с CuCl₂ происходит без участия CuCl.

Участие молекулы CuCl в превращениях ММ в гомогенных условиях связано, вероятно, не только с рассмотренными выше причинами, но и

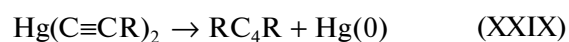
с возможной делокализацией электрона, переносающегося от атома Cu метилацетиленда к атому Cu(II) окислителя, облегчающей этот перенос. На поверхности твердого ММ, являющегося координационным полимером, каждый атом меди связан не менее чем с двумя этинильными группами, выступающими как η^1 - и η^2 -лиганды [91–94]. В таком полимере реализуется высокая степень сопряжения, достаточная для делокализации электрона. Поэтому поверхностный интермедиат $(MeC \equiv CCu \cdot CuCl_2)_s$ быстро отщепляет молекулу CuCl и, взаимодействуя с соседним $(MeC \equiv CCuCl)_s$, превращается в ДМДА и не дает ХМА.

Для полноты картины рассмотрим окислительно-восстановительные (ОВ) реакции этинильных комплексов других металлов. Твердый метилацетиленд серебра(I) [90] в тех же условиях в реакции с CuCl₂ (и др. окислителями) превращается в ДМДА, по-видимому, также через формирование комплексов $(MeC \equiv CAg \cdot CuCl_2)_s$ и $(MeC \equiv CAgCl)_s$. Возможно, однако, что в случае комплексов серебра на поверхности протекает процесс *транс*-металлирования с образованием $(MeC \equiv CCuCl)_s$ и $(AgCl)_s$.

Рассматривая механизм окисления этинильных соединений Cu(I) и Ag(I), следует иметь в виду, что в случае этинильных комплексов этих металлов нет термодинамических ограничений на одноэлектронные процессы переноса электронов, и $(MeC \equiv CCuCl)_s$ и $MeC \equiv CAgCl)_s$ могут превращаться и гомолитически с возникновением радикала $MeC \equiv C\cdot$. Эта проблема требует дополнительных исследований.

Симметричный твердый метилацетиленд Hg(II) $[Hg(C \equiv CMe)_2]$ в тех же условиях не окисляется такими окислителями, как $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$. В то же время указанное соединение легко взаимодействует с CuCl₂ с образованием в качестве первичного продукта ХМА. Очевидно, что именно *транс*-металлирование с появлением $MeC \equiv CCuCl$ в растворе и приводит к синтезу ХМА в результате реакции со второй молекулой CuCl₂.

Интересно, что хлоридные комплексы Pd(II) и Rh(III) катализируют окисление метилацетиленда ртуты хлорным железом ($FeCl_3$) до ДМДА, очевидно, через промежуточные этинильные соединения $MeC \equiv CPdCl$ (или $[(MeC \equiv C)_2Pd]$) и аналогичные комплексы родия. При изучении каталитических окислительно-восстановительных превращений $Hg(C \equiv CR)_2$ в растворах гидридных комплексов Ru и Os [95]



были обнаружены новый тип интермедиатов и оригинальный механизм превращений этинильных анионов в продукты ОД. Например, в случае исходных комплексов $HRu(Cl)(CO)L_3$ выделен устойчи-

вый комплекс $\text{ClRu}\{\text{C}(=\text{CHR})(\text{C}\equiv\text{CR})\}(\text{CO})\text{L}_3$ (**9**), являющийся интермедиатом в синтезе RC_4R . В случае аналогичного исходного комплекса осмия интермедиат с такой структурой не выделяется, а в течение 2 мин 10-кратный избыток $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ в кипящем толуоле превращается в RC_4R и $\text{Hg}(0)$ с образованием исходного комплекса $\text{HOs}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_3$. Предложен следующий механизм реакции (XXIX):

- 1) $2\text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_3 \rightarrow \text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{L}$;
- 2) $\text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Hg}^0 + \text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{RC}\equiv\text{CH}$;
- 3) $\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{RC}\equiv\text{CH} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{M}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 (\text{X}_7)$;
- 4) $\text{X}_7 \rightarrow \text{M}[\text{C}(=\text{CHR})(\text{C}\equiv\text{CR})](\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 (\text{X}_8)$;
- 5) $\text{X}_8 \rightarrow \text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_3 + \text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$.

Можно представить и другой вариант механизма образования интермедиата X_8 с карбеновым фрагментом:

- 1) $\text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_3 \rightarrow \text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{L}$;
- 2) $\text{HM}(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{HM}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{ClHg}(\text{C}\equiv\text{CR})$;
- 3) $\text{HM}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})\text{L}_2 \rightarrow \text{M}^0(=\text{C}=\text{CHR})(\text{CO})\text{L}_2$;
- 4) $\text{M}^0(=\text{C}=\text{CHR})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{ClHg}(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow$
 $\rightarrow \text{M}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})(\text{CO})\text{L}_2 + \text{Hg}^0$.

Полученный комплекс X_7 так же, как и в стадиях 4 и 5 в предыдущем механизме, превращается в диалкин. Интересно, что комплекс X_8 является интермедиатом и в реакции неокислительной димеризации алкинов при катализе гидридными комплексами $\text{Ru}(\text{II})$ и $\text{Os}(\text{II}) \text{HMX}(\text{CO})\text{L}_2$ [1]. Любопытный механизм катализа демеркуризации $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ комплексом родия(I) предложен в работе [96]. Рассматривается возможность окислительного присоединения $\text{Rh}(\text{I})$ по связи $\text{Hg}-\text{C}$:

- 1) $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2 + \text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{RhCl}(\text{CO})(\text{HgC}\equiv\text{CR})(\text{C}\equiv\text{CR})\text{L}_2 (\text{X}_9)$;
- 2) $\text{X}_9 \rightarrow \text{RhCl}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{CR})_2 (\text{X}_{10}) + \text{Hg}^0 + 2\text{L}$;
- 3) $\text{X}_{10} + 2\text{L} \rightarrow \text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2 + \text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$.

Интермедиат типа X_9 был синтезирован и изучен Кольманом (Collman J.P.) и Кангом (Kang J.W.) в случае использования комплексов $\text{Ir}(\text{I})$ [96].

Реакции стабильных ди- и полиэтиновых комплексов известны и для $\text{Cu}(\text{I})$, и для других металлов, например, циркония. Полиэтиновые комплексы меди получены довольно давно: $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}^-\text{M}^+$, $(\text{RC}\equiv\text{C})_3\text{CuM}_2$ и даже $(\text{RC}\equiv\text{C})_3\text{CuK}_3$

с $\text{Cu}(0)$ [94]. Комплекс $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}^-]_2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{NH}_3)_x$, синтезированный Настом (Nast R.) [97], разлагается при нагревании с образованием $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ в результате окисления аниона $[(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}]^-$ аммиаком $\text{Cu}(\text{II})$ до $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}$. Разложение этинильного комплекса $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}$ термически или при действии второго иона Cu^{2+} и приводит к диалкину. Это наблюдение подтверждает в какой-то степени возможность дисмутации двух молекул $\text{RC}\equiv\text{CCuCl}$ с образованием комплекса X_6 и его участия в реакции ОД. Такой интермедиат не будет противоречить кинетической модели, полученной в смеси МА и А (уравнение (17)). Распад этинильного комплекса $\text{Zr}(\text{IV})$ (продукта окислительного присоединения диина к комплексу $\text{Zr}(\text{II})$) приводит к π -комплексу с дином (или к металациклопропеновому интермедиату), окисляемому иодом до RC_4R [98] (схема 4). В дополнение к кинетическим результатам, свидетельствующим об участии димерных этинильных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ типа **1**, **X₃** и **5** в реакции ОД, интересные данные были получены Мицуно (Mizuno N.) и сотр. [99, 100] по катализу реакции ОД непосредственно димерными комплексами $\text{Cu}(\text{II})$.

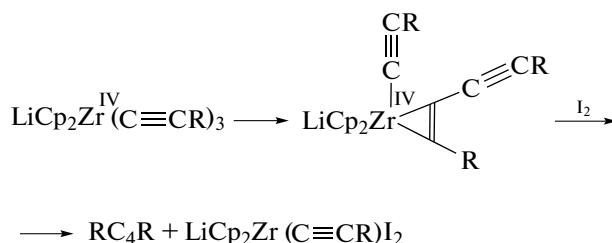


Схема 4. Механизм реакции образования динов с участием этинильного комплекса циркония(IV).

Методами UV/vis-спектроскопии [99], ЯМР и CSI-MS [100] было убедительно показано, что мономерный комплекс $[\text{TBA}]_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}_2(\mu\text{-1,1-N}_3)_2]$ (**a**) в бензонитриле является прекрасным катализатором ОД алкинов в реакции с кислородом. Комплекс **a** получали по реакции $\text{K}_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ с двумя эквивалентами CuCl_2 в избытке NaN_3 в воде при 25°C с последующим добавлением TBAVr (ТВА – тетрабутиламмоний). Структура кристаллического комплекса определена методом РСА [100]. Ранее были синтезированы и димерные комплексы типа **a**, содержащие по 4 атома $\text{Cu}(\text{II})$ [101]. Строение азидного фрагмента $\text{Cu}_2(\mu\text{-1,1-N}_3)_2$ комплекса **a** приведено на рис. 1.

Атомы кислорода принадлежат силикотовольфрамотному аниону. Азидный лиганд N_3^- представлен в форме одного из электронных мезомеров. Отметим, что комплексы $\text{LCu}(\text{N}_3)_2$ с макроциклическими лигандами давно и детально изучены [102], например, с 1,4,7-триазабициклононаном. Известны

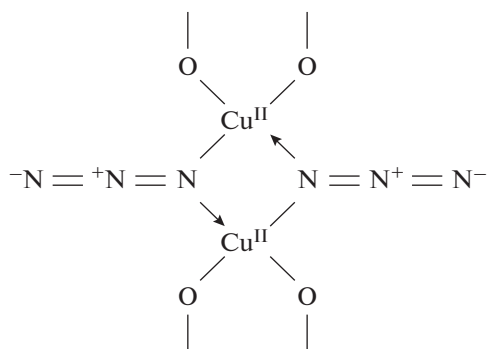
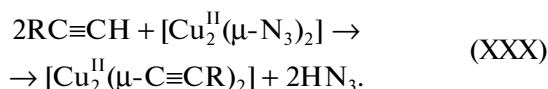
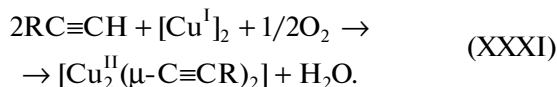


Рис. 1. Фрагмент структуры комплекса **a** – $[\text{TBA}]_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]$.

комплексы и с триметилзамещенным лигандами $[\text{L}'\text{Cu}(\text{N}_3)_2]_2$ и $[\text{L}'\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [102]. Было бы интересно провести с этими комплексами каталитическую реакцию ОД алкинов. Реакция ОД с комплексом **a** в атмосфере аргона протекает с индукционным периодом, в течение которого происходит замещение азидных анионов по реакции (XXX):



Затем начинается стехиометрический по $\text{Cu}(\text{II})$ синтез диалкина с образованием комплекса $[\text{Cu}(\text{I})]_2$. Показано, что в тех же условиях использование CuCl_2 , CuCl , CuI или $\text{Cu}(\text{AN})_4\text{PF}_6$ приводит к PhC_4Ph с выходом (в среднем) $<1\%$. В каталитическом варианте с кислородом индукционный период составляет около 10 мин, а комплекс $[\text{Cu}(\text{I})]_2$, связанный с силиковольфрамом, окисляется с формированием этинильного димерного комплекса (XXXI):



За количеством образующейся воды по времени следили по изменению концентрации бензамида, получающегося из бензонитрила. Каталитический процесс протекает весьма селективно по алкину и по расходу кислорода. Выход диалкинов для 31 субстрата в бензонитриле при 100°C и 1 атм. O_2 составляет в основном от 90 до 97% за 3 ч при числе оборотов катализатора до 470. Исследование кинетики реакции ОД с каталитическим комплексом **a** показало [100], что начальная скорость накопления диина описывается уравнением (19):

$$R_0 = k[1]P_{\text{O}_2}^n. \quad (19)$$

Порядок по P_{O_2} меняется от 1 до 0. Наблюдаемая энергия активации равна 68.9 кДж/моль. Величина кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1$, что

свидетельствует о том, что стадия превращения димерного этинильного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ является лимитирующей, и о том, что основное состояние меди в каталитическом цикле – димерный этинильный комплекс $\text{Cu}(\text{II})$. Этинильный лиганд в этом комплексе может быть η^1 , η^2 -лигандом, как в комплексе **1**, или μ -лигандом по аналогии с азид-анионом (см. рис. 1).

Новые идеи в теории механизмов реакции ОД алкинов с участием двух этинильных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{III})$ появились в результате квантово-химического исследования методом Теории функционала плотности (DFT) механизма реакции ОД в системе Хея CuCl-TMEDA в ацетоне при использовании кислорода [103]. Механизм окисления CuCl кислородом давно известен [64, 65] и описан выше при обсуждении работ Феденок и сотр. [56–63]. Авторы [103] рассматривали окисление кислородом этинильных комплексов $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{L}$ (L-TMEDA). Выбранная для анализа последовательность реакций в упрощенном варианте (без участия протонированных форм лиганда $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{H}^+$) представлена на схеме 5, включающей неэлементарную стадию окисления $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{L}$ с образованием этинильных комплексов $\text{Cu}(\text{III})$.

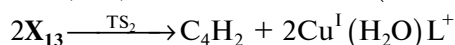
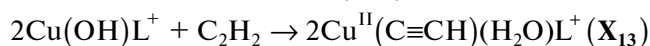
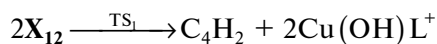
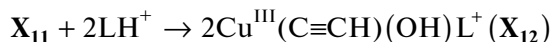
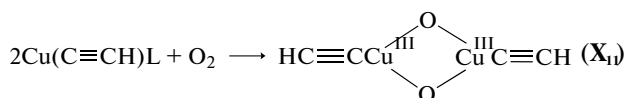
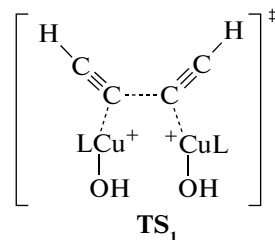


Схема 5. Механизм реакции ОД с участием комплексов $\text{Cu}(\text{III})$.

Диалкин образуется в стадии с переходным состоянием TS_1 .

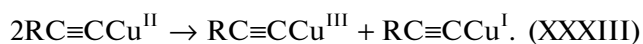
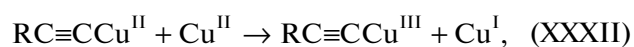


Аналогичное переходное состояние TS_2 принимается и для превращения этинильного комплекса $\text{Cu}(\text{II})$. Новая идея в этой работе – участие комплексов $\text{Cu}(\text{III})$ в процессе ОД, хотя вероятное образование интермедиатов, содержащих $\text{Cu}(\text{III})$ (**X**₅, **7**), рассматривалось и ранее [7]. Вместе с тем, структуры TS_1 и TS_2 вызывают большие сомнения – сближение этинильных катионных(!)

комплексов вообще и тем более предложенным способом очень маловероятно. Вероятнее, но не для катионных комплексов, образование промежуточных димерных этинильных π -комплексов Cu(III) типа комплексов Больманна со структурой 1. Использование катионных комплексов для теоретического анализа в присутствии в растворе хлорид-анионов вообще непонятно. Судя по всему, это теоретическое исследование можно рассматривать только в концептуальном аспекте. К количественным результатам работы с участием катионных комплексов (энергии активации и др.) возникает много вопросов. Учет сольватации в этой системе с катионными комплексами Cu(I), Cu(II) и Cu(III), катионами LH^+ и анионами Cl^- с помощью подхода Пуассона—Больцмана вряд ли приемлем. Было необходимо включить в состав рассматриваемых интермедиатов несколько молекул ацетона и воды и сольватированные ионы Cl^- , т.е. использовать в расчетах разделенные 3–6 молекулами растворителя ионные пары, и применять любую другую модель поляризационного континуума. Наш опыт теоретического анализа механизма окисления этилена в водно-ацетонитрильных растворах катионных комплексов Pd(II) [104] показал важность учета растворителя в средах с переносом протонов при наличии разделенных ионных пар.

Завершая анализ работ, посвященных исследованиям механизмов реакции ОД алкинов в растворах комплексов меди, рассмотрим статью 2013 г. [105]. Авторы усовершенствовали процедуру интегрирования сигналов ^{13}C ЯМР алкинов и диенов для изучения кинетики ОД алкинов в системе Хея CuCl-TMEDA в дихорметане и оптимизации состава каталитической системы, включая выбор аминов в реакции ОД арилацетиленов. Все опыты, к сожалению, проводили в диффузионной области, в условиях зависимости степени конверсии алкина от числа оборотов магнитной мешалки, которая, заметим, в случае весьма быстрых реакций не годится для исследования систем газ (O_2)—жидкость, поскольку плохо перемешивает эти две фазы. Поэтому найденные “оптимальные” условия относятся только к выбранной конструкции реактора, использованной форме мешалки и к заданному числу ее оборотов. Тем не менее, авторы обнаружили нулевой порядок по алкину и резкий скачок скорости реакции через 50–80 мин после ее начала при конверсии 50–80% независимо от концентраций CuCl и TMEDA (1 : 3). Скорость на втором медленном этапе увеличивается при введении дополнительной порции алкина, а перегиб на кинетической кривой исчезает при добавлении в систему молекулярных сит (4 нм). По мнению авторов, понижение скорости происходит в результате накопления воды в системе в ходе реакции ОД. В связи с этими результатами

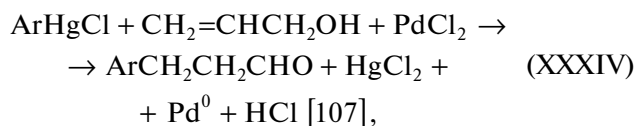
было бы полезно проверить влияние концентрации воды на скорость реакции в системе CuCl-Py (V), изученной в работах Феденок [62]. Нулевой порядок по алкину, полученный в [105], объясняется вероятнее всего тем, что лимитирующей стадией в исследованном режиме является процесс растворения кислорода и, следовательно, реакция окисления CuCl до комплексов Cu(II), необходимых для синтеза диалкина. Хотя в рассматриваемой работе не содержится результатов, необходимых для выдвижения гипотез о механизме реакции ОД, авторы на основании литературных данных и своих наблюдений предложили оригинальную гипотезу образования этинильных комплексов Cu(III) в результате окислительно-восстановительного диспропорционирования комплексов $\text{RC}\equiv\text{CCuCl}$ — реакций (XXXII) или (XXXIII):

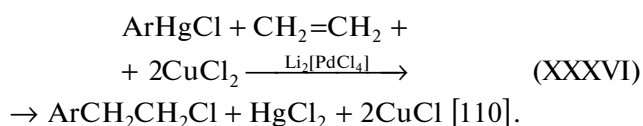
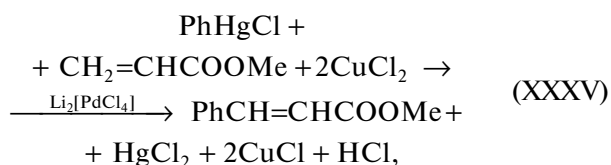


с дальнейшим превращением комплекса $\text{RC}\equiv\text{CCu}^{\text{III}}$ в диэтинильный комплекс $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{Cu}^{\text{II}}$, распадающийся до RC_4R с одновременным или последующим окислением образующейся Cu(0) до Cu(I).

1.2. Другие металлы — катализаторы реакции ОД алкинов

Первыми “немедными” катализаторами ОД алкинов стали комплексы Pd(II). Интересно проследить историю появления палладиевых катализаторов в реакции ОД, которая началась с серии фундаментальных работ Хека (Heck R.F.) по окислительному арилированию, алкилированию и аллилированию ненасыщенных соединений (олефины, диены, CO) с использованием в качестве источника арильных и алкильных групп металлоорганических соединений непереходных металлов — RHgX , R_2Hg , R_4Sn , R_4Pb и др. [106–113]. В качестве окислителей в стехиометрических процессах применяли соли и комплексы Pd(II), Ru(III) и Rh(III) [106, 110, 112], которые в результате процессов *транс*-металлирования образуют реакционноспособные интермедиаты RMX_n , а в каталитических процессах по Pd(II) окислителями служили CuCl_2 , CuBr_2 [106, 108–110, 112] и $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ [111]. В ряде случаев катализатором была полифункциональная каталитическая система (ПФКК) $\text{Li}_2\text{PdCl}_4\text{—CuCl}_2$, а в качестве окислителя использовали кислород [106]. Несколько примеров:

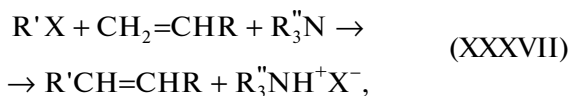




В работе [113] обсуждаются механизмы изученных реакций и проблемы регио- и стереоселективности, связанные со стадиями внедрения олефинов по связи R—PdX в образующихся интермедиатах и со стадией β-элиминирования HPdX.

Заметим, что реакции электрофильного замещения (или *транс*-металлирования) в химии металлоорганических соединений давно известны (см. [114]). В нашей Лаборатории в МИТХТ им. М.В. Ломоносова одновременно и независимо от работ Хека [106–113] в 1969–1970 гг. были выполнены исследования [114] реакций PhHgOAc с NaOAc и в присутствии Cu(II), Pd(II) и Pt(II) в AcOH. В системе PhHgOAc—NaOAc в кипящей AcOH был получен PhOAc с выходом 78–84%. В системе PhHgOAc—PdCl₂ синтезирован дифенил, а в системе PhHgOAc—Pd(OAc)₂ — дифенил и PhOAc при 25°C. На многочисленных примерах из химии ацетилена в статье [114] была продемонстрирована полезность использования полифункциональных каталитических систем для дизайна новых каталитических реакций.

В последующих работах Хека по окислительному дикарбоксилированию алкинов в растворах PdCl₂—HgCl₂ [115] и применению комплексов Pd(II, 0) в реакциях сочетания [116, 117] и в работе Мицороки (Mizoroki T.) [118] с гетерогенным палладиевым катализатором была показана возможность эффективного проведения каталитических реакций сочетания (XIII) или (XXXVII)

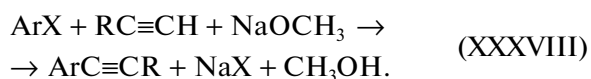


получивших впоследствии название “Реакции Хека”.

Наша лаборатория в МИТХТ им. М.В. Ломоносова также приняла небольшое участие в развитии основ этой реакции. Используя опыт по синтезам продуктов окислительного присоединения алкилгалогенидов (CHCl₃) к PdL₄ (L = Ph₃P) [119] для катализа реакции карбалкоксилирования ацетилена до бутилакрилата [120], мы провели арилирование этилена до стирола *без использования* PhHgX [121]. В растворе PdL₄ в PhBr (25°C) образуется комплекс PhPdBrL₂, который был выделен и охарактеризован. Раствор этого комплек-

са в фенилбромиде нагревали в атмосфере этилена до 100–120°C и обнаружили образование стирола (с небольшим количеством этилбензола). К сожалению, мы в 1970 г. недооценили важность проведенной реакции для синтетической химии и ограничились письмом в Редакцию журнала “Кинетика и катализ” [121]. Появление этилбензола было связано с восстановлением образующегося олефина гидридом палладия. В восстановительной реакции Хека [9] применяли каталитическую систему [Pd(L)Cl]₂ и CuH, а в качестве восстановителя — R₃SiH.

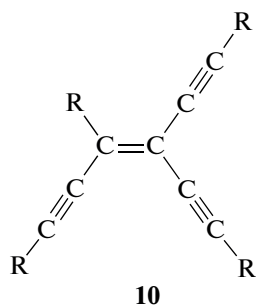
Описанные выше исследования привели, наконец, к появлению в 1975 г. трех статей, связанных с окислительными превращениями алкинов. В работе Кассара (Cassar L.) [122] был предложен катализатор PdL₄ в ДМФ для арилирования алкинов (кросс-сочетание) (XXXVIII):



Хеком было показано [123], что реакция, аналогичная (XXXVIII), может катализироваться комплексом Pd(II)—Pd(OAc)₂L₂ в Et₃N при 100°C. Поскольку Et₃N при 100°C не восстанавливает палладий до комплекса Pd(0), было предположено, что исходный комплекс палладия восстанавливается алкином с образованием диалкина RC₄R и с последующим окислительным присоединением R'X к PdL₂ с образованием интермедиата R'Pd(C≡CR)L₂ и продукта кросс-сочетания реакции (XXXVIII). Заметим, что еще в работе [117] наблюдали увеличение выхода диалкина в реакции RC≡CH с R'X при повышении соотношения [PhC≡CH]/[R'X]. Невысокие выходы продуктов в реакциях арил- и винилгалогенидов с фенил- и трет-бутилацетиленом стимулировали поиск других катализаторов. Значительно более мягкие условия с отличными показателями были предложены в работе Соногашеры (Sonogashira K.), Тоды (Tohda Y.) и Хагихары (Hagihara N.) [124], использовавшими полифункциональную каталитическую систему PdCl₂L₂—CuI в Et₂NH (25°C, выход продуктов в случае PhC≡CH достигает 90–99%). при формировании активной формы катализатора PdL₂ в результате образования PhC₄Ph(!). Реакции различных I- и Br-замещенных ароматических соединений и олефинов с алкинами получили название реакций (метода) Соногашеры и будут рассмотрены в Главе 3 настоящего обзора.

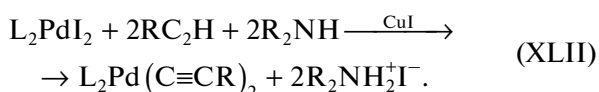
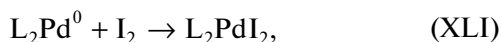
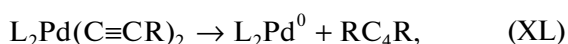
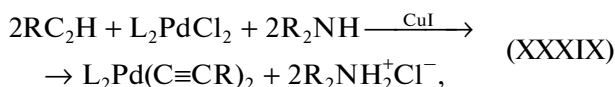
В дальнейших исследованиях было установлено, что стехиометрические по палладию(II) количества дизамещенных 1,3-бутадиенов образуются в случае ароматических алкинов, скорее всего, при распаде интермедиата Pd(C≡CR)₂L₂ [125]. Оказалось, что применение каталитической системы PdL₄—CuI в бензоле с Et₃N и окислителя

(хлорацетон) при 25°C приводит в случае арилацетиленов к ArC_4Ar , а в случае алкилацетиленов — к RC_4R (~50%), а также к продукту присоединения двух этинильных групп к диину RC_4R (**10**).

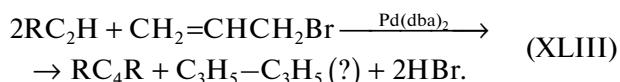


Эти исследования положили начало использованию палладий-медных и палладиевых катализаторов в синтезах диinov (ОД реакция) с различными окислителями.

Рассмотрим несколько вариантов палладий-содержащих каталитических систем. Систему $\text{L}_2\text{PdCl}_2\text{—CuI}$ применяли в диизопропиламин [126] с I_2 в качестве окислителя при комнатной температуре (к. т.) ($\text{L} = \text{PPh}_3$). Выход диалкил- и диарилдиinov составлял 84–88% (по выделенным продуктам). На основании литературных данных и своих наблюдений авторы предложили упрощенную схему механизма реакции, в которой CuI катализирует образование ключевого интермедиата $\text{L}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$.

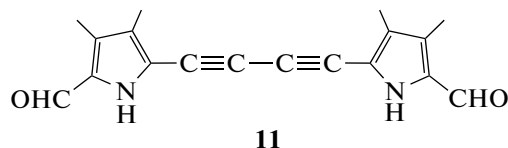


Комплекс $\text{Pd}(\text{dba})_2$ в системе растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{—}50\% \text{ NaOH—H}_2\text{O}$ в присутствии катализатора межфазного переноса $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ катализирует окисление алкинов аллилбромидом [127] с выходами диinov 72–90% при к. т.:



Предложенный в этой работе механизм участия аллилбромида в процессе абсолютно нереалистичен — нет ни одной научно обоснованной стадии, не обнаружены продукты восстановления окислителя — аллилбромида (XLIII). Не ясно, куда расходятся 2H^+ и 2 электрона? Естественно предположить, что η^1 - или η^2 -аллильный комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ способен в реакции с алкином привести к

образованию интермедиатов $\text{BrPd}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{L}_2$ и $\text{L}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ и C_3H_6 (или 1,5-гексадиена) (XLIII). Комплекс $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ с CuI успешно использовали для синтеза 1,4-бис(3,4-диметил-5-формил-2-пиррил) бутадиина (**11**) с окислителем хлорацетоном в системе бензол— Et_3N при к. т. с выходом 92% [128].

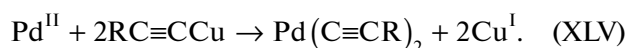
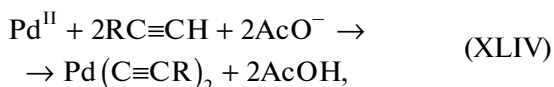


Система $\text{L}_2\text{PdCl}_2\text{—CuI}$ с добавками PPh_3 в растворе $\text{Et}_3\text{N—CH}_3\text{CN}$ при 25°C была изучена Фейрлэмом (Fairlamb I.J.S.) и соавт. в 2003 г. [129]. Статья называется очень забавно: “Pd-catalysed cross-coupling of terminal alkynes to diynes in the absence of a stoichiometric additive”. Другими словами, авторы провели реакцию не кросс-, а гомосочетания алкинов без окислителей. Процесс осуществляли в осушенной системе с дегазированным растворителем в атмосфере аргона(!) с выходами диалкина >92%. Из полученных результатов следует, что отсутствует кислород, нет продуктов восстановления алкинов или диалкинов и продуктов восстановления ацетонитрила. Молекула водорода по термодинамическим соображениям выделяться также не может. Так, на основании стандартных термодинамических характеристик газообразных участников реакции $2\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$ можно сделать вывод, что эта

реакция является эндоэргонической ($\Delta G_{298\text{K}}^\circ = 25.6 \text{ кДж/моль}$), эндотермической ($\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 19.3 \text{ кДж/моль}$) и протекает с уменьшением энтропии ($\Delta S_{298\text{K}}^\circ = -21.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$) и с константой равновесия $K_{298\text{K}} = 3.2310^{-5}$. Не сведя баланс по реагентам и не найдя окислителя, авторы (стр. 633) утверждают: “On mechanistic grounds an oxidant should not be required”! Однако в следующей статье Фейрлэмба с участием 9(!) соавторов [130] был сделан важный вывод — для реакции окислительного сочетания алкинов до диinov все-таки нужен окислитель! Оказалось, что без примеси, т.е. без стехиометрического количества, кислорода реакция не протекает. Слабое влияние заместителей в алкине на энергетические характеристики реакции дегидроконденсации алкинов следует также из квантово-химических расчетов авторов [130]. В присутствии кислорода они обнаружили нулевой порядок по алкину, который, по нашему мнению, не объясняется медленной стадией окисления комплекса $\text{Pd}(0)$ кислородом, поскольку образование этого комплекса (и диина) происходит в медленной необратимой стадии восстановительного распада комплекса $\text{L}_2\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$. Проблема окислителей обсуждается и в интересном

обзоре Мак Глакена (Mc Glacken G.P.) и Фейрлэмба [131], посвященном реакциям кросс-сочетания, катализируемым комплексами палладия.

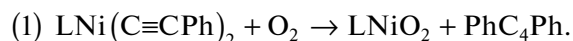
Очень простая каталитическая система без аминов и фосфинов была предложена в работе Ли (Li J.-H.) и сотр. [132] для реакции ОД арил- и алкилалкинов. В растворе $\text{PdCl}_2\text{--CuI}$ и NaOAc в ацетонитриле с окислителем Me_3NO при 25°C образование диенов происходит с выходами 80–100%. Показано, что оба компонента полифункциональной каталитической системы играют в процессе решающую роль. Авторы рассматривают 2 маршрута образования ключевого интермедиата $\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ в механизме реакции:



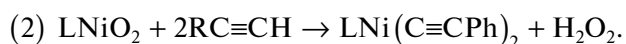
Кроме комплексов палладия(II, 0) реакции ОД катализируют комплексы и других переходных металлов. При анализе реакций этинильных соединений ртути уже отмечалось участие комплексов $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Os}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{I}, \text{III})$ в катализе превращений $\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ с образованием диенов [90, 95]. Рассмотрим некоторые примеры катализа реакции ОД алкинов комплексами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{I})$ и $\text{Au}(\text{I})$.

Реакции ОД с комплексами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{I})$ и $\text{Au}(\text{I})$. В работе Лея (Lei A.) и соавт. [133] убедительно показано, что добавки $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в каталитическую систему Хея (CuI – TMEDA – Et_3N – THF) в реакции ОД фенилацетилена кислородом приводят к 4-кратному увеличению скорости реакции и к образованию диена с выходом 93% за 1 ч при к. т. В этой системе успешно протекают и реакции кросс-сочетания фенилацетилена с различными производными $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ при соотношении алкинов 1 : 5 с выходами несимметричных адиенов (11 примеров) от 80 до 93%. Интересно, что в растворе NiCl_2 и без CuI , но в присутствии сильного основания tBuONa и ZnCl_2 (!), также гладко получаются несимметричные диалкины, но при 60°C и за 3 ч. Вероятно, что в этих условиях образуются циклоорганические интермедиаты $\text{ClZnC}\equiv\text{CR}$ с последующим *транс*-металлированием в реакции с NiCl_2 , но образование этинильного соединения цинка не было доказано. Авторы предполагают, что интермедиат $\text{LNi}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ получается по реакции LNiO_2 с двумя молекулами $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$, но судьба O_2 не обсуждается. Кроме того, восстановительное элиминирование диена из $\text{LNi}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ с появлением LNi^0 без участия окислителя маловероятно, поскольку $\text{Ni}(\text{II})$ не является окислителем. Стандартный окислительный потенциал пары Ni^{2+}/Ni равен -0.23В ($\Delta F_{298} > 0$). Поэтому окислителем в этой системе может быть кислород

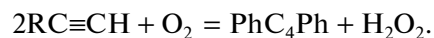
(стадия (1)) или продукт окисления CuI кислородом в присутствии BH^+ и Cl^- – $\text{Cu}(\text{II})^*$ (см. выше):



Оксигенильный комплекс никеля LNiO_2 может участвовать в образовании $\text{LNi}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$:

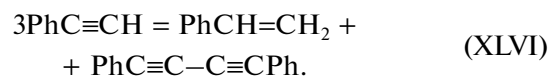


В таком случае из стадий (1) и (2) получим катализируемый комплексом $\text{Ni}(\text{II})$ процесс:

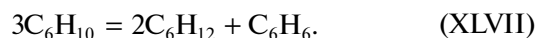


Эта стехиометрия согласуется с результатами работы [133] – на 1 моль продукта PhC_4Ph поглощается 1 моль O_2 , но возможность образования пероксида водорода и его судьба остались невыясненными. Если же ключевой интермедиат возникает в реакции LNiO_2 с $\text{PhC}\equiv\text{CCu}$, то должен образоваться пероксид CuOOcu , который также может служить окислителем в обсуждаемом процессе. По-видимому, система $\text{Ni}(\text{II})$ – CuI с кислородом заслуживает дополнительных исследований.

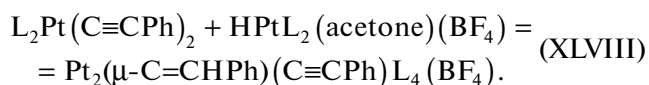
Интересный механизм реакции ОД алкинов обнаружен при исследовании реакционной способности димерных комплексов $\text{Rh}(\text{I})$ [134]. Димерный винилиденный комплекс $\text{Rh}(\text{I})\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{dppm})_2(\text{C}=\text{CHPh})$ (**12**), полученный из $\text{Rh}_2(\text{CO})_3(\text{dppm})_2$ и $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, катализирует реакцию ОД. При 85°C в растворе (бензол) комплекса **12** происходит каталитическое диспропорционирование фенилацетилена до 1,4-дифенилбутадиена и стирола (90% от суммы органических продуктов. При этом образуются и *E*- и *Z*-димеры фенилацетилена (~10%):



Эта реакция аналогична известной реакции Зелинского диспропорционирования циклогексена:



Таким образом, в реакции (XLVI) фенилацетилен выступает в качестве окислителя и принимает два протона и два электрона от двух молекул $\text{PhC}\equiv\text{CH}$. Этот оригинальный механизм представлен на схеме 6. Превращение комплекса **B** (восстановительное элиминирование с образованием связи $\text{Rh}-\text{Rh}$) может привести к бутенинам. Превращение комплекса **D** в комплекс **A** аналогично образованию двухядерного винилиденного комплекса $\text{Pt}(\text{II})$ с этинильным лигандом по реакции (XLVIII), исследованного в работе [135]:



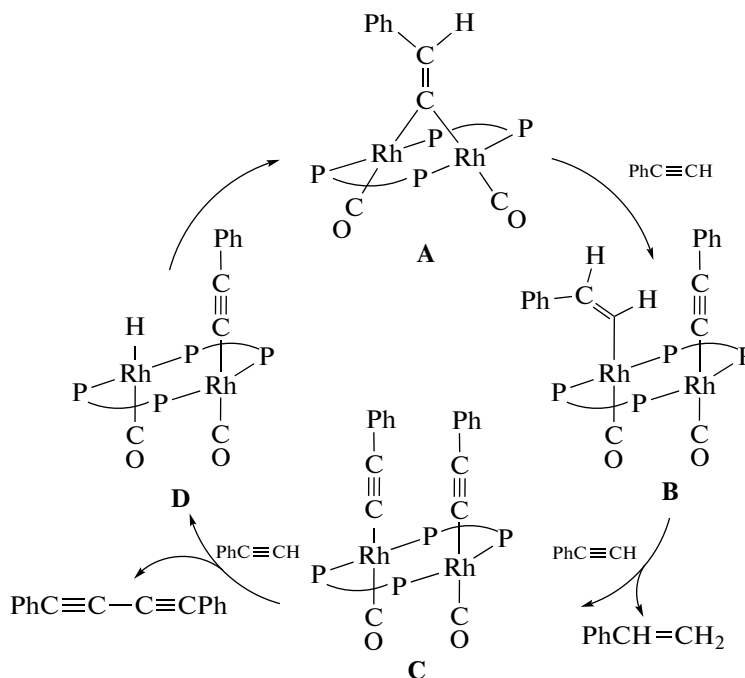
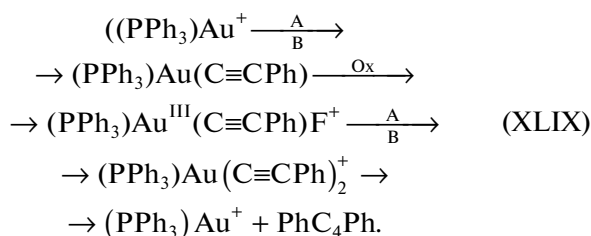


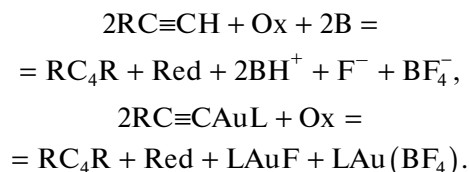
Схема 6. Механизм реакции ОД алкинов, катализируемой димерными комплексами родия 12.

Катализ комплексами Au(I) впервые был установлен для реакции кросс-сочетания Соногаширы [136–140]. Было показано, что в растворах комплексов AuCl(PPh₃) реакция ArI с RC₂H протекает с селективностью ~99%, а в растворах комплексов Au(III) с фенольными основаниями Шиффа в качестве лигандов при концентрации Au(III) 20–30 мол. % наблюдается только стехиометрическая реакция ОД фенилацетилена (8–10%). В этой реакции Au(III) выступает в качестве окислителя, а не катализатора (см. [136])! В статье Корма (Corma A.) [138] катализ комплексами Au(I) был распространен и на другие реакции кросс-сочетания (Сузуки и Хека). В ходе изучения каскада реакций циклизации алленоатов и окислительного алкинирования образующегося γ -бутенолида фенилацетиленом (A) в растворах комплекса (Ph₃P)AuNTf₂ в системе AN–H₂O с сильным окислителем “селектфтором” [ClN(CH₂CH₂)₃NF(BF₄)₂] [138] и основанием K₃PO₄ (B) была обнаружена каталитическая реакция ОД с выходами PhC₄Ph от 23 до 88% в зависимости от заместителей в алленоате R¹CH=C=C(Me)(COOR²). Предполагается последовательность стадий, приводящая к 1,3-диину и включающая каталитический цикл:

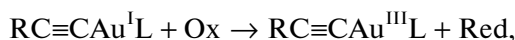


Обзор Вегнера (Wegner H.A.) [141] с названием “Gold for C–C Coupling Reactions. A Swiss-Army-Knife Catalysis”, опубликованный в 2011 г., включает и реакции ОД алкинов.

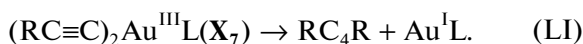
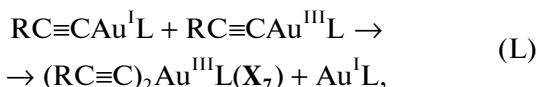
В работе Корма и соавт. [142] было предпринято исследование механизма реакции ОД в растворах комплекса LAuNTf₂ (L = PPh₃) во влажном ацетонитриле (AN) в присутствии Na₂CO₃ с окислителем “селектфтор” (Ox) (Au^IX + F⁺ → Au^{III}XF⁺). Использовали *o*-MeC₆H₄C≡CH и другие алкины. Было проведено сравнение реакций ОД с участием RC≡CAuL и RC≡CH (R = *o*-MeC₆H₄). Установлено, что величины конверсии этих субстратов и окислителя-селектфора соответствуют стехиометрии реакций:



Результаты циклической вольтамперометрии показали присутствие комплексов Au(I) и Au(III) в растворах интермедиата RC≡CAuL и окислителя. Эти же формы комплексов золота наблюдались и в реакциях RC≡CH с окислителем в растворах LAuNTf₂. Замечено также, что при конверсии *o*-MeC₆H₄C≡CH > 40% прекращалось образование диина. На основании проведенных исследований авторы предположили, что в реакциях RC≡CAuL с окислителем участвуют обе формы этинильных комплексов золота:



Из полученных результатов можно также заключить, что интермедиат, необходимый для синтеза диина, образуется по реакции (L):

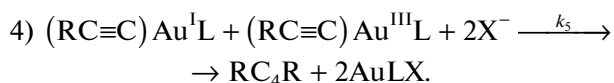
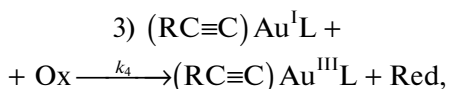
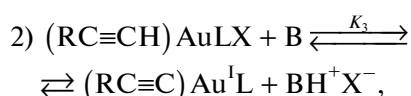
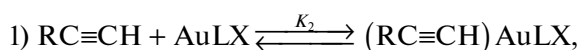


Интермедиат X_7 мог бы появиться и в результате диспропорционирования двух молекул $\text{RC}\equiv\text{CAu}(\text{III})\text{L}$, но в этой системе реакция (L) происходит, вероятно, очень быстро. Это подтверждается также опытами, в которых к раствору $(o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})\text{Au}(\text{I})\text{L}$ и окислителя добавляли $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ – продукт кросс-сочетания двух этинильных групп $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2$ не был обнаружен. Авторы получили кинетическое уравнение (20) для начальных скоростей реакции, которые определяли весьма приблизительно по величинам выходов диина за определенное время t :

$$R = k[\text{Cat}]_t [\text{Ox}] \frac{(K_{\text{eq}} [\text{B}])}{([\text{BH}^+] + K_{\text{eq}} [\text{B}])}, \quad (20)$$

где k и K_{eq} – наблюдаемая константа скорости и константа равновесия стадии протонизации основания В соответственно.

Кинетическое уравнение (20) на основании 4-х стадийного механизма, предложенного авторами (обозначения авторов), получено с небольшими ошибками.



Из этой схемы при учете материального баланса по катализатору следует:

$$\begin{aligned} R &= k_4 [(\text{RC}\equiv\text{C}) \text{Au}^{\text{I}}\text{L}] [\text{Ox}], \\ [\text{Cat}]_t &= [\text{AuLX}] + \\ &+ [(\text{RC}\equiv\text{CH}) \text{AuLX}] + [(\text{RC}\equiv\text{C}) \text{Au}^{\text{I}}\text{L}], \end{aligned}$$

$$R =$$

$$= \frac{k_4 K_2 K_3 [\text{RC}\equiv\text{CH}] [\text{Ox}] [\text{B}] [\text{Cat}]_t}{[\text{BH}^+] + K_2 [\text{RC}\equiv\text{CH}] [\text{BH}^+] + K_2 K_3 [\text{RC}\equiv\text{CH}] [\text{B}]}. \quad (21)$$

При значительном связывании катализатора алкином с образованием π -комплекса и этинильного комплекса $(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Au}^{\text{I}}\text{L}$ получим уравнение (22), близкое уравнению (20), с ясным смыслом наблюдаемых констант:

$$R = \frac{k_4 K_3 [\text{Ox}] [\text{B}] [\text{Cat}]_t}{[\text{BH}^+] + K_3 [\text{B}]}. \quad (22)$$

Извлекать квадратный корень из K_3 при выводе уравнения (20) не следовало, поскольку скорость реакции зависит от концентраций комплексов $(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Au}^{\text{I}}\text{L}$ и $(\text{RC}\equiv\text{C})\text{Au}^{\text{III}}\text{L}$, а не от того, с каким стехиометрическим числом данная стадия входит в итоговое уравнение маршрута реакции.

В работе Ши (Shi X.) и соавт. [143] найдены такие комплексы $\text{LAu}^{\text{I}}\text{X}$ и условия реакции, которые позволяют эффективно проводить кросс-сочетание алкинов с высокими выходами несимметричных диенов (80%, отношение $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2/\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^1 = 8-12$). Использовали также этинильные производные пропаргиловых спиртов ($\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CH}$), n -фторфенилацетилен ($\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$) и другие $\text{ArC}\equiv\text{CH}$. Так, комплекс $(\text{dppm})(\text{AuBr})_2$ в ацетонитриле с добавкой лиганда Phен и окислителя $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ при минимальном избытке $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CH}$ (1.3) приводит к продукту кросс-сочетания $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2$ с выходом 83% при 50°C за 15 мин при полной конверсии $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2/\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^1 = 12$. Показано также, что уже только в стадии формирования этинильного комплекса $\text{Au}(\text{I})$ наблюдается различная реакционная способность алкинов $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$. Так, комплексы $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CAuL}$ и $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CAuL}$ образуются из LAuOAc в CD_3CN за 5 мин при к. т. со 100% конверсией в соотношении 3 : 1. Авторы установили, что в отличие от результатов предыдущих исследований AuCl_3 в присутствии Phен и NaOAc стехиометрически участвует в гомо- и кросс-сочетании тех же алкинов с выходом продукта $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2$ около 65% и соотношением продуктов $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2/\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^1 = 4$. В этой системе диин получается из этинильного комплекса $(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C})\text{Au}^{\text{III}}\text{L}$ и $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CH}$ (сравни с [142]). Авторы предложили и двухмаршрутный механизм реакции образования несимметричных алкинов (схема 7), в котором не учтен, однако, маршрут, обоснованный в [143] (см. выше). Предложенная в работе каталитическая система протестирована в синтезах 27 несимметричных диенов с выходами 50–93%.

В 2015 г. появилась статья Корма с соавт. [144], которые продолжили исследования механизма реакции ОД на примере реакции гомо-сочетания алкинов в растворах комплексов AuLZ ($\text{Z} = \text{NTf}_2, \text{Cl}$).

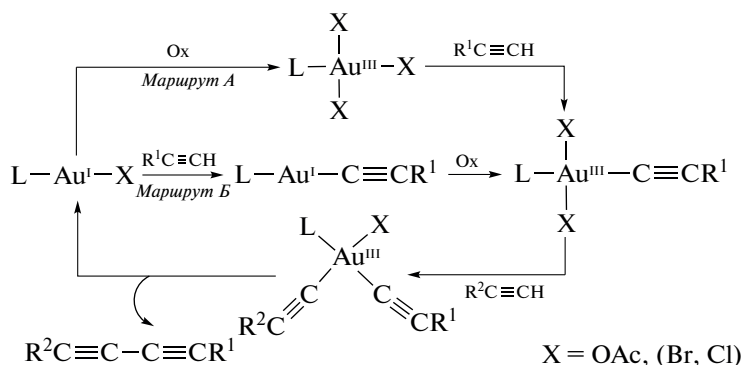


Схема 7. Двухмаршрутный механизм синтеза несимметричных диенов.

Авторы синтезировали комплексы X_7 $L(Cl)Au^{III}[C\equiv C(CH_2)_nCH_3]_2$ из алкинов $CH_3(CH_2)_nC\equiv CH$ ($n = 7$ и 9) и проследили методом ^{31}P -ЯМР их превращения в диены. Оказалось, что скорости восстановительного элиминирования диенов из интермедиатов X_7 не зависят от величины n (выходы диенов были $>95\%$ за 1 мин при $-78^\circ C$). Вместе с тем, при окислении этинильных комплексов $Au(I)$ $LAu[C\equiv C(CH_2)_nCH_3]$ с $n = 7$ и 9 селекфтором (SF) в стандартных условиях (AN, Na_2CO_3 , к. т.) диены получаются с выходами 95 и 34% соответственно. Проведение каталитической реакции ОД этих двух алкинов в течение 24 ч показало уникальную селективность, связанную только с длиной алкильной цепочки, т.е. с весьма удаленным (периферийным) стерическим эффектом. Так, выход изолированных продуктов при $n = 7$ был равен 62%, а при $n = 9$ — всего 4%! В каталитической системе Хея ($CuCl-TMEDA-PrOH$) при $65^\circ C$ выходы диенов для $n = 7$ и $n = 9$ составляли 63 и 82% соответственно. В результате этих исследований авторы сделали важный вывод о том, что в случае катализа комплексами $Au(I)$ на селективность гомо- и кросс-

сочетания разных алкинов влияет не только различная скорость образования этинильных комплексов $Au(I)$, но и скорость образования интермедиатов X_7 из $(RC\equiv C)Au^IL$ и $(RC\equiv C)Au^{III}LZ$ (схема 8). Предполагается, что дальние стерические взаимодействия важны именно на стадии *транс*-металлирования с участием комплекса X_7 . Восстановительное эиминирование диена из диэтинильного комплекса происходит за время <1 мин при $-78^\circ C$. Вполне вероятно, что этот процесс протекает с образованием промежуточного комплекса типа димерных комплексов Больмана **1**. Возможно также, что димерный комплекс является π -комплексом только $Au(I)$. Интересно, что комплексы $LAu^{III}[C\equiv C(CH_2)_nCH_3]Cl_2$ ($L = PPh_3$) в интервале температур от -30 до $-5^\circ C$ за 15 мин после формирования в растворе превращаются в диены и без участия комплексов $(RC\equiv C)Au^IL$ с выходами $>95\%$ ($n = 7$) и 45% ($n = 9$) и образованием 55% свободного 1-додецина. 1-Додецин появляется, вероятно, в результате диспропорционирования этинильного комплекса $LAu^{III}[C\equiv C(CH_2)_nCH_3]Cl_2$.

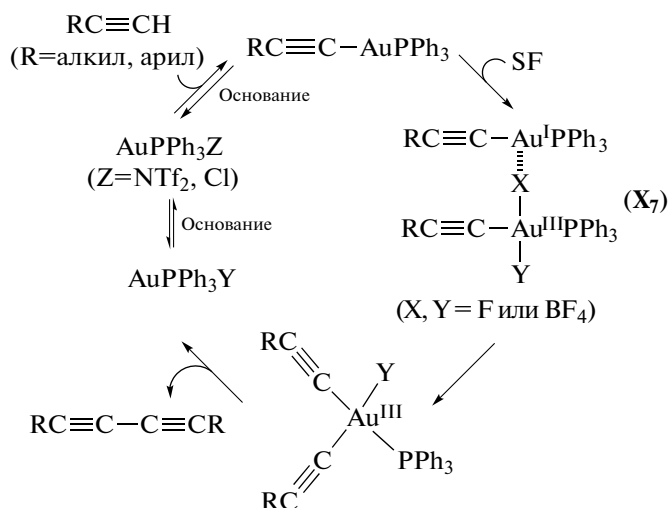


Схема 8. Механизм реакции ОД алкинов с участием димерного этинильного комплекса $Au(I)$ с $Au(III)$ X_7 .

Для повышения селективности внутримолекулярной окислительной циклизации несопряженных терминальных алкинов по отношению к межмолекулярной реакции ОД и (олигомеризации) Ши и соавт. [145] решили изучить каталитические свойства комплексов, содержащих 2 атома Au(I), с целью ускорить процесс переноса этинильных групп между двумя этинильными комплексами Au(I) и Au(III) (см. [143]). Было установлено, что в растворах AN в присутствии $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (Ox) и Phen (50°C , 24 ч) при концентрации диалкина 0.003 М (например, производного *o*-дифталата с длинными алкильными концами — $(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$) комплексы $\text{L}(\text{AuCl})_2$ с $\text{L} = \text{dppm}$, dppr , BINAP практически неактивны в образовании макроцикла с числом атомов 16 (выход <10%). И только переход к комплексу Au(I) $\text{P}^t\text{BuXantophos}(\text{AuCl})_2$ привел к повышению выхода макроцикла до 75%. Изучение строения этого комплекса показало, что один атом Au(I) в виде иона Au^+ находится между двумя группами P^tBu_2 дифосфинового лиганда, а второй атом золота является анионом AuCl_2^- . Эти результаты свидетельствуют, что дело не в близком присутствии двух атомов Au(I). В каталитической реакции синтеза макроцикла с комплексом Xantophos(AuCl) $_2$, в котором две молекулы AuCl связаны с двумя группами PPh_2 (расстояние Au—Au равно 2.96 Å), выход продукта составил всего 15%.

Дальнейшие исследования продемонстрировали, что анионные комплексы AuCl_2^- являются отличными прекурсорами активных катализаторов синтеза макроциклов по сравнению с комплексами LAuCl , причем оптимальным прекурсором оказался простой и доступный комплекс $[(^t\text{Bu})_4\text{N}]^+ \text{AuCl}_2^-$, образующий макроцикл с выходом 75%. С ним получено 27 макроциклов, содержащих фрагмент $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ с количеством атомов циклах от 14 до 28 и с выходами от 20 до 78%, зависящими от природы диалкина. При этом 5 макроциклов были синтезированы с выходами более высокими, чем при применении стратегии Коллинса [51–53]. Авторы работы [145] убедительно показали также, что предложенный комплекс $[(^t\text{Bu})_4\text{N}]^+ \text{AuCl}_2^-$ является прекрасным катализатором для гомо- и кросс-сочетания терминальных алкинов. Получено 13 примеров гомо-сочетания алкинов с выходами 85–95% и 8 примеров кросс-сочетания с выходами 70–85%, но с более низкой селективностью, чем в случае комплексов $(\text{dppm})(\text{AuBr})_2$ [143]. Из результатов работ [143, 145] следует, что катализаторы на основе комплексов Au(I) с сильными окислителями существенно активнее и селективнее “медных” каталитических систем (Хея и Глязера—Залькинда) и системы Эглинтонна.

Гетерогенные катализаторы реакции ОД. Еще одно направление исследований в области катализа реакции ОД алкинов появилось в процессе изучения реакции Соногаширы — использование гетерогенных катализаторов на основе нанесенных на различные носители наночастиц или нанокластеров (НК, NC) золота. В работе Корма и соавт. [136] изучали в качестве катализаторов этой реакции Au/CeO $_2$, а в работах Ламберта (Lambert R.M.) и соавт. [146] — Au/La $_2$ O $_3$. В случае реакции Соногаширы с фенилацетиленом (РА) и PhI на катализаторе Au/CeO $_2$ группой Корма [147, 148] было установлено, что РА может быть активирован на катионных центрах Au^+ на поверхности раздела кластеров золота и носителя CeO $_2$. Детальные теоретические (DFT) и экспериментальные исследования были проведены в 2014 г. [148]. Теоретический анализ реакционной способности и строения кластеров Au $_3$, Au $_{38}$, AuO $_x$ /CeO $_2$ и кластера Au $_{38}$ O $_{16}$ показал, что на центрах $\text{Au}^{+\delta}$ и Au^+ , присутствующих на кислородсодержащих кластерах, $E_{\text{акт}}$ адсорбции РА и $E_{\text{акт}}$ реакции ОД с участием РА невысоки. Появление этинильных фрагментов на НК золота Au $_n$ происходит с разрывом связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ и образованием гидридэтинильных кластеров. Разрыв этой связи возможен и на всех кластерах золота, имеющих атом кислорода с основными свойствами, который образуется в результате диссоциации молекулы O $_2$ на поверхности Au $_n$ Au/CeO $_2$. Измерения начальных скоростей реакции ОД *o*-толилацетилена продемонстрировали, что на катализаторах Au/CeO $_2$, Au/C и Au/ZnO (1,3-дихлорбензол, 170°C , 18 ч) начальные скорости проходят через максимумы при увеличении содержания кислорода в реакционном сосуде. Выход продуктов для 11 алкинов на катализаторе Au/C менялся в интервале 60–90%.

Нанокластеры золота размером 0.8 ± 0.2 нм, близкие по составу к кластерам Au $_{11}$ –Au $_{13}$, нанесенные на силикат с иммобилизованными аминопропильными группами (SBA-15), оказались активными катализаторами различных реакций, включая реакцию ОД алкинов [149]. Выход диалкинов в присутствии такого катализатора в дихлорметане с добавкой фенантрена и окислителем $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ составил 84–98% для 10 ароматических алкинов при к. т., сам он в течение 5 циклов практически не терял активность. Катализатор становится активным после индукционного периода, в ходе которого происходит частичное окисление Au $_n$. Фотоэлектронная спектроскопия показала наличие атомов Au 0 и Au(III) на его поверхности, соотношение которых не меняется в ходе реакции. Авторы предполагают, что на поверхности НК формируется бис-алкинильный комплекс Au(III), стабилизированный фенантrenom, превращающийся в результате восстановительного элиминиро-

вания в продукт реакции и исходную форму частично окисленного катализатора $[\text{Au}^0 \text{ и } \text{Au(III)}]$ вследствие быстрого окисления Au(I) до Au(III) .

Интересный синергетический эффект был обнаружен в работе Ли [Li] и соавт. [150] при использовании НК сплава AuPd (3–4 нм), нанесенного на N-графитизированный углерод, модифицированный SiO_2 (mpg- C_3N_4), в качестве катализатора ОД фенилацетилена (ДМФ, 80°C, воздух, 12 ч). Наибольшая активность обнаружена у кластеров состава Pd_2Au при селективности ~100% и конверсии 60–80%, в то время как Pd –mpg- C_3N_4 и Au –mpg- C_3N_4 практически не активны, а смесь ($\text{Pd} + \text{Au}$)–mpg- C_3N_4 катализирует реакцию с конверсией <10%. В реакциях различных арилалкинов величина конверсии меняется от 71 до 99% при 100% селективности. Роль носителя mpg- C_3N_4 , обладающего и основными, и полупроводниковыми свойствами и способного активировать кислород, пока не ясна. Предполагается, что заметный синергетический эффект определяется переносом заряда (электронов) с Pd на Au .

Заканчивая раздел 1.2, заметим, что соединения золота заняли заметное место в катализе реакции ОД алкинов.

Глава 2. Реакция Кадио–Ходкевича

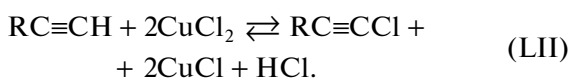
Реакция (XI) была открыта в 1955 г. и подробно описана в обзорах Фишер и Шварцберга в [5] (с. 317) и Кадио (Cadio P.) и Ходкевича (Chodkiewicz W.) в [151], а также в обзоре [14]. В обзоре 1967 г. [5] приведены ссылки на 145 синтезов различных несимметричных 1,4-диенов в системах CuCl (CuI)– Et_3N в органических растворителях с добавками $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$



Гидроксилламин необходим для восстановления Cu(II) , образующейся при окислении Cu(I) галоидалкином, поскольку появление Cu(II) и восстановление $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CX}$ может приводить к образованию гомодиенов $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^1$ и $\text{R}^2\text{C}_4\text{R}^2$, например,

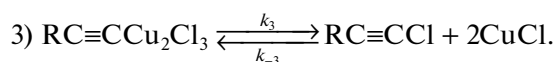
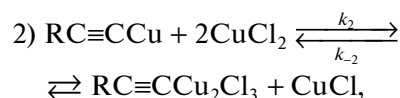
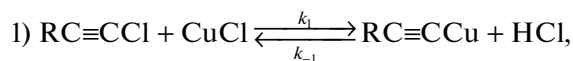


Исследование кинетики реакции окислительного хлорирования алкинов $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Vinyl}$) в системе CuCl_2 – CuCl – NH_4Cl – H_2O показало [152–154], что эта реакция (LII) действительно является кинетически обратимой:



Кинетику реакции изучали в условиях высокой и постоянной концентрации свободного Cl^- , т.е. при наличии пропорциональности $[\text{CuCl}_2]$

(или $a_{\text{Cu}^{2+}}$) и $[\text{CuCl}_2]_\Sigma$ и $[\text{CuCl}]$ (или a_{Cu^+}) $[\text{CuCl}]_\Sigma$. Изучение кинетики синтеза $\text{HC}\equiv\text{CCl}$ ($\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ и $\text{MeC}\equiv\text{CCl}$) показало, что обратимая реакция (LII) протекает через интермедиат $\text{RC}\equiv\text{CCu}_2\text{Cl}_3$ ($\text{RC}\equiv\text{CCu(II)Cl} \cdot \text{CuCl}_2$ или $\text{RC}\equiv\text{CCu(III)Cl}_2 \cdot \text{CuCl}$) и включает следующие стадии (см. также Главу 1 в [70], Р. 373):



Кинетическое уравнение, полученное в предположении лимитирующей стадии 2 в прямом и обратном направлениях, описывает все экспериментальные результаты. Из полученной кинетической модели следует, что реакцию Кадио–Ходкевича целесообразно проводить с максимальной низкой концентрацией CuX .

Реакция Кадио–Ходкевича имеет очевидные преимущества в синтезах несимметричных 1,4-замещенных 1,3-диенов, однако невысокие ее скорости и часто низкие селективности, зависящие от природы заместителей в алкинах, привели в начале 90-х гг. к переходу на каталитические системы Соногаширы – Pd(II) , $\text{Pd(0)}\text{–CuI}$ [124–126]. Так, в 1991 г. было установлено [155], что в системе $\text{PdCl}_2\text{L}_2\text{–CuI–(}^i\text{Pr)}_2\text{NH}$ в ТГФ при к. т. иодалкины с высокой скоростью реагируют с алкинами в атмосфере азота и в атмосфере кислорода, причем продуктов ОД не было обнаружено. Авторы “предложили каталитический вариант реакции Кадио–Ходкевича”, хотя классический вариант этой конденсации (без палладия) является также каталитическим процессом! Данную систему применили и в синтезах макроциклических 1,3-диенов по реакции Кадио–Ходкевича [156].

Дальнейшие исследования таких биметаллических систем в этой реакции выявили новые интересные факты, касающиеся проблем селективности сочетания, неизвестные ранее [157]. При взаимодействии $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$ (1) и $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CX}$ (2) ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) в той же системе $\text{PdCl}_2\text{L}_2\text{–CuI–(}^i\text{Pr)}_2\text{NH}$ в ТГФ, что и в работе [155], было обнаружено, что с некоторыми субстратами кроме гетеродиена $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^2$ (3) образуются не только гомодиены $\text{R}^1\text{C}_4\text{R}^1$ (4) и $\text{R}^2\text{C}_4\text{R}^2$ (5) с соизмеримыми выходами, но и продукт $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CX}$ (6). При этом обмен $\equiv\text{C–H}$ - и $\equiv\text{C–X}$ -групп происходит и без палладия в одной лишь “медной” системе. Так, в растворах CuI и $(^i\text{Pr)}_2\text{NH}$ в ацетонитриле за 30 мин при к. т. отношение продуктов (6) : (1) достигает величины 1.1. В этой же системе авторы обнаружили, что $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{Cl}$

превращается в гомодиин $R^2C_4R^2$ с образованием комплекса $(iPr)_2NH \cdot I_2$. Весьма эффективное протекание реакции восстановительной димеризации алифатических и ароматических иодалкинов было и в растворах $Pd(PPh_3)_4$ в ДМФ [158] с выходами 75–95%. Авторы рассматривают реакцию (LIII) в качестве ключевой стадии механизма формирования RC_4R :

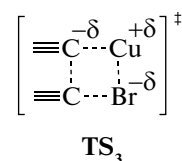


В интересной работе А. Ютанд (Jutand A.) с соавт. 2012 г. [159] был исследован механизм реакций сочетания с образованием из AgX и различных нуклеофилов RZH ($CuNH_2$, H_2O , $PhOH$) соединений со связями $C-N$ и $C-O$, катализируемых комплексами CuX с 1,3-дикетонатами. Методами циклической вольтамперометрии, H^1 ЯМР, ESI-MS и DFT был изучен и сформулирован механизм реакции, включающий формирование интермедиата $[CuZR]$, к которому окислительно присоединяется PhI с образованием комплекса $PhCu(III)(ZR)L$. Стадия восстановительного элиминирования $PhZR$ и является лимитирующей в процессе сочетания.

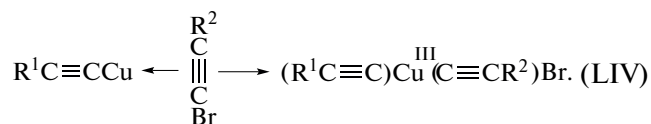
Очень эффективной каталитической системой для реакции Кадио–Ходкевича оказалась система $Pd(OAc)_2-CuI$ (или $Pd(dba)_2-CuI$) в присутствии тетрабутиламмонийбромид (TBAB) и $(iPr)_2NH$ в качестве растворителя [160]. В отсутствие Pd или CuI реакция не протекает даже при $70^\circ C$. При этом уже при концентрации Pd равной 0.0001 мол. % и количестве алкина 100 ммоль за 8 ч выход дииннов достигает 35% с $TON = 350000$ и $TOF = 43750 \text{ ч}^{-1}$. В случае PhC_2H и $(CH_3)_2C(OH)C \equiv CBr$ при 0.01 мол. % Pd выход диина составляет 97–99% без образования гомодиина из бромалкина. Авторы показали, что зависимость скорости реакции от $[Pd]$ описывается кривой с “насыщением”, причем концентрация Pd в интервале 2–8 мол. % практически не влияет на скорость реакции. Предполагается образование палладиевых наночастиц, не участвующих в каталитическом цикле. В работе Аматоре (Amatore K.) [161] уже в 1995 г. было обнаружено, что соединения $Cu(I)$ не являются обязательным компонентом систем, содержащих комплексы палладия. Реакция кросс-сочетания галоидалкинов с алкинами протекает и в системе $Pd(OAc)_2-L$ (где L – сульфированный PPh_3) в растворителе ацетонитрил–вода с выходами 40–65%.

Механизм реакции Кадио–Ходкевича в случае катализа комплексами $Cu(I)$ до сих пор обсуждается. Показано, что в реакции с $R^2C \equiv CX$ участвуют этинильные комплексы меди $R^1C \equiv CCu$, но механизм этого взаимодействия пока не установлен. Рассматривают:

1) простое нуклеофильное замещение Br^- с электрофильным содействием в рамках переходного состояния TS_3

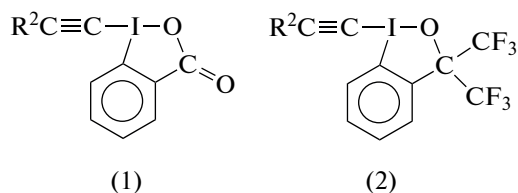


и 2) более вероятный механизм, предложенный еще авторами этой реакции [151], с участием стадии окислительного присоединения галоидалкина к $Cu(I)$ в π -комплексе $R^1C \equiv CCu$ с бромалкином (LIV):

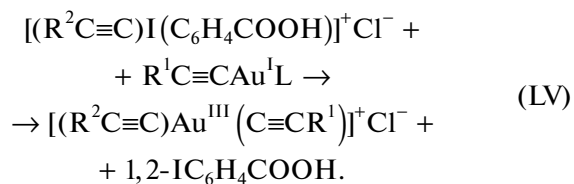


Образование такого интермедиата (см. выше механизм восстановления $RC \equiv CCl$ хлоридом $Cu(I)$) объясняет и наличие реакций обмена этинильными группами в субстратах реакции Кадио–Ходкевича [157].

В последние годы появился ряд исследований кросс-сочетания этинильных соединений по Кадио–Ходкевичу, в которых источником этинильной группы вместо $RC \equiv CX$ были этинильные соединения гипервалентного иода – этинилбензiodоксоны (1) и этинилбензiodоксоны (2) [162, 163], а катализаторами – комплексы $Au(I)$. В системах с $(Ph_3P)AuCl$ и с добавками $Phen$ выход продуктов достигал 87% с 5% гомодиина [162]. Использование арилазидных лигандов с добавками $Phen$ и $AgOTf$ и этинилбензiodоксонов в качестве соединений гипервалентного иода повышает выход продуктов кросс-сочетания до 90–98% [163].



Успешное применение этинильных соединений гипервалентного иода в реакции Кадио–Ходкевича авторы рассматривают как результат использования более сильных окислителей, чем $RC \equiv CI$, для окисления этинильных соединений $Au(I)$ соединениями (1) или (2) до диэтинильных комплексов $Au(III)$ с последующим образованием продуктов кросс-сочетания.

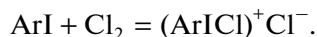


Сравнений этих данных с результатами применения комплекса $(Ph_3P)AuCl$ в стандартных условиях реакции Кадио–Ходкевича найти не уда-

лось, поэтому сложно оценить дополнительный эффект гипервалентного иода в указанной реакции. Отмечу, что хотя составы каталитических систем в работе [163] очень сложны, их высокая эффективность возможно привлечет внимание синтетиков к системам на основе комплексов Au(I) в реакции Кадио–Ходкевича. Есть основания считать, что соединения гипервалентного иода способны окислять и комплексы Pd(II) до Pd(IV). Различные маршруты изученных реакций с участием окислители типа (2) промоделированы методом DFT, включая и роли Phen и AgOTs [164]. В этой работе рассмотрены два варианта механизма реакции – редокс-механизм с образованием $\text{LAu}(\text{C}\equiv\text{CAr})(\text{C}\equiv\text{CPh})^+$ и механизм со стадией карбометаллирования этинильного π -комплекса Au(I) с соединением иода (2). Проанализированы и пути превращений окислителей типа (2) в ходе реакции, например, с образованием *o*-Tol[C(CF₃)₂O]–Ag(Phen). К сожалению, природа гипервалентных иодных реагентов как окислителей в рассмотренных работах не обсуждается, и только из обзора, посвященного реакциям указанных соединений с комплексами Pd(0, II) и их использованию в органическом синтезе [165], следует (см. также реакцию (LV)), что $\text{ArI}(\text{X}, \text{Y})$ являются четырехэлектронными окислителями. Разберем этот вопрос подробнее.

В ОВР часто применяют в качестве окислителя иода $\text{ArI}(\text{X}, \text{Y})$, где X, Y – арил, винил, алкинил, ОАс, хлорид и иодид, или $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$, которые являются сильными окислителями и сильными электрофилами, например, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$. Когда мы встречаемся с этими необычными окислителями, то стараемся понять их природу в рамках теории локализованных электронных пар, тем более что в основе подхода к определению СТО атома также лежит локализованная пара электронов в связи А–Х. Рассмотрим вопрос о СТО иода в этом и в подобных окислителях.

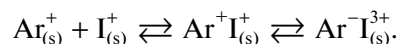
Известно, что самый простой метод получения соединений $\text{ArI}(\text{X}, \text{Y})$ заключается в окислении органических иодидов молекулярным хлором Cl_2 по реакции



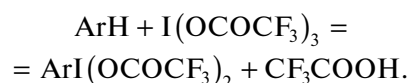
Оба хлорид-аниона замещаются на любые анионы. Гидролиз $(\text{ArICl})^+$ приводит к образованию оксида $\text{ArI}=\text{O}$. В ряде работ показано, что этот оксид в присутствии AcOH превращается в $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, т.е. ацетат-анионы замещают оба аниона Cl^- (!).

Предположение о переносе двух электронов с отрицательного атома иода на молекулу Cl_2 при окислении ArI вполне правдоподобно. При этом катион Ar^+ формально сохраняется в молекуле $(\text{ArICl})^+\text{Cl}^-$, в которой группа ArI^{2+} может содержать два сильных электрофила – группу Ar^+ и кати-

он иода I^+ . Реальное состояние частиц, входящих в группу ArI^{2+} в полярном растворителе, можно представить системой электронных мезомеров, включая и полную диссоциацию неустойчивого объединения двух положительных катионов в ArI^{2+} :

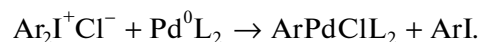


Все мезомеры являются 4-х электронными окислителями. В случае $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ в группе Ar_2I^+ могут также существовать два катиона $[\text{Ar}^+\text{Ar}^-\text{I}^+]^+$, т.е. два 2-х электронных окислителя. Если обе арильные группы имеют СТО –I, то СТО иода равна III ($[\text{Ar}^-\text{Ar}^-\text{I}^{3+}]^+$), и такой иод будет также 4-х электронным окислителем ($\text{I}^{3+} \rightarrow \text{I}$). Большая вероятность существования мезомера $\text{Ar}^-\text{I}_{(\text{s})}^{3+}$ с анионом Ar^- согласуется с обменной реакцией¹:



В работе под сноской 1 содержится хороший обзор реакций окисления органических соединений фенилиоддиацетатом и другими соединениями гипервалентного иода.

Приведу один пример, показывающий, что гипервалентные соединения иода являются 4-х электронными окислителями. Если в $(\text{ArICl})^+$ заменить один хлорид-анион анионом Ar^- , получим $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$, который присоединяется окислительно к Pd^0L_2 :



Катион Ar^+ присоединяется к Pd^0 , а анион Ar^- окисляется атомом иода в степени окисления +I с образованием Ar^+I^- . Если СТО иода в $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$ равна III, то сначала окисляется Pd^0L_2 с переносом арильного аниона на палладий(II), а затем и Ar^- с образованием ArI . Таким образом, гипервалентные соединения иода такого типа (и типа структур (1) и (2)) окисляют Cu(I) до Cu(III), Pd(0) до Pd(II), Pd(II) до Pd(IV) и Au(I) до Au(III). Отмечается также, что эти соединения имеют стандартный окислительный потенциал E^0 , соизмеримый с таковым солей ArN_2^+X^- .

В научной литературе обсуждается и предположение, что окислителем в соединениях гипервалентного иода является только атом иода, способный присоединять различные нуклеофилы². Рассмотрены (см. сноску 2) различные варианты механизмов с участием соединений иода в окис-

¹ Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. Учебное пособие. Томский ГПИ им. Ленинского комсомола, 1978 г.

² Stang P.J., Surber B.W., Chen Z.-C., Roberts K.A., Anderson A.G. Preparation and Mechanism of Formation of Alkynyl Tosylates and Mesylates via Tricoordinate Iodonium Species // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 228.

лительных каталитических процессах. Из обсуждений следует, что вопрос о СТО иода и Ag в этих соединениях еще далек от решения. Определение их структуры методом РСА не проясняет СТО органических заместителей у атома иода, но по предложению одного из рецензентов настоящего обзора приведем структурные характеристики ряда соединений иода: $\text{PhI}(\text{C}\equiv\text{CPh})^+\text{OSO}_2\text{Tol}$ ($\text{I}-\text{Ph} - 2.120(30) \text{ \AA}$, $\text{I}-\text{C}\equiv\text{CPh} - 1.969(30) \text{ \AA}$)², PhICl_2 (группа ICl_2 практически линейна, $\text{C}-\text{I} - 2.451 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{I} - 2.00 \text{ \AA}$)³, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ($\text{I}-\text{C} - 2.09 \text{ \AA}$, $\text{I}-\text{O}_1 - 2.136 \text{ \AA}$, $\text{I}-\text{O}_3 - 2.163 \text{ \AA}$, $\text{I}-\text{O}_2 - 3.049 \text{ \AA}$, $\text{I}-\text{O}_4 - 2.93 \text{ \AA}$)⁴.

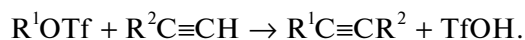
ГЛАВА 3. РЕАКЦИЯ СОНОГАШИРЫ И БЛИЗКИЕ ПРОЦЕССЫ

Реакции С–С-сочетания (XII) посвящено множество статей и обзоров. Каталитические системы Соногаширы – $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pd}(0)-\text{CuX}$ [123, 124, 166, 167] используются, как мы видели выше, и в реакциях ОД алкинов, и в реакции Кадио–Ходкевича. После обзоров Р. Чинчиллы (Chinchilla R.) и К. Наджеры (Najera C.) 2007 г. [168] и 2011 г. [169] и обзора Л. Барбоса (Barbosa L.) с соавт. [170] в небольшой главе весьма трудно отразить состояние дел в этой области каталитической химии – библиография к обзору [168] содержит 535 пунктов (916 ссылок)! Тем не менее, в контексте настоящего обзора полезно обсудить основные этапы дизайна каталитических систем для реакции Соногаширы, а также результаты исследований механизмов этой реакции, близкой к реакции Кадио–Ходкевича.

Интересно отметить, что еще в 1968–1969 гг. Шварцберг и Котляревский с соавт. применяли порошковую медь в качестве катализатора ацетиленовой конденсации (в дальнейшем “реакции Соногаширы” (см. работу под сноской 1)).

3.1. Полифункциональные каталитические системы на основе комплексов палладия и меди(I)

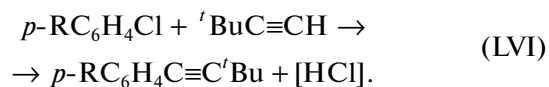
В реакции Соногаширы, называемой по имени одного из авторов (Sonogashira K.) [124], в качестве галоидорганических соединений R^1X используют галоид-арилы, алкенилы, алкилы, пиррилы (см. [149]) и другие соединения. В каталитической системе Соногаширы алкины эффективно реагируют даже с эфирами енольных соединений, например, с трифлатами R^1OTf [171]:



Реакция в присутствии $\text{L}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ДМФ протекает с выходами сопряженных енинов 71–90% при 60°C, а с добавками CuI и Et_2NH – при к. т.

Появились исследования и наночастиц палладия в качестве катализаторов реакции Соногаширы [172]. В одной из первых работ по изучению закономерностей этой реакции, выполненных И.П. Белецкой и сотр. [173], было показано, что добавки CuI к растворам PdL_4 ускоряют процесс кросс-сочетания примерно в 10 раз. В дальнейшем было также установлено, что в большинстве случаев добавление CuX к системам, содержащим палладий, ускоряет процесс конденсации и делает его более селективным.

Вместе с тем показано, что в зависимости от природы субстратов CuX может сильно ингибировать процесс, практически до полной остановки [174]. Так, в ацетонитрильном растворе $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в присутствии *o*-дифенилфосфиновых лигандов и основания Cs_2CO_3 при 70°C прекрасно протекает реакция (LVI) без CuI , а при $[\text{CuI}] = 1$ мол. % выход продукта за 1 ч составляет <10%:



Аналогично идет и реакция арилтозилатов с арил- и алкилацетиленами. Приведены примеры успешного проведения синтезов 19 препаратов.

Поскольку давно уже ясно, что основными активными катализаторами этой реакции являются комплексы PdL_n^0 , необходимые для окислительного присоединения R^1X ,



внимание исследователей было обращено на лигандное окружение комплексов $\text{Pd}(0)$ или $\text{Pd}(\text{II})$ в прекурсор L_2PdX_2 [168, 169]. Вместе с тем и комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ не остались без внимания. Так, например, дополнительная стабилизация CuI хелатными дифенилфосфинами приводит к повышению селективности реакции Соногаширы [175]. Использовали тризамещенные ферроцены, например, $[\text{}^t\text{BuC}_5\text{H}_2(\text{PPh}_2)_2]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4(\text{PPh}_2)](\text{L})$, строение которых было изучено. В системе $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (0.2–0.5 мол. %)– $\text{CuI}(\text{L})$ (0.1–0.4 мол. %) реакция 4-броманизола с PhC_2H протекает при 120°C с выходом продукта 96–99% и следами PhC_4Ph . Успешно реагируют электронно и стерически дезактивированные арилбромиды. Методом ^{31}P ЯМР установлено, что происходит обмен этими фосфиновыми лигандами между $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ с образованием палладиевых хелатных дифосфиновых σ -аллильных и смешанных $\text{Cu}-\text{Pd}$ -фосфиновых

³ Archer E.M., Van Schalkwyk T.G.D. The crystal structure of benzene iododichloride // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 88.

⁴ Alcock N.W., Countryman R.M., Esperas S., Sawyer J.F. Secondary Bonding. Part 5.1. The Crystal and Molecular Structures of Phenylidiodine(111) Diacetate and Bis(dichloroacetate) // JCS Dalton Trans., 1979. P. 854.

комплексов. Обнаружены торможение процесса конденсации в биметаллической системе полифосфиновыми медными комплексами, а также возможность кросс-сочетания иобензола с фенилацетиленом только в присутствии комплексов $\text{CuI}(\text{L}')$ с другими трифосфинзамещенными ферроценами. Даже комплекс CuX с трифенилфосфином (без палладия) медленно, но селективно катализирует реакцию алкинов с ArI и винилидами с образованием дизамещенных ацетиленов и алкенинов. Снижение отношения $[\text{L}]/[\text{Cu}]$ с 2 до 0.5 в атмосфере CO приводит к появлению $\text{PhCOC}\equiv\text{CPh}$ [176]. Быстрая реакция кросс-сочетания протекает также с участием только CuI (Na_2CO_3 , $\text{DME-H}_2\text{O}$) при использовании в реакции $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с $\text{RPh}^+\text{BF}_4^-$ [177].

Простая безлигандная система, состоящая из Na_2PdCl_4 , CuI в $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ с небольшими добавками солей фосфония $(i\text{Bu})_3\text{PH}^+\text{BF}_4^-$ и аммония $(i\text{Pr})_2\text{NH}_2^+\text{Br}^-$ при 80°C весьма эффективно катализирует реакцию арилбромидов с различными алкинами — при $[\text{Pd}] = 0.005$ мол. % величина TOF составляет $3200\text{--}10000\text{ ч}^{-1}$ [178].

Если говорить о механизме действия палладиевых комплексов в каталитической системе Соногаширы, пожалуй, один из первых механизмов

был предложен Кассаром [122] в 1975 г. Предполагалось, что интермедиат $\text{ArPd}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{XL}_2^-$, ведущий к продукту кросс-сочетания, возникает в результате реакции окислительного присоединения (ОП, ОА) ArX к комплексам $\text{Pd}(0)$ с последующим взаимодействием с анионом $\text{RC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$ (в отсутствие CuX). Продукт $\text{ArC}\equiv\text{CR}$ образуется в результате реакции восстановительного элиминирования (ВЭ, РЕ) из палладийорганического интермедиата. Простейшая схема действия биметаллической системы $\text{Pd}(0)\text{--CuX}$ рассмотрена в работе [174]. Предполагается, что растворимый этинильный комплекс $\text{Cu(I)RC}\equiv\text{CCuCl}^- \text{R}_3\text{NH}^+$ в случае CuCl в результате реакции *транс*-металлирования (ТМ) с участием ArPdXL_2 превращается в интермедиат $\text{ArPd}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{L}_2$, из которого и появляется продукт реакции (ВЭ). Таким образом, процесс Соногаширы включает нелинейный механизм с двумя каталитическими циклами, представленными на схеме 9, из которой ясно видны кинетические функции [70] двух катализаторов:

— кинетическая функция CuX — катализ реакции $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с ArPdXL_2 с образованием I_1 и HX ;

— кинетическая функция $\text{Pd}(0)$ — катализ реакции ArX с $\text{CuC}\equiv\text{CR}$ с образованием продукта реакции и CuX .

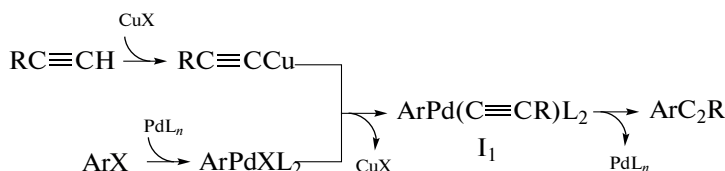
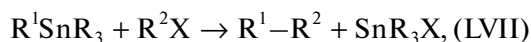


Схема 9. Кинетические функции компонентов каталитической системы $\text{Pd}(0)\text{--CuX}$.

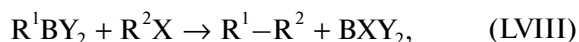
Из схемы 9 следует, что реакция Соногаширы может протекать и без CuX , поскольку интермедиат ArPdXL_2 в присутствии оснований способен давать интермедиат I_1 (см. далее).

Стадии процесса, приведенного на схеме 9, изучались весьма детально, тем более, что стадии ОП, ВЭ и ТМ встречаются во множестве реакций C--C - и C--X -сочетания (X — гетероатом N , S , O и др.) [169, 179], в реакциях Хека, Кадио—Ходкевича, Соногаширы, Стилле [181, 182], Сузуки—Мияуры [131, 183] Негиши [179] и в случае других процессов так же, как и стадии ВЭ и ТМ (Стилле, Сузуки, Негиши, Глязера—Залкинда), катализируемые комплексами PdL_n .

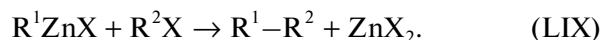
Реакции Стилле



Сузуки—Мияуры



Негиши



Кроме алкильных групп в качестве заместителей R^1 применяются аллильные, арильные, бензильные и винильные группы, а в качестве заместителей X и Y — анионы Cl , Br , I , OTf , OTs и OH (LVI). Отмечается, что в реагентах R^1MX_n используют также Mg , Cu , Al , In и Si [179]. Приведем ряд важных исследований, в которых детально изучали экспериментально и теоретически элементарные стадии, характерные для разных процессов. Окислительное присоединение R^2X (ОП), в основном к комплексам $\text{Pd}(0)$, изучали в работах [184–195]. В результате детального исследования ОП молекулы RX к PdL_2 установлено [185], что полученный Фиттоном (Fitton P.) [186] *транс*- PhPdXL_2 в ходе реакции ОП образуется не сразу — продуктом этой реакции является *цис*- PhPdXL_2 , который быстро изомеризуется в *транс*-продукт.

Реакция $C_6Cl_2F_3I$ с $Pd[PPh_3]$ изучалась в толуоле и в ТГФ. В толуоле при $60^\circ C$ образуется смесь *цис*- и *транс*-изомерных продуктов ОП, а в ТГФ при к. т. за 1 ч получается только *цис*-изомер, который затем превращается в *транс*-изомер. Кинетику изомеризации в ТГФ исследовали методом ^{19}F ЯМР. В результате получено кинетическое эмпирическое уравнение, включающее концентрации ТГФ, PPh_3 , $Pd(0)$ и концентрацию аддукта *транс*- $ArPd(I)L_2$, причем оба изомера являются автокатализаторами реакции ОП с одинаковыми эффектами ускорения. К сожалению, при выводе кинетического уравнения не был учтен материальный баланс по палладию и не использовано уравнение для закомплексованности Pd ($F = [Pd]_0/[цис\text{-}комплекс\ Pd]$). На основании проведенного исследования авторы пришли к выводу о наличии по меньшей мере 4-х маршрутов превращения *цис*-комплекса в *транс*-изомер. Один из маршрутов связан с участием растворителя ТГФ, а три маршрута — с участием комплексов $[Pd]-I$. Хотя эффективность изомеров практически одинакова, автокатализическим является только маршрут с участием продукта изомеризации — *транс*-изомера. Интересно, что получаемый из *транс*-комплекса этильный комплекс $(RC\equiv C)Pd(Ph)L_2$ (например, из $RC\equiv CSi$ в результате реакции ТМ) далее изомеризуется в *цис*-изомер, участвующий в стадии ВЭ (РЕ). Роль амина в стадиях ОП была исследовалась в работе [196].

Реакции ВЭ изучались в работах [197], а реакции ТМ — в работах [198, 199]. Роль аминов в стадиях реакции Соногаширы исследовали в [194, 200]. Критический теоретический анализ стадий с участием комплексов $Pd(0, II)$ и каталитических циклов реакций Хека, Стилле, Сузуки и Негиши содержится в статье [195], в которой обсуждаются и проблемы окислительного присоединения (ОП) в результате окислительного цикла $Pd(II)/Pd(IV)$.

В работе [195] предложен “мультисубстратный” метод исследования кинетики сложных реакций на примере реакции Соногаширы. Для определения констант скорости первого порядка ($ч^{-1}$) или величин частоты оборотов катализатора (ТОФ) проводили измерения для 21 арилбромидов в одном реакторе в каталитической системе $Na_2PdCl_4-CuI-(^iPr)_2NH-PR_3-HBF_4$ ($80^\circ C$) при применении различных PR_3 (17 лигандов). Для 21 ArX получены активационные параметры. Константы скорости были использованы для построения зависимостей lgk_i/k_0 от констант Гаммета и для других корреляций. Заметим, что изучение кинетики предложенным методом возможно только при допущении, сделанном в этом исследовании — в случае 21 субстрата ArX имеется одна лимитирующая стадия, и это стадия ОП ArX к PdL_n , а все последующие стадии, включающие образование $RC\equiv CSi$, ТМ и ВЭ, протекают настолько быстро,

что активный комплекс PdL_n в растворе является единственным палладийсодержащим соединением (интермедиатом каталитического цикла). Метод конкурирующих реакций с созданием искусственных узлов сопряжения маршрутов обычно применяется для выяснения деталей механизма в результате получения более сложных кинетических моделей (см. схему 3). Вызывает определенные сомнения наличие одной лимитирующей первой стадии в случае 21 субстрата ArX , отличающегося природой X (Cl, Br) и различными электроакцепторными и электронодонорными заместителями. Кроме того, PdL_n не может быть единственным палладийсодержащим комплексом — возможно ОП алкина к PdL_n , образование анионных комплексов $LPdX^-$ (см. раздел 3.2).

3.2. Каталитические системы на основе комплексов $Pd(0, II)$ $\left[\begin{smallmatrix} L \\ SEP \end{smallmatrix} \right]$ (copper-free catalysts)

За время исследований катализаторов реакции Соногаширы стали появляться каталитические системы, не содержащие $Cu(I)$ [201–205]. Изучали влияние лигандов, аминов, растворителей и условий на показатели процесса. Так, $Pd(OAc)_2$ с водорастворимым PR_3 (TPPTS) и Et_3N в водном CH_3CN успешно при к. т. проводит реакцию Каддио–Ходкевича алкенилиодидов с $RC\equiv CH$ [200] и другие реакции кросс-сочетания (21 реакция). Реакции алкенилиодидов и арилиодидов с ацетиленовыми спиртами активно катализируют системы PdL_4 ($L = PPh_3$) с пиперидином или с пирролидином и $Pd(OAc)_2$ с PPh_3 — при к. т. за 10–15 мин обеспечиваются выходы продуктов в интервале 90–95% [201]. В работе [203] исследовали действие 58 потенциальных фосфиновых, арсиновых и карбеновых (NHC) лигандов в системе $Pd_2(dba)_3-Et_3N-(^iBu)_3P-TGF$ при к. т. Величина ТОН составила 80–200 в зависимости от природы субстратов. Использование комплексов $Pd(OAc)_2$ со стерически затрудненными дифосфинами [204] позволяет вводить в реакцию Соногаширы ArX ($X = I, Br, Cl$) с Ph - и Me_3Si -замещенными терминальными алкинами при различных температурах и загрузках Pd от 0.001 до 1 мол. % при высокой конверсии арилиодидов и RC_2H . Величина ТОН в этом интервале $[Pd]$ при $80^\circ C$ меняется от 71000 до 100. Рекомендуют также применять ионные жидкости, например, $[BMIM][PF_6]$ с $PdCl_2L_2$, но с аминами $(^iPr)_2NH$ или $PiPy$ [205]. Такие системы облегчают процедуру отделения катализатора с его последующим 4-кратным рециклом. В этой же работе предложено использовать микропроточные реакторы для повышения эффективности процесса. В случае PhI и PhC_2H при $60^\circ C$ за 2 ч выход продукта в таком реакторе составляет ~95%.

Дальнейшие усовершенствования палладиевых каталитических систем были направлены на исключение аминов, лигандов и даже растворителей. В работе К. Наджеры и соавт. [206] применяли оксимный палладацикл, полученный из 4,4-дихлорбензофенона, гидроксилamina и PdCl_2 в NMP с 1 экв. Bu_4NOAc . При 110°C и при нагрузках Pd от 0.1 до 10^{-3} мол. % изучена реакция кросс-сочетания 16 ArX . При $[\text{Pd}] = 0.1$ мол. % выход *n*-хлорфенил(фенил)ацетилена составил $>99\%$ ($\text{TON} = 990$). При $[\text{Pd}] = 0.001$ мол. % выход продукта достигает 72% при $\text{TON} = 72000$. Оптимальные условия кросс-сочетания в присутствии амина, но без добавленных лигандов и без растворителя, были определены в [206]. Реакция протекает за 10–20 мин в системе $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PiPy}$ при 70°C . Система без аминов и лигандов [208]. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ или $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ДМФ исследована на примере синтезов 18 дизамещенных алкинов при к. т. в течение 3–6 ч с высокими выходами продуктов 75–93%. Добавленная соль Bu_4NOAc в работах [206–208] выполняет роль оснований (см. [208]).

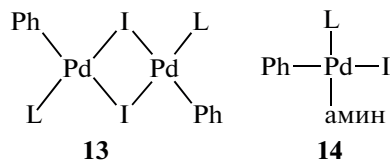
Дополнительные лиганды и дополнительные активаторы, например, стехиометрические количества Ag_2O или Bu_4NF , для широкого круга арилидов и $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ применяют в системах без аминов с PdL_4 [209]. Роль аниона фтора пока не ясна, а оксид серебра может выступать в роли основания и источника интермедиата $\text{RC}\equiv\text{CAg}$ (аналогично солям Cu(I)). Соли карбоновых кислот (HCOOH) и аминов предлагаются в [210] в качестве низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) (к. т.) для PdCl_2 , например, $[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{HCOO}^-]$ (IL-1) и $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2^+][\text{HCOO}^-]$ (IL-5). Эти ИЖ являются растворителями, основаниями и восстановителями PdCl_2 до комплексов Pd(0) . В таких системах получены высокие выходы (до 100%) в реакции гомо-сочетания ArI и в реакции бромтолуола с фенилацетиленом. ИЖ IL-1 была фосфорилирована с образованием IL-6, т.е. IL-ORPh₂. Такая ИЖ является и растворителем, и лигандом, стабилизирующим Pd(0) . Добавки KOAc к IL-1 и IL-5, а также Pr_3N к IL-6 приводят к выходу дизамещенных алкинов, достигающему 100% при 100°C . Система допускает 10 рециклов катализатора с незначительным снижением выходов.

Механизм реакции Соногаширы с участием комплексов палладия уже частично обсуждался в Разделе 3.1 [193, 194]. Остановимся на детальном исследовании А. Ютанд и соавт. [193], посвященном реакции PhI с ацетиленовым спиртом $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в растворах $\text{Pd}(\text{dba})_2$ и PPh_3 или AsPh_3 (L) с различными аминами. Авторы изучали кинетику замещения лигандов L аминами и

кинетику ОП PhI к комплексам PdL_y . Изложим основные результаты этого исследования.

1) Из сравнения показателей процесса с двумя лигандами и двумя аминами — пиперидином (PiPy) и морфолином (Morph) в одинаковых условиях (3 ч) следует, что в случае PiPy выход продукта для PPh_3 примерно в 2 раза выше, чем для AsPh_3 , а в случае морфолина выходы близки и составляют 56 и 50% соответственно. Переход от пиперидина к морфолину сопровождается снижением выхода с 94 до 56%. Показано также, что $\text{Pd}(\text{dba})_2$ с добавкой 2L является более эффективным прекурсором, чем PdL_4 , вследствие необходимой диссоциации комплекса PdL_4 и тормозящего действия избытка лиганда. Кроме того, из полученных результатов следует, что амин принимает участие в скоростьопределяющей стадии.

2) В предыдущих работах Аматоре и Ютанд, цитированных в статье [193], было уже продемонстрировано, что ОП PhI к PdL_4 приводит к появлению *транс*- $\text{PhPdI}(\text{PPh}_3)_2$, который реагирует с аминами, в то время как *транс*- $\text{PhPdI}(\text{AsPh}_3)_2$ в хлороформе легко превращается в димер $\text{Pd}_2(\mu_2\text{-I})\text{Ph}_2\text{L}_2$ (13), который так же, как и комплексы с PPh_3 , образует с аминами комплекс 14.



В случае $\text{L} = \text{AsPh}_3$ этот комплекс находится в равновесии с комплексом *транс* $\text{PhPdI}(\text{AsPh}_3)$ и с димером 13.

3) Методом ^1H ЯМР в хлороформе определены константы равновесия K_{eq} реакций замещения L аминами при 25°C .

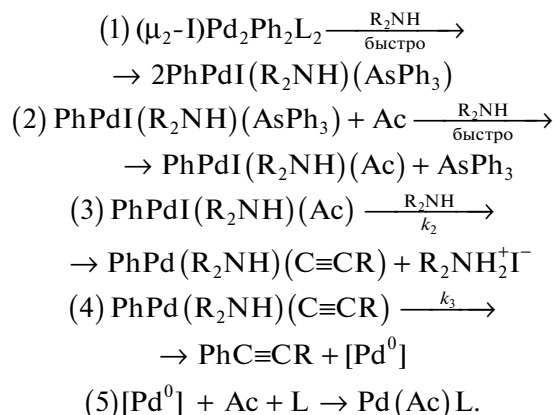
Амин	PPh_3	AsPh_3
PiPy	0.11	>11
Morph	0.014	4.3

Таким образом, в случае PiPy образуется в 100 раз более устойчивый продукт замещения аминами лиганда AsPh_3 , чем PPh_3 , а в случае морфолина — в ~300 раз. Заметим, что пиперидин ($\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_2\text{O})} = 11.12$) — более сильное основание, чем морфолин ($\text{p}K_{\text{a}(\text{H}_2\text{O})} = 8.33$).

4) Исследовали важный вопрос о роли аминов в реакции ОП PhI к комплексам Pd(0) . Эта проблема обсуждалась и в работе [196]. Кинетику ОП изучали с комплексом PdL_4 в ДМФ, содержащем Bu_4NBF_4 , при 20°C , измеряя убыль PdL_3 в ходе ре-

акции вольтамперометрическим методом с вращающимся золотым электродом по величине тока при потенциале окисления PdL_3 . Установлен главный факт — добавки аминов ускоряют реакцию ОП. После окончания опыта с PiPy по данным ^{31}P ЯМР в системе образуется комплекс $\text{PhPd}(\text{L})(\text{PiPy})$. Обнаруженные факты указывают на участие комплексов с лигандом и амином в реакции ОП. Таким образом, амин, замещая L в комплексе PdL_2 , приводит к менее активному комплексу в реакции ОП PhI к PdL_3 (тормозящий эффект амина в результате появления в растворе свободных лигандов), но, с другой стороны, ускоряет процесс ОП вследствие возникновения более активного интермедиата $\text{Pd}(0)\text{L}(\text{amine})$.

5) Важная роль аминов обнаружена и на стадии с участием алкинов. Если амин образует комплекс с PhPdIL_2 , то он может конкурировать с алкином (Ac) за координационное место у Pd(II) . В случае комплекса $\text{PhPdI}(\text{AsPh}_3)_2$ реакции с амином и с алкином происходят через димерный комплекс. При стехиометрическом соотношении реагентов (димер XIII : амин : алкин = 1 : 2 : 2) соревнование выигрывает PiPy , и формируется, в основном, комплекс **14** $\text{PhPdI}(\text{R}_2\text{NH})\text{L}$, более устойчивый, чем соответствующий π -комплекс $\text{PhPdI}(\text{Ac})\text{L}$. При увеличении концентрации PiPy вдвое начинается реакция кросс-сочетания с выходом продукта 50%. В результате сделанных наблюдений схему превращений димерных комплексов палладия можно представить последовательностью следующих реакций:



Поскольку исчезновение Ас (алкин) в стадии (2) и образование продукта (стадия (4)) следуют одному кинетическому закону, стадия ВЭ (4) идет быстрее стадий (2) и (3), которые, по мнению авторов работы [193], становятся кандидатами на роль скоростьопределяющей стадии (RDS) реакции Соногаширы в изученных системах.

Исследование кинетики реакций ОП и реакций превращения димерных комплексов с $L = AsPh_3$ (в стехиометрическом варианте) позволило авторам [193] сформулировать упрощенный двухмаршрутный механизм реакции Соногаширы в каталитической системе с аминами (Am). (схема 10). Последовательность превращений интермедиатов 1–2–4 соответствует маршруту А, а последовательность 1–3–5 – маршруту В.

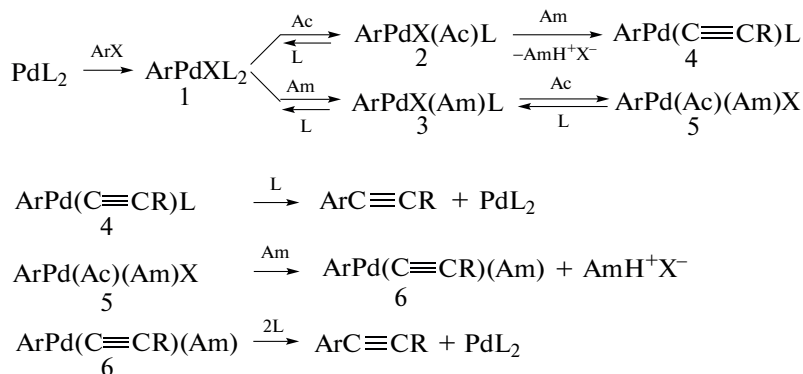


Схема 10. Двухмаршрутный механизм реакции Соногаширы в каталитической системе с аминами.

Таким образом, в случае $L = PPh_3$ замещение L амином в комплексе $PhPdXL_2$ не происходит вследствие малой концентрации димера, и поэтому реализуется маршрут А. Как уже было отмечено в пункте 5 выводов из работы [193], PdL_4 является менее активным прекурсором по сравнению с $Pd(dba)_2 + 2L$ — избыток L ингибирует и ОП PhI, и замещение L алкином на следующих стадиях. $PiPu$ активнее, чем морфолин, вследствие боль-

шей основности и в стадиях депротонирования алкинов в π -комплексе $\text{PhPdI}(\text{Ac})\text{L}$.

В случае $L = AsPh_3$ наблюдается быстрое и более эффективное, чем алкином, замещение L амином (PiPy) через димер **13**. Поэтому в такой системе реализуется маршрут В. Общий результат: i) амины вмешиваются в процесс ОП, ускоряя его вследствие образования более реакционно-способного комплекса $Pd(0)$; ii) амины замещают

один из *транс*-лигандов в комплексе **14**, причем замещение AsPh_3 идет легко по сравнению с PPh_3 .

В заключение анализа этого исследования можно заметить, к сожалению, что в работе не сопоставлены кинетика ОП PhI к комплексам $\text{Pd}(0)$ и кинетика превращения интермедиата PhPdXL_2 в продукт реакции с одним амином и с разными лигандами в одинаковых условиях. Поэтому затруднительно сделать вывод о лимитирующей стадии процесса Соногаширы в отсутствие Cu(I) (см. выше), хотя в случае многомаршрутных реакций, например, А и В, понятие лимитирующей стадии вообще лишено смысла. Наличие двух маршрутов в системах с аминами подтверждено также в работе [194] в результате детального кинетического исследования. Вместе с тем, обнаруженная многостадийность и многомаршрутность механизма реакции Соногаширы еще раз подтверждает наш вывод о некорректности применения “мультисубстратного” подхода [195], построенного на предположении о лимитирующей стадии ОП независимо от природы ArX , к изучению кинетики этой сложной реакции, да еще и в биметаллической каталитической системе.

Научная общественность обсуждает еще один механизм реакции Соногаширы с участием стадии карбопалладирования алкинов [211–213]. Предполагается, что карбопалладирование в результате *син*-присоединения $\text{Ar}[\text{Pd}]$ в π -комплексе $\text{ArPd}(\text{RC}\equiv\text{CH})\text{L}_2$ к алкину с образованием $\text{L}_2\text{PdC(R)=CH(Ar)}$ может быть ключевой стадией реакции кросс-сочетания. Депротонирование этого интермедиата или его изомеризация в *анти*-изомер с элиминированием HPdL_2 может привести к продукту реакции Соногаширы $\text{RC}\equiv\text{CHAr}$. Этот механизм был окончательно отвергнут в работе [212] – синтезированный интермедиат *Z*- $\text{L}_2\text{Pd}[\text{C(Ph)=CH(Ar)}]\text{X}$ не участвовал в стадии ВЭ с образованием

$\text{RC}\equiv\text{CHAr}$. В этой же работе в системе $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3\text{--AsPh}_3\text{--Et}_3\text{N}$ в хлорбензоле изучали кинетику взаимодействия 4- $\text{IC}_6\text{H}_2\text{F}_3$ (RI) с электронодонорными (ЭД, EDG) и электроноакцепторными (ЭА, EWG) арилалкинами. Для ЭД алкинов преимущественный маршрут – медленное образование катионного π -комплекса вследствие замещения аниона иода амином (отрицательный наклон прямой в зависимости Гаммета и увеличение скорости с повышением нуклеофильности амина. Для ЭА арилалкинов ключевая стадия – перенос H^+ от нейтрального π -комплекса на амин (депротонирование) с образованием анионного интермедиата. В этом случае важную роль играет основность амина, и наблюдается положительный наклон в корреляции Гаммета. Теоретический анализ механизма с карбопалладированием алкина в работе [213] подтвердил низкую вероятность такого маршрута – энергия активации стадии депротонирования Pd -алкенильных интермедиатов равна ~ 40 кКал/моль (анализировали реакцию $\text{PhPdI}(\text{PH}_3)_2$ с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ и пирролидином в качестве основания). Основное направление в теории механизмов реакции Соногаширы в настоящее время – механизм депротонирования с участием катионных и анионных интермедиатов (схема 11). В случае катион-

ных и анионных механизмов величина $\Delta G_{298\text{K}}^\circ$ активации всех стадий невелика: для стадий образования π -комплексов с лигандом PH_3 она составляет 23 ккал/моль. Общая $\Delta G_{298\text{K}}^\circ$ активации реакции Соногаширы для реакции $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с ArI ($\text{R} = \text{NMe}_2$) с катионным механизмом равна 23.7 ккал/моль, а с анионным механизмом – 25.6 ккал/моль.

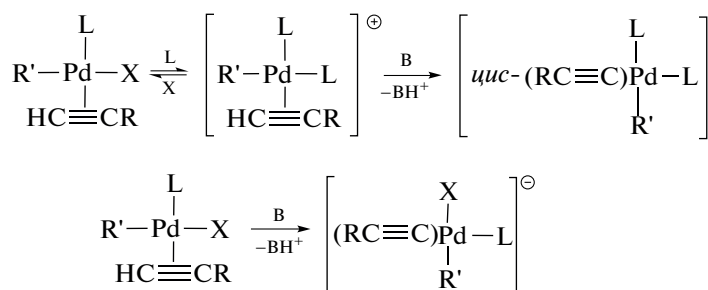


Схема 11. Механизм этапов депротонирования в каталитическом цикле реакции Соногаширы.

Большое внимание в последние годы привлекают гетерогенные катализаторы реакции Соногаширы на основе наночастиц (НЧ) и нанокластеров (НК) палладия [168–171].

Обсуждаются 3 варианта механизма катализа на этих частицах (схема 12). Вклады трех маршру-

тов зависят от природы НЧ, носителя, растворителя и реагентов ArX . В указанных выше обзорах приводится огромное количество вариантов нанесенных и иммобилизованных наночастиц (НЧ, NP) и нанокластеров (НК, NC). Обнаружено также, что добавки других металлов к $\text{Pd}(0)$ или ис-

пользование сплавов с другими металлами стабилизируют активные центры НЧ Pd [179]. В 2021 г. появился обзор А. Рейна (Reina A.) [180], посвященный катализу различных реакций, включая реакции кросс-сочетания только НЧ палладия и меди и сплавами этих металлов.

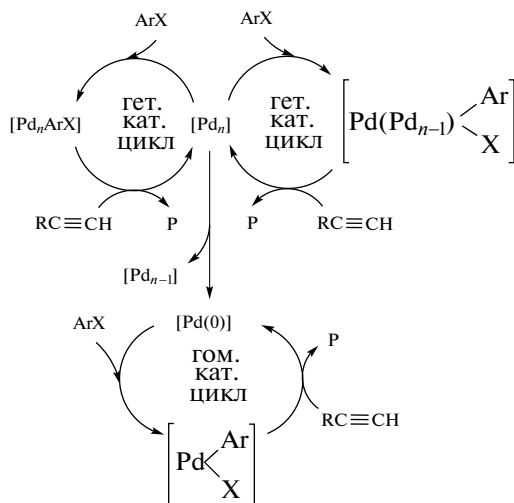


Схема 12. Три каталитических цикла механизма реакции Соногаширы на наночастицах Pd_n [170].

3.3. Каталитические системы реакции Соногаширы с другими металлами

В небольшом обзоре Пленнио (H. Plenio) [137], посвященном реакции Соногаширы, проведено сравнение соединений различных металлов в качестве катализаторов этой реакции (Cu, Au, Ag, Pd, Ru, Fe, In), а также бинарных (полифункциональных) каталитических систем (Pd–Cu, Pd–Au, Pd–Ag). Отмечается, что палладиевые катализаторы с Cu(I) и без соединений меди обладают наиболее высокой активностью.

Соединения золота в реакции Соногаширы. Среди исследуемых систем на основе других металлов наиболее активно изучаются катализаторы, содержащие соединения золота. Из раздела 1.1 следует, что в растворах комплексов Au(I) и на поверхности гетерогенных катализаторов (AuX/носитель, Au/носитель) эффективно осуществляется реакция ОД алкинов с кислородом и с более сильными окислителями.

Проблемы катализа реакции Соногаширы соединениями золота оказались более сложными и неоднозначными. В работах Корма и соавт. [136, 138] был описан катализ реакции R¹C₆H₄I с алкинами (ксилол, K₃PO₄ при 130°C) комплексами AuCl(PPh₃) и Au(I) с снованиями Шиффа и окислителями (селект-фтор, гипервалентные соединения иода).

Сравнение растворимых комплексов Au(I) и Pd(OAc)₂·L в одинаковых условиях показало их

близкую активность в синтезе дифенилацетиленов из PhI и PhC₂H. Гетерогенный катализатор Au/CeO₂ [139] был также использован для синтеза Ph₂C₂ в ДМФ при 150°C с Na₂CO₃ в качестве основания. Конверсия PhI за 24 ч была полной с выходами: Ph₂C₂ – 89%, Ph₂ – 11% и PhC₄Ph – 30% (из-за избытка PhC₂H). При изучении реакции в кислой среде не зафиксирован переход золота в раствор. Был сделан вывод, что Au/CeO₂ может служить катализатором реакции Соногаширы, но малоактивен. С коллоидным золотом (~5 нм) получены близкие к гетерогенному катализатору результаты.

Реакции синтеза диарилацетиленов исследовали также с AuI на CeO₂ в 11 растворителях с различными лигандами [140]. Лучшими компонентами каталитической системы для реакции иоданизола с фенилацетиленом оказались: растворитель – толуол (при 130°C), лиганд – dppf (1,1-бис(дифенилфосфин)ферроцен), соединение золота – AuI (1 или 2 мол. %), основание – K₂CO₃, высокие выходы наблюдаются и в растворах Au(III) с dppf, AuCl и даже с коллоидным золотом. Получено 23 дизамещенных ацетилена с выходами 35–99% (24 ч). В случае *o*-иоданилина и различных алкинов в тех же системах происходит кросс-сочетание с внутримолекулярной циклизацией до замещенных индолов с выходами 41–99%. Вместе с тем, основные выводы авторов этой работы: а) активность катализатора определяется способностью нанокристаллического CeO₂ стабилизировать небольшое количество золота в форме Au(I), хотя преимущественные формы золота – это Au(0) и Au(III); б) каталитические системы на основе золота вряд ли будут широко использоваться в реакции Соногаширы.

Гетерогенные катализаторы были изучены более детально в работе [214]. Соли золота наносили на SiO₂, Ce₂O₃, Nb₂O₅ и после восстановления исследовали в среде ДМФ с K₂CO₃ в условиях микроволнового облучения. Лучший результат получен для катализатора Au/SiO₂ – выход 87% за 1 ч. В работе, однако, сделан вывод, что гетерогенный катализатор активен, если он является источником растворимых активных частиц золота(!). Вопрос о растворимых активных НЧ золота изучался также в работе Ламберта (R.M. Lambert) и соавт. [215], в которой показано, что комплекс AuCl(PPh₃) в ДМФ при 145°C инертен в реакции PhI с PhC₂H в течение ~100 ч, а конверсия PhI около 13% достигается через 160 ч. В ходе реакции этот комплекс восстанавливается до НЧ золота, на которых рентгеновской фотоспектроскопией (XPS) фиксируется сигнал атома иода, адсорбированного на атоме золота. Поскольку механизм катализа реакции кросс-сочетания, принятый для комплексов палладия(0), требует изменения степени окисления Au(I) до Au(III), авторы усо-

мнились в таком механизме. Для перехода атома золота в раствор с поверхности нанокластеров он должен сначала окислиться до Au(I) и только после этого может участвовать в стадиях перехода Au(I) до Au(III), что по мнению авторов статьи [215] маловероятно. Поэтому они пришли к принципиальному выводу о наличии **гетерогенного катализа** в случае соединений золота на поверхности образующихся НЧ. Установлен также явно выраженный рост активности катализаторов и селективности процесса по мере увеличения размеров НЧ. Отмечается, что заметный переход атомов золота в раствор с поверхности НЧ имеет место, но возникающий раствор демонстрирует неизмеримо малую активность. Установлено, что, реакция кросс-сочетания прекращается, когда исчезают НЧ. Причем активность НЧ на порядок выше активности образующегося раствора. Результаты рассмотренной работы противоречат выводам из [214]. В последующих работах активно изучалась проблема выбора между гетерогенным и гомогенным характеристиками катализа соединениями золота.

Для ответа на вопрос, идет ли термическая активация и диссоциация PhI на поверхности Au(0), использовали методы температурно-программированной адсорбции–десорбции, ИК-спектроскопии отражения при адсорбции PhI на поверхности (111) НК Au [216]. Установлено образование адсорбированных Ph и Ph₂. Монослойное покрытие фенилиодидом наблюдается при 90 К и составляет 0.16 мол. долей от полислойной адсорбции. Ph₂ адсорбируется обратимо в конформации плоской молекулы, ориентированной параллельно плоскости Au(111). Обнаружены 3 десорбционных пика для слоев PhI_(адс) при 290–308, 211 и 185 К. Диссоциация PhI происходит в интервале 200–250 К с образованием атома I_(адс) и Ph₂ без накопления групп Au–Ph. По мнению авторов, [215] естественно ожидать, что в присутствии фенилацетилена поверхностная группа Au–Ph может взаимодействовать с алкином с появлением продукта кросс-сочетания. На этом этапе Ламберт и соавт. провели еще 2 исследования, подтверждающие их точку зрения о гетерогенной природе “золотого” катализа. В работе [217] изучали реакцию PhI с PhC₂H на поверхности монокристалла Au(111) в вакууме с содержанием золота в монокристалле 99.999%. Методом температурно-программированной реакции (TPR) совместно с методом сканирующей туннельной микроскопии (STM) установлено, что эти молекулы реагируют на гладкой поверхности Au(111) с образованием Ph₂, PhC₄Ph и Ph₂C₂. Найден температурный порог для реакции Соногаширы, определяемый условиями разрыва связи C–I на поверхности металла. Главный вывод – активные центры находятся на границе островков адсорбированных реагентов. Рассматривается образование на поверхности Au(111)

двух интермедиатов AuPh и AuI на двух активных центрах. Таким образом, в этом исследовании впервые доказано, что гетерогенный катализ есть присущее металлическому золоту свойство. Из работ [215, 217] следует, что активной формой катализаторов Au/SiO₂ и Au/CeO₂ являются НЧ Au(0) на поверхности носителя.

Для выяснения противоречий с результатами Корма и соавт. [138, 142, 144, 147, 149] и группой Ламберта [146] было проведено еще одно исследование с целью уточнения природы активных центров в гетерогенной каталитической реакции и повышения селективности процесса с помощью оксидов La и Ce в качестве носителей. Показано, что во всех изученных системах иммобилизованные НЧ Au(0) являются действительными катализаторами этой реакции, а иммобилизованные соединения PdL₂ не активны. В работе 2009 г. [218] на основании исследования системы Au/La₂O₃ различными физическими методами было сделано заключение, что на этом катализаторе при малом количестве золота присутствуют только ионные формы Au⁺ и Au³⁺ в виде моноатомных (молекулярных) частиц при полном отсутствии Au(0). В связи с этой работой Ламберт и соавт. [146] приготовили 3 образца А, В и С:

– А (0.5 мас. % Au на La₂O₃) демонстрирует ионные формы Au⁺ и Au³⁺ в Au/La₂O₃ соответствии с работой [218];

– В (10 мас. % Au на La₂O₃) содержит НЧ Au(0) размером 20 нм;

– С (10 мас. % Au на SiO₂) содержит те же НЧ Au(0) размером 20 нм.

Эти катализаторы изучали в реакции PhI с PhC₂H при 145°C в ДМФ в течение 160 ч. На образцах А, В и С получен ДФА в количествах около 0, 0.4 и 0.16 ммоль соответственно. Величина ТОН (моль ДФА на моль атомов Au на поверхности катализатора) равна <10, 275 и 158 соответственно. В газовой фазе обнаружены H₂ и I₂. Селективность по ДФА составляет 0, 0.82 и 38% соответственно. Предполагается, что спilloвер-эффект H₂ (H) с Au(0) на La₂O₃ или Ce₂O₃ ускоряет синтез ДФА и ДФДА.

Поскольку большинство исследований реакции Соногаширы с соединениями золота проводились в различных условиях (растворитель, лиганды, гомогенные и гетерогенные системы, разные количества золота на носителях и коллоидного золота, температура) возникает, естественно, вопросы о природе активных форм в “золотом” катализе и о механизме (или механизмах) этой реакции.

1) Является ли катализ соединениями золота гомогенным металлокомплексным или гетерогенным катализом наночастицами золота, образующимися при восстановлении комплексов LAuX в растворе или на поверхности?

2) Каков механизм активации RX комплексами или нанокластерами золота?

3) Являются ли вообще соединения золота $[Au(0), Au(I)]$ катализаторами этой реакции?

Уже первое знакомство с описанными выше работами вызывает у читателя ассоциацию с каталитически активными комплексами $Pd(0)$, которые в комплексах PdL_2 – PdL_4 имеют электронную конфигурацию d^{10} , такую же, как и $Au(I)$ в комплексах $LAuX$. Отсюда сразу следует идея использовать механизм реакции Соногаширы в растворах комплексов палладия для катализа комплексами $Au(I)$, т.е. рассматривать образование продуктов реакции как результат стадий ОП R^1X или $LAu(C\equiv CR^2)$ с появлением в обоих случаях ключевого интермедиата $R^1Au(C\equiv CR^2)XL$, превращающегося в продукт.

К анализу этой проблемы очень основательно подошли Эчаваррен (Echavarren A.M.) с соавт. [219]. Из статьи следует, что им не удалось найти ни одного указания на возможность ОП R^1X к комплексам $LAuX$, а для комплексов со связью $LAu-C$ известна медленная стадия ОП метилгалогенидов только к $MeAu(PR_3)$ с реакционной способностью, характерной для S_N2 -реакций ($MeI > EtI > iPrI$). Было исследовано взаимодействие $Au(C\equiv CC_6H_4Me)L$ с RC_6H_4I в течение 24 ч при $130^\circ C$, но продукт реакции не был получен даже с RC_6H_4I в качестве растворителя, хотя для соединений AuR^1R^2X давно известно, что они участвуют в стадии ВЭ в момент образования. Это свойство металлоорганических соединений $Au(III)$ также было подтверждено авторами. Добавление даже небольшого количества соединений $Pd(II)$ в систему, содержащую комплексы $LAuX$, приводит к образованию продуктов реакции Соногаширы. При концентрации $PdCl_2L_2$ равной 1.4 мол. % выход продуктов за 16 ч составил 100%. Такая система, естественно, есть классическая каталитическая система Соногаширы, в которой функции SuX выполняют комплексы $Au(I)$. Золото, использованное в этой работе, содержало 0.3% палладия или 3000 ppm. Поскольку полученные результаты принципиально отличались от данных групп Корма [136, 138] и Ли [139], авторы статьи [219] повторили синтез фенилтолилацетилена в условиях, близких к условиям в работах Корма, и показали, что в системе $AuI-dppe$ (1,2-бис(дифенилфосфино)этан) в толуоле при $130^\circ C$ в присутствии K_2CO_3 за 16 ч выход продуктов был <2%, т.е. комплекс $Au(I)$ с содержанием палладия 3.1 мкг/г (3.1 ppm) в AuI практически не активен. Категорические выводы авторов [219]:

1) наблюдаемые факты о катализе соединениями золота связаны с присутствием примесей палладия в использованных образцах золота;

2) нет механизмов, объясняющих каталитические свойства соединений $Au(I)$.

Сразу же за появлением этой статьи были опубликованы результаты исследования Корма и соавт. [220]. Были поставлены эксперименты, опровергающие выводы работы [219]. Отмечается, что НЧ золота на носителях — это не отдельные атомы золота или молекулярные комплексы $Au(I)$. Авторы изучили кинетику реакции фенилацетилена с PhI на катализаторе Au/CeO_2 (с содержанием Pd в исходном золоте 1.1 ppm) с добавками Pd и получили зависимость начальной скорости $r_0 = b + a [Pd]$ с коэффициентом корреляции 0.99. Величина $b = 5.8 \pm 0.4 \text{ ч}^{-1}$. Величина r_0 составляет ~90% от r_0 , полученной на катализаторе Au/CeO_2 с чистотой золота 99.9%. Величина r_0 для золота с чистотой 99.999% равна 7.8 ч^{-1} .

Эти результаты подтверждают работами Ламберта и сотр. [146, 215, 217]. Из теоретического анализа стадий механизма (DFT) следует [220], что реакция ОП PhI к комплексу $Au(I)$ является трудным процессом с $E_{акт} = 31.6 \text{ ккал/моль}$, а $\Delta H^0 = 11.1 \text{ ккал/моль}$. В случае НЧ Au_{38} (~1 нм) ОП PhI происходит на разных центрах с образованием адсорбированных Ph и I с $E_{акт} = 11.1 \text{ ккал/моль}$.

Между тем, в 2011 г. появилось краткое сообщение Эчаваррена и соавт. [221], которые резюмировали результаты предыдущих исследований, касающихся катализа соединениями золота реакции Соногаширы. Авторы признали, что НЧ и НК золота на поверхности носителей могут быть катализаторами этой реакции, но выступили категорически против возможности катализа гомогенными комплексами $Au(I)$, полагая по-прежнему, что наблюдаемый катализ есть следствие примесей палладия. После этой статьи появились работы Корма [147, 221, 222], и других авторов [223–225], в которых была получена дополнительная информация о реакционной способности НЧ золота в различных превращениях алкинов и RI .

Алкины, активированные электроноакцепторными группами, например, $EtO_2C\equiv CH$, превращаются на поверхности НЧ Au (2–10 нм) на TiO_2 [222] в результате реакции цикломеризации в изомеры бензола (1, 3, 4 и 1, 3, 5) при $120^\circ C$ в 1,2-дихлорбензоле за 30 мин с выходом 85% и $TOF = 30500 \text{ ч}^{-1}$. Скорость реакции описывается уравнением 1-го порядка по алкину и 1-го порядка по $[Au]_2$. Отмечается, что НК золота с размером <1 нм практически не активны в катализе тримеризации алкинов, поскольку они являются квазимолекулярными частицами с тенденцией стабилизировать катионы золота (Au^+). При обработке образца Au/TiO_2 метилиодидом остаются только малые кластеры (<0.75 нм) на поверхности TiO_2 , неактивные в реакции тримеризации $EtO_2C\equiv CH$.

Максимальная активность обнаружена для НЧ с размером ~ 3 нм. В присутствии O_2 на исследованном катализаторе происходит каталитическая реакция окислительного алкинирования аренов.

В работе Корма и соавт. [223] проведен теоретический анализ (DFT) процессов адсорбции PhX ($X = I, Br, Cl$) и стадий разрыва связи $Ph-X$ на поверхности кластеров золота. Установлено, что энтальпия адсорбции AgI увеличивается в ряду $Au(111) < Au_{38} < Au_{13} < Au_3$ (от -6.8 до -30.5 ккал/моль), а энергия активации разрыва связи $C-I$ проходит через минимум для НК Au_{13} (8.8 ккал/моль), где Au_{38} и Au_{13} — трехмерные НК, а Au_7 , Au_6 и Au_3 — плоские НК. Установлено, что электронные свойства НК определяют $E_{адс}$ и $E_{акт}$ реакции.

В это же время (2012–2014 гг.) появилась работа [224], в которой был предложен эффективный новый катализатор на основе кластера Au с тиолатными лигандами $Au_{25}(SR)_{18}$, нанесенными на SeO_2 , TiO_2 , MgO и SiO_2 . Реакция фенилацетилена с *o*-иоданизолом протекает с конверсией 96% и селективностью 88% (ДМФ, $160^\circ C$, Au/SeO_2 , K_2CO_3). Из результатов, полученных методом DFT, следует, что на открытых гранях кластера адсорбируются оба реагента в удобной для кросс-сочетания конфигурации. В результате образуются три новых интермедиата — $[Au]_{25}Ag_2$, $[Au]_{25}(C\equiv CPh)_2$ и $[Au]_{25}(C\equiv CPh)Ar$, готовых к восстановительному элиминированию (ВЭ) с преимущественным образованием $ArC\equiv CPh$.

Реакционную способность мооядерных катионных комплексов $[Au](PR_3)_n^+$ ($R = Me, Ph, n = 1, 2$) и кластеров Au_3L ($L = Ph_2P(CH_2)_nPPH_2, n = 3-6$) в реакциях с PhI в газовой фазе изучали [225] методами масс-спектрометрии, DFT и электрораспылительной ионизации (ESI) в комбинации с многостадийной масс-спектрометрией. В качестве исходных реагентов для ESI применяли $(PR_3)AuCl$ и большие кластеры золота, синтезированные в конденсированной фазе. Для быстрой фрагментации исследуемых частиц и продуктов использовали метод CID (диссоциация, активируемая столкновением частиц). Установлено, что катионы $(PR_3)_2Au^+$ не взаимодействуют с PhI , а катионы $(PR_3)Au^+$ взаимодействуют с образованием аддукта $(PR_3)Au(PhI)^+$ и двух продуктов AuI и $PHPR_3^+$. Продукт присоединения PhI получается и из Au_3L^+ . Превращения комплекса $(PR_3)Au(PhI)^+$ (с использованием метода CID) приводят к появлению $Au_3L^+ + PhI$ и $LAu_2I^+ + PhAu$. Таким образом, доказано, что PhI окисляет комплексы $Au(I)$ и малые кластеры золота. Результаты анализа DFT показали, что формирование продуктов реакции окислительного присоединения PhI к $(PR_3)Au^+$ ($(Me_3P)Au(Ph)I^+$, Me_3PPH^+ и AuI) — эк-

зотермические процессы, а образование продуктов ОП в случае $(Me_3P)_2Au^+$ — процесс эндотермический (5.9 ккал/моль) и протекает с энергией активации 19.1 ккал/моль. Эти результаты согласуются с данными Корма и др. [220]. В случае наиболее реакционноспособного кластера Au_3L^+ с $n = 6$ в лиганде $(PPh_3)_2(CH_2)_n(PPh_3)_2$ энтальпия образования комплекса с PhI равна -17.7 ккал/моль, а $E_{акт} = 1.48$ ккал/моль.

Аналогичное теоретическое исследование методом DFT [226] реакций кластеров Au_n и Au_n^+ с RI ($R = Et, Ph, Vinyl$) включало реакции координации RI и ОП RI к кластерам золота. Установлено, что катионные кластеры Au_n^+ сильнее координируют, например, PhI (с большей экзотермичностью по сравнению с нейтральными кластерами), но энергия активации разрыва реакции ОП у катионных комплексов выше. Экзотермичность брутто-процесса выше у нейтральных кластеров. Энтальпия связывания RI падает по мере увеличения n в катионных и нейтральных кластерах в ряду $3 > 4 > 14 > 20$, а величины $E_{акт}$ реакции ОП мало зависят от значения n для катионных и нейтральных кластеров за исключением реакций C_2H_5I с Au_3 и Au_3^+ . После описанных выше исследований в течение последних 8 лет появилось еще несколько работ, направленных на изучение закономерностей реакции кросс-сочетания на гранях нанокристаллов Au^0 , а также процессов активации ArX комплексами $Au(I)$.

В работе Г. Ли (Li G.) и соавт. [227] в продолжении [224] исследовали каталитическую активность нанопалочек (нанопрутиков) золота с гранями $Au(111)$ и $Au(100)$ в реакции PhC_2H с 4-иоданизолом до $PhC\equiv CC_6H_4OMe$, дифенилдиацетилена (ДФДА) и Ag_2 . Из работы следует, что короткие палочки (~ 33 нм) с большей долей граней $Au(111)$ значительно селективнее проводят реакцию кросс-сочетания (90% при конверсии 57%). Селективность кросс-сочетания в присутствии более длинных нанопалочек (42 и 50 нм) с большей долей граней $Au(100)$, так же как и бесформенных НЧ (от 2 до 20 нм), оказалась ниже 59%. В результате теоретического анализа тем же методом DFT механизма реакций образования трех продуктов на гранях $Au(111)$ и $Au(100)$ оказалось, что адсорбция PhI , его диссоциация, поверхностная диффузия реагентов и стадия образования продукта Ph_2 происходят более эффективно на грани $Au(111)$. Диссоциация PhI на грани $Au(100)$ осуществляется с участием трех поверхностных атомов золота с формированием Au_2I и $AuPh$, а на грани $Au(111)$ — с участием четырех атомов золота, приводящим к появлению Au_3I и $AuPh$. Энергия активации стадии диссоциации PhI на грани $Au(111)$ равна 16.1 ккал/моль, а на грани $Au(100)$ составляет

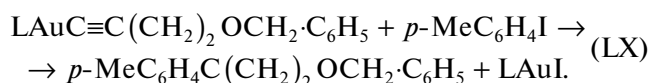
20.3 кКал/моль. $E_{\text{акт}}$ реакции кросс-сочетания на грани Au(100) на 8.3 кКал/моль выше, чем на грани Au(111).

Реакция PhC_2H с PhX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) как наиболее распространенная модель реакции Соногаширы изучалась в условиях ультравысокого вакуума и при нормальном давлении на поверхности грани Au(111) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS) [228]. Установлено, что PhCl и PhI участвуют в реакции образования ДФА, а PhBr не реагирует с PhC_2H в этих условиях. При нормальном давлении в случае PhBr обнаружено отравление поверхности грани Au(111) частицами углерода. Исследование адсорбции PhC_2H и PhX методом рентгеновской адсорбционной спектроскопии показало, что адсорбция недиссоциированных молекул происходит при -195°C , а диссоциация PhCl и PhI — в интервале от -80 до -15°C . Диссоциация PhBr наблюдается при -123°C с образованием Ph_2 и Br_2 .

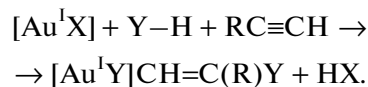
При изучении реакции арилирования ароматических соединений ($\text{ArX} + \text{ArH}$) [229] в растворах комплексов Au(I) была решена задача ускорения стадии ОП ArX к Au(I) с образованием интермедиатов Au(III). Использование фосфиназотных лигандов $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PR}_2)\text{NR}_2(\text{L}^1)$ и $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PAD}_2)\text{NR}_2(\text{L}^2)$ (Ad — адамантил) позволяет проводить реакцию ОП в интервале от -80°C до к. т. даже с катионными комплексами Au(I). В случае лиганда L^2 комплекс L^2AuCl присоединяет PhI в присутствии AgX с образованием комплекса $\text{Au}^{\text{III}}(\text{Ph})\text{I}^+$ за время менее 1 мин при к. т. с выходом 99%! Легко присоединяются и молекулы $p\text{-ArX}$ с $\text{X} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{NO}_2, \text{F}$ и др. Метод DFT в варианте B97D/SDM с учетом влияния растворителя (дихлорэтан) и наличия катионов и анионов (ионных пар) применяли для анализа реакции ОП PhI к комплексу $\text{L}^2\text{Au}^+[\text{SbF}_6]^-$. Величина барьера $\Delta G^\ddagger$ для стадии ОП равна 11.2 кКал/моль, а $\Delta G^\circ = -8.9$ кКал/моль. Таким образом, утверждение, высказанное в работах [219, 221] о невозможности реакции ОП ArX к комплексам Au(I), ошибочно. В статье рассмотрены также интересные детали процесса арилирования 1,3,5-метоксибензола фенилиодидом с использованием синтезированных комплексов L_2AuCl и AgSbF_6 .

Биметаллические системы Pd—Au, Pd—Ag, Pd—Ni, Co—Cu и другие варианты. Исследование биметаллических систем в реакции Соногаширы показало, что добавки комплексов Au(I) к $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ вместо CuI образуют весьма активную каталитическую систему [230]. Так, например, комплексы $\text{AuCl}(\text{THT})$, $\text{AuC}_6\text{F}_5(\text{THT})$ и $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ в ТГФ позволяют при к. т. или в условиях рефлюкса в течение 14 ч получить 100% выход диарилацетилена с ArX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). При этом установлено, что катализа-

тор с CuI в тех же условиях в 12–20 раз активнее систем с комплексами золота. В то же время в условиях двухфазной системы с комплексом $\text{PdCl}_2(\text{tppts})$ в $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$ каталитические системы с комплексами Au по активности близки к системам с CuI и даже более активны в случае комплекса $\text{AuCl}(\text{tppts})$ в реакции алкинов с PhI . Такие же полифункциональные каталитические системы с Au—Pd изучены в [231, 232]. Подтверждены некоторые результаты работ [230, 219]. Установлено [231], что в системе $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{—AuCl}(\text{PPh}_3)_2$ конверсия алкина достигает 96% с выходом продукта 54%, а не 1%, как в [230]. В реакциях PhBr с различными алкинами и в различных растворителях выход продуктов при 70°C варьируется от 33 до 96% в зависимости от времени протекания процесса (3–12 ч). Повышение концентрации комплексов Pd(II) и Au(I) с 1 до 2% в растворе ДМФ— Et_3N при $60\text{—}80^\circ\text{C}$ снижает время реакции до 0.5 ч и увеличивает выход продуктов до 80–98%. Проведено также кросс-сочетание (LX) с этинильным комплексом Au(I) и $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в ДМФ при 70°C за 1 ч с выходом 79%:



Аналогичное исследование катализа различными комплексами $[\text{Au}]\text{—R}$ с ArI в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ выполнено в работе Хашми (Hashmi A.S.K.) и соавт. [233] в растворе ацетонитрила. Получено 17 различных продуктов, включая и продукт реакции Соногаширы $\text{R} = (\text{C}\equiv\text{CPh})$ с PhI . Авторы отмечают, что *транс*-металлирование в реакции $[\text{Au}]\text{—R}$ с ArPdXL_2 не требует менее вероятных переходов интермедиатов с Au(I) в интермедиаты с Au(III). В этой работе предложен интересный вариант использования системы $\text{AuX—Pd}^{\text{II}}$ для синтеза арилалкенильных продуктов: интермедиат $[\text{Au}]\text{—R}$ образуется из алкина и нуклеофила Y—H :



Алкенильный интермедиат в результате реакции ТМ с ArPdXL_2 приводит к появлению продукта реакции Хека $\text{ArCH}=\text{C}(\text{R})\text{Y}$. Этот продукт можно рассматривать и как результат присоединения молекулы Y—H к продукту реакции Соногаширы.

Интересный вариант реакции кросс-сочетания предложен в работе [232]. Авторы применяли вместо R^1X соли арилдиазония ArN_2BF_4 в реакции с фенилацетиленом в системе $\text{AuCl—PdCl}_2\text{—}2,6\text{-лутидин}$ в ТГФ при к. т. Продукт реакции получен с выходом 54%. Выход продукта гомо-сочетания алкина — 8%. С лигандом 2,6-дитретбутил-4-метилпиридин исследованы различные соли

арилдiazония в 15 синтезах с выходами продуктов 50–80%.

Система Pd–Au оказалась очень активной и в форме наночастиц. Сплавы Pd–Au или Pd–Au–Ag в виде нанопроволочек прекрасно катализируют активацию RX. История использования в катализе реакций, включающих активацию связей R–X сплавами палладия и золота, изложена в большой работе китайских исследователей [234]. Авторы изучили факторы, влияющие на разрыв связи R–X на этих HЧ, систематически меняя координационные числа пары Pd–Pd, заселенность *d*-орбиталей Pd, структуры окружения палладиевого активного центра атомами золота, а также каталитические свойства различных HЧ сплава Pd–Au в реакции гидродегалогенирования RX. Среди нанокластеров палладия на поверхности золота найдены три типа центров, активных в реакциях с различными X:

- 1) 5–7 близких атомов Pd (X = Cl);
- 2) 3–4 смежных атомов Pd (X = Br);
- 3) изолированные атомы Pd (X = I).

Обнаружено также, что добавки других металлов и сплавов других металлов к катализатору Pd/носитель стабилизируют активные центры Pd(0) [234]. Так, например, в случае катализатора Pd/C проявляют себя добавки Au(0) в виде сплава Pd–Au [235]. Сплавы Pd–Cu описаны в обзоре [236], а сплавы Pd–Ag использовали в реакции, близкой к реакции Соногаширы, с участием терминальных алкинов и арильных солей иодония [237]. Известно и применение тройных сплавов Pd–Au–Ag [238] в реакции Соногаширы.

Использование серебряных катализаторов описано в обзоре П. Паля (P. Pale) [239]. В работе П. Ли (P.H. Li) и Л. Ванга (L. Wang) [240] установлено, что AgI в присутствия PPh₃ и K₂CO₃ в ДМФ катализирует реакцию кросс-сочетания различных ArX с различными алкинами (Ph, Tol, PhF, гексин) с высокими выходами (85–99%), но при высокой температуре 100°C. Активными оказались и другие соли серебра в присутствии фосфинов. В качестве интермедиатов при использовании соединений серебра установлено образование AgC≡CR [241]. В случае серебра наиболее активными оказались бинарные системы AgX–Pd^{II} [239], которые катализируют также реакции Хека, Стилле и Сузуки [242]. В этих системах роль AgX аналогична роли CuX в классической системе Соногаширы – это образование LAgC≡CR с последующим *транс*-металлированием и появлением интермедиата R¹Pd(C≡CR)L₂ [241]. Важна, однако, и дополнительная функция солей серебра (нитратов, перхлоратов, ацетатов и трифлатов) в процессах сочетания с возникновением C–C-связи – это способность отрывать галогенид-анион от комплексов PdX₂L₂ или от R¹PdXL₂ и переводить

эти соединения в более реакционноспособные катионные комплексы [239]. В обзоре Паля [239] описано много примеров реакций присоединения сильных нуклеофилов к алкинам, катализируемых комплексами Ag(I), в которых нуклеофил присоединяется к LAgC≡CR. В процессах Соногаширы используют и HЧ, и НК Ag(0) [242–245].

Возможностью активации RX на НК Ag(0) заинтересовались еще в 1999 г. В работе [243] изучали реакции CH₃I с CH₂I₂ при их поверхностной адсорбции на Ag(111). Методами ТПР и масс-спектропии установлены следующие варианты стадий:

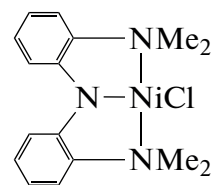
- 110 К: CH₃I и CH₂I₂ адсорбируются на поверхности серебра;
- <200 К: CH₃I_{адс} + CH₂I_{2адс} → CH_{3адс} + CH_{2адс} + 3I_{адс};
- ~225 К: CH_{3адс} + CH_{2адс} → CH₃CH_{2адс} (внедрение CH_{2адс} по связи CH₃–Ag);
- 2CH₃CH_{2адс} + CH_{3адс} → CH₃CH₂CH_{3г} (кросс-сочетание);
- 2CH₃CH_{2адс} → CH₃(CH₂)₂CH_{3г} (гомо-сочетание).

Адсорбированный атом иода превращается в I_{2г} при 230 К. При применении CD₂I₂ получают соответствующие дейтеропродукты, а в случае адсорбции одного CH₂I₂ возникает этилен, который десорбируется при 260 К. В работе [244] рассмотрен механизм образования НК и процесса увеличения размеров частиц Ag(0). Синтезированные НК с размером 6–9 и 11.5 нм использованы для катализа реакции ArI с R¹C≡CH. В системе, содержащей НК серебра, CuI, PPh₃, K₂CO₃ в NMP при 80°C для разных AuI, AuBr и алкинов получен выход продуктов в интервале 74–94%. Наилучшие результаты зафиксированы на НК размером 6 нм. НК Ag(0) были охарактеризованы различными физическими методами (рентгеновская диффракция (XRD), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR TEM), полевая сканирующая электронная микроскопия (FE SEM) и др.). Установлено, что компоненты катализатора не изменяются в ходе реакции, меняется только размер и форма НК. Образование AgI не обнаружено. Сравнение НК Ag(0) и Pd(0) близких размеров в реакции *p*-толилодида с PhC≡CH [244] показало, что активность катализатора (ммоль продукта на грамм катализатора(!) в час) несколько выше для серебра – конверсия 50% достигается за 54 мин в случае Ag(0) и за 64 мин в случае Pd(0). Авторы полагают, что НК серебра являются идеальным кандидатом на замещение палладия в каталитической реакции Соногаширы.

Адсорбцию PhC≡CH и PhCl на поверхности монокристаллов Ag(100) изучали в работе [244]

методами сканирующей туннельной микроскопии (STM (ТЕМ)), температурно-программированной реакции (TPR), XRD и DFT. Адсорбированные молекулы имеют плоскую конфигурацию, для которой экспериментальные и расчетные значения $E_{\text{адс}}$ близки. Величины $E_{\text{адс}}$ свидетельствуют об определяющей роли дисперсионных сил в акте адсорбции. В результате проведенного исследования было также показано, что на поверхности НК Ag(100) осуществляется реакция Соногаширы с обычно малореакционноспособным PhCl. Реакция происходит на границах соприкосновения островков адсорбированных реагентов, в ходе нее образуются Ph₂ и ДФА, а также ДФДА. Максимальные выходы продуктов по данным TPR наблюдаются в интервале температур 184–188 К и располагаются в ряду: Ph₂ ≈ ДФА > ДФДА. Установлено, что активность катализатора зависит от размера островков адсорбированных реагентов — чем меньше островок, тем более активны НК Ag. По мнению авторов, для практически интересных серебряных катализаторов надо ингибировать рост островков реагентов на поверхности серебра. Судя по результатам предыдущей работы [243] фактором, определяющим размер островков, является размер НК — большая активность характерна для более мелких НК серебра.

Интересные результаты в области катализа реакции кросс-сочетания получены и с каталитическими системами, содержащими и другие переходные и непереходные металлы. Еще в 1986 г. Н.А. Бумагин и соавт. [246] показали, что NiCl₂ катализирует реакцию PhC≡CCu с RX с образованием PhC≡CR и CuX в присутствии 1 мол. % PhPdI(PPh₃)₂ и Bu₄NI в гексаметаполе (RX — 4-нитрофенилиодид). Более детальное изучение каталитических свойств комплексов Ni(II) в реакции Соногаширы Ni(II) было проведено в работе И.П. Белецкой и соавт. [247]. Изучали влияние растворителя и лигандного окружения Ni(II) и в результате остановились на системе Ni(PPh₃)₂Cl₂—CuI (10 мол. %)—K₂CO₃ в растворителе диоксан—H₂O (3 : 1). В условиях рефлюкса за 2 ч для различных PhC≡CH и ArI выход изолированных продуктов составил 86–100%. Интересная система на основе пинцерных комплексов Ni(II) и CuI (диоксан, Cs₂CO₃, 100°C) была предложена для реакций алкилбромидов и алкилхлоридов с алкинами [248]. В случае хлоридов в систему добавляли Bu₄NI и процесс проводили при 140°C в течение 16 ч. Выход продуктов в реакциях 14-ти алкилгалогенидов с различными алкинами составил 57–89%. Строение пинцерного комплекса представлено структурой 15:



15

Синтез НК Ni(0)—Pd(0) с размером частиц 1.5–4.2 нм был проведен в [249] из Pd(OAc)₂ и Ni(OAc)₂ в триоктилфосфине. Раствор загружали в олеиламин и нагревали до 205–235°C в течение 0.5 ч. Синтезированные НК имеют структуру ядро—оболочка, причем в ядре находится преимущественно никель, а в оболочке — палладий. Выход продуктов из различных ArBr и фенилацетилена в присутствии НК Ni(0)—Pd(0) и CuI в диизопропиламин при 80°C составил 90–95%. При одинаковом содержании Pd активность НК Ni—Pd примерно в 3 раза выше, чем НК Pd.

Пустотелые сферические НЧ Co (~50 нм) в присутствии CuI и PPh₃ (K₂CO₃, *N*-метил-2-пирролидон (NMP)) также оказались хорошими катализаторами реакции Соногаширы для ArBr и ArI [250]. Выход продуктов за 20 ч при 120°C был равен 82–90%. Предполагается образование интермедиатов R¹CoL₄X и R¹CoL_n(C≡CR²). НЧ Co(0) в качестве катализатора, по мнению авторов, обладают рядом преимуществ по сравнению с палладиевыми катализаторами — они намного дешевле, более просто синтезируются и могут применяться многократно.

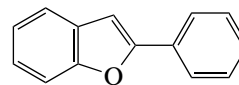
Гетерогенный катализ реакции Соногаширы на НК Rh(0), нанесенных на различные носители, изучали в работе Ламберта и соавт. [251]. Катализаторы Rh(0)/γ-Al₂O₃ использовали в реакции PhI с PhC≡CH. Число оборотов катализатора для частиц размером ~2 нм в присутствии основания тетрабутилацетата аммония оказалось равным 562 при селективности по ДФА 57%. В случае частиц размером 8 нм величина TON в присутствии того же основания составила 2745 при селективности 76% и выходе ДФА 41%. В отсутствие основания величина TON и селективность процесса не зависят от размера НК. Из результатов исследования методом ТЕМ следует, что НК родия существуют преимущественно в форме кубооктаэдров, демонстрируя грани Rh(100) и Rh(111). Повторное использование родиевого катализатора с НЧ показало значительно лучшие результаты для больших НК. Потери родия в этих экспериментах составили 0.1 ppm. Повышение активности катализатора при увеличении размера НК по данным этой статьи противоречит результатам изучения НК других металлов, например, НК серебра в работе [245].

Соединения Fe и In. Несмотря на увлечение переходными (Ni, Pd, Pt, Rh) и постпереходными (Cu, Ag, Au) металлами в гомогенном катализе, огромное число публикаций посвящено и катализу комплексами Fe(III) [252–254]. Обзор [253] содержит 1551 цитирование литературы. Много работ посвящено и катализу реакции Соногаширы разнообразными соединениями Fe(III). В работе Больма (Bolm K.) и соавт. [255] описано изучение реакции различных арилгалогенидов и алкинов в растворах солей и комплексов железа. Выбор комплексов железа базировался на исследованиях авторов реакций ArX с различными нуклеофилами, т.е. реакций нуклеофильного замещения – образования связей C–N [256], C–O [257] и C–S [258], катализируемых комплексами $FeCl_3$. Изучали влияние оснований, анионов и лигандов DMED, TMED, Phen и др., а также условий процесса на выход продуктов и время реакции [259]. Оптимальные условия: $FeCl_3$, DMED, Cs_2CO_3 , растворитель – PhMe, температура – $135^\circ C$, время – 72 ч. В этих условиях синтезировано 19 продуктов реакции Соногаширы, 10 из которых получены с высокими выходами, достигаящими 100%. Предполагается, что Льюисова кислотность солей Fe(III) играет основную роль в активации реагентов. Аналогичный дешевый, но не очень активный катализатор был предложен и для синтеза енинов из $R^1CH=CHI$ и $R^2CH\equiv CH$ [260].

При составе каталитической системы 15 мол. % $FeCl_3$, 30 мол. % Phen и Cs_2CO_3 в толуоле при $110^\circ C$ проведен синтез 11 енинов с выходами 67–98% за 36–60 ч. Исследовали также diaзотные лиганды (дипиридил (dipy), замещенные фенантролины и дихинолин) в типичных условиях реакции Соногаширы с различными основаниями и комплексами железа (хлорид, асас, акрилат) [260]. Наилучшие результаты были с $Fe(асас)_3$, dipy, Cs_2CO_3 за 42 ч при $135^\circ C$ в толуоле. Получены продукты 22 синтезов с выходами 80–96% по изолированным продуктам.

Кросс-сочетание ArI с $RC_6H_4C\equiv CC(Me)_2OH$ с одновременным отщеплением ацетона и образованием $RC_6H_4C\equiv CAr$ легко происходит в водном растворе $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, катионного 2,2-дипиридила ($Br^-Me_3N^+-dipy-N^+Me_3Br^-$) и КОН в присутствии O_2 и порошка цинка [261]. Выход продукта при $140^\circ C$ и при использовании $FeCl_3$ с содержанием железа 99.99% равен 99% за 48 ч. Катионный лиганд позволяет растворять дипиридилные комплексы Fe(III) в воде, что дает возможность использовать очень удобный протокол (H_2O , воздух). Без такого лиганда кросс-сочетания не наблюдается. Протокол обеспечивает также отсутствие реакции гомо-сочетания алкинов. Порошок $Zn(0)$ увеличивает вероятность образования комплексов железа со степенью окисления 0, I и

II. Кросс-сочетание $PhC\equiv CH$ с *o*-иодфенолом легко происходит в растворах $FeCl_3$ с Phen в ксилоле (N_2 , $120–145^\circ C$, 36 ч) [262]. Продукт кросс-сочетания в этих условиях практически количественно превращается в фенилбензофуран XVI 16 с выходом 82%. Синтезированы 7 различных арилбензофуранов с выходами 50–82%. Отметим, что в [263] на палладиевом катализаторе Pd/C с *o*-иоданилином был получен арилбензопиррол.



16

В работе [264] показано, что 4-иодтолуол реагирует с фенилацетиленом в системе $Fe(асас)_3$ –ДМФ, Cs_2CO_3 при $140^\circ C$ с выходом продукта кросс-сочетания 93% за 36 ч. В растворителе NMP выход составил 95% за 20 ч. При использовании микроволнового реактора скорость реакций увеличивается значительно – выход 94% достигается за 2.5 ч. Различные алкины с арильными и алкильными заместителями в реакциях с различными ArX превращаются в продукты с выходами 79–96%. Для такого же безлигандного протокола реакции Соногаширы предложена система, содержащая FeX_3 и CuI [265]. Так, 4-иоданизол не реагирует с фенилацетиленом в растворах $FeCl_3$ и $Fe(асас)_3$ в ДМФ в присутствии K_2CO_3 . Добавки CuI (10%) в раствор $Fe(асас)_3$ в ДМСО при $140^\circ C$ за 24 ч приводят практически к количественному выходу по ArX . Такие же результаты получены и с $FeCl_3$. При этом применение только CuI приводит к выходу 42%. Наличие в системе $FeCl_3$ подавляет гомо-сочетание и ArX , и $PhC\equiv CH$. Количественные выходы продуктов в ряду растворителей достигаются только в ДМСО. Было проведено 20 синтезов с различными ArI и $PhC\equiv CH$ в системе $Fe(асас)_3$ (20 мол. %)–CuI (20 мол. %), содержащей K_3PO_4 в ДМСО, при $140^\circ C$ в аргоне в основном с очень высокими выходами. Хорошо проходит и синтез арилбензофурана [262].

Интересно отметить, что в случае комплексов Fe(III) так же, как и при катализе комплексами палладия [219], возник вопрос о роли примесей в проявлении каталитической активности [266–269]. Бухвальд (Buchwald S.) и Больм (Bolm C.) [266] обратили внимание на то, что источник (фирма), выпускающий $FeCl_3$, и примеси в железе играют важную роль в каталитическом кросс-сочетании ArI различными ароматическими нуклеофилами. Так, предполагается, что примесь CuX в $FeCl_3$ в реакции арилирования пиразола (толуол, ДМДА, K_3PO_4 , $135^\circ C$, 24 ч) повышает активность железного катализатора: при использовании $FeCl_3$ с содержанием атомов железа >99.99%

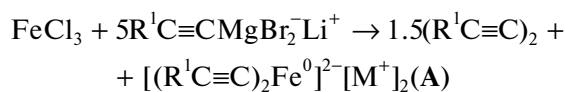
получаются более низкие выходы продуктов, чем при содержании железа >98%. Выход продукта без FeCl₃, но в присутствии Cu₂O (3 ppm) составляет 77%, а в присутствии FeCl₃ с чистотой 99.99% и Cu₂O (5 ppm) – 78%. Аналогичные результаты получены при арилировании амидов, фенола и фенилмеркаптана.

В работе [267] тот же Больм и соавт. применяли соединения меди с концентрациями на уровне ppm для реакции кросс-сочетания PhI с нуклеофилами, т.е. использовали “гомеопатический катализатор” (или гомеопатические количества катализатора). Это определение для таких катализаторов было впервые введено в обзоре Белецкой и Чепракова [189]. В системе CuO–ДМДА в толуоле при 135°C и времени реакции 24 ч достаточными концентрациями CuO оказались 0.001–0.1 мол. % (0.001 мол. % соответствует 3 ppm Cu в системе с ArI). Аналогичная ситуация с примесями наблюдалась и в случае арилирования арилбромидом фенилборной кислоты (реакция Сузуки–Мияуры) [268]. Синтезированные комплексы Fe(Py)₄Cl₂, Fe(Py)₃Cl₂ и FeCl₃(Py)₃ оказались неактивными в этом синтезе. Предполагается, что в тех случаях, когда FeCl₃ катализирует данную реакцию, проявляется действие примеси палладия в железе. Известно, что соединения палладия катализируют реакцию Сузуки–Мияуры при концентрациях палладия на уровне ppb, т.е. 10^{–3} ppm.

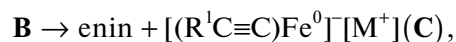
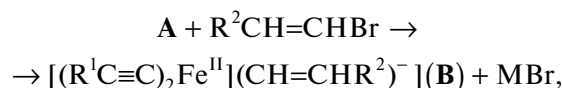
Противоположный вывод о роли примесей в катализе реакции Соногаширы сделан в работе [269]. Авторы изучили реакцию PhI с PhC≡CH в растворах комплексов FeCl₃ (с чистотой >95%) с RPh₃ и дифосфинами, которая проходила вполне успешно – выход за 48 ч составил 98% при 135°C и содержании FeCl₃ 0.15 мол. % и лигандов 0.3 мол. %, т.е. при очень низкой загрузке катализатора. Исследования влияния чистоты коммерческого FeCl₃ показали, что переход от FeCl₃ (Fe > 95%, “S.D. Fine Chem.”) к Fe > 99.99% (“Aldrich”) приводит к повышению выхода ДФА с 96 до 99%. Проведено 18 синтезов для различных реагентов с выходами от высоких до очень высоких. Эти результаты, по мнению авторов, свидетельствуют, что реальным катализатором реакции является FeCl₃, а не примеси CuI, как это предполагалось в статьях Больма [266, 267]

Механизм катализа комплексами Fe(III) в реакции Соногаширы практически не изучался, но очень много полезных результатов было получено при исследовании реакций кросс-сочетания ArX с соединениями RMgX, в частности, с RC≡CMgBr [270–273]. Полученные результаты позволяют выдвигать гипотезы и о механизмах реакции Соногаширы, катализируемой соединениями Fe(III). Накамура (Nakamura M.) и соавт. изучали синтез ениновых соединений по реакции R¹C≡CMgBr с

XCH = CHR (X = Br) в растворах FeCl₃–LiBr в ТГФ в интервале 0–50°C [268]. Выходы продуктов достигают 99% за 24 ч. Этинильные соединения Mg легко получаются по реакции MeMgBr с алкинами. Интересно, что каталитическая система Больма [255] не катализирует эту реакцию. Добавки LiBr повышают выход енинов с 12 до 85%. В реакции C₆H₁₃C≡CMgBr с BrCH = CHPh с добавками тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА, TMEDA) к FeCl₃ выход продукта составляет 60%. Синтезировано 14 различных продуктов. По мнению авторов сильная стабилизация связи Fe–C при наличии этинильных групп, установленная в работе [271], позволяет стабилизировать ферратные комплексы железа и остановить (замедлить) реакцию гомо-сочетания алкинильных субстратов. В этом же исследовании описано образование стабильных ферратных комплексов Li₄[Fe(C≡CSiMe₃)₆]. Работа [271] и собственные эксперименты позволили авторам [270] предложить первый механизм реакции C–C-сочетания с участием комплексов железа:



(M – Li⁺ или другой катион),



Таким образом, каталитический цикл в этой схеме определяется комплексом Fe⁰ (A). В работе найден очень показательный эффект ускорения реакции добавками LiBr. Отмечается также, что частичная потеря селективности в отношении геометрии исходных E-, Z-алкенилбромидов указывает на вовлечение процесса переноса электронов на стадии восстановительного элиминирования. Предложен также удобный и простой протокол синтеза енинов.

Весьма существенные данные о механизме кросс-сочетания R¹X с R²MgX получены в работе [272], в которой описан синтез нестабилизированных лигандами железоорганических комплексов и изучена их реакционная способность в реакции кросс-сочетания. Авторы сообщают, что достигнут частичный консенсус о формальных СТО железа. Сообщается о переходах комплексов в Fe(II)/Fe(0), Fe(0)/Fe(II) или Fe(I)/Fe(III). Разные точки зрения связаны с отсутствием серьезных исследований структуры и реакционной способности железоорганических производных, лишенных стабилизирующих лигандов. Интересно, что в одинаковых условиях в присутствии FeCl₃–LiBr MeMgBr

не реагирует с 4-ClC₆H₄COOMe, но EtMgBr взаимодействует с этим галогенидом, образуя продукты кросс-сочетания с выходами >95%. Это различие объясняется тем, что EtMgBr способен к β-Н-элиминированию с выделением этилена из фрагмента [FeC₂H₅(Br)]. В результате в ходе реакции образуются этилен, этан и комплекс Fe(–II) – Fe(MgBr)₂. В реакциях алкилгалогенидов формируются также комплексы [Fe(C₂H₄)₄][Li(TMEDA)]₂ и [Fe(cod)₂][Li(DME)]₂. Кроме того, авторы показали, что в реакциях MeMgBr и PhMgBr с FeCl₂ синтезируются ферраты Fe(II) [Me₄Fe²⁺–Li(OEt)₂]²⁺(MeLi) и Fe(0) [Ph₄Fe⁴⁺–Li(OEt)₂]⁴⁺. Ферратный комплекс Fe(II) катализирует кросс-сочетание MeMgBr с различными арилбромидами и арилтрифлатами.

В работе Фюрстнера (Furstner A.) и соавт. [272] приведено много структур комплексов железа с СТО –II, 0, +I, +II и предложенных механизмов реакции кросс-сочетания. В результате авторы сформулировали 3 варианта маршрутов образования Ar–R из ArX и RMgX (схема 13):

– маршрут, в котором восстановительное элиминирование из L₂Fe(Ar)(R) происходит одностадийно;

– маршрут, в котором ВЭ идет с переносом электрона и образованием Ar₂Fe^{III}(R)L и ArR + ArFe^IL₂;

– маршрут, в котором участвуют комплексы Fe⁰ и Fe^{–II}(MgBr)₂, а также комплексы ArFe⁰L₂(MgX) и ArFe⁰(R)(MgX)₂.

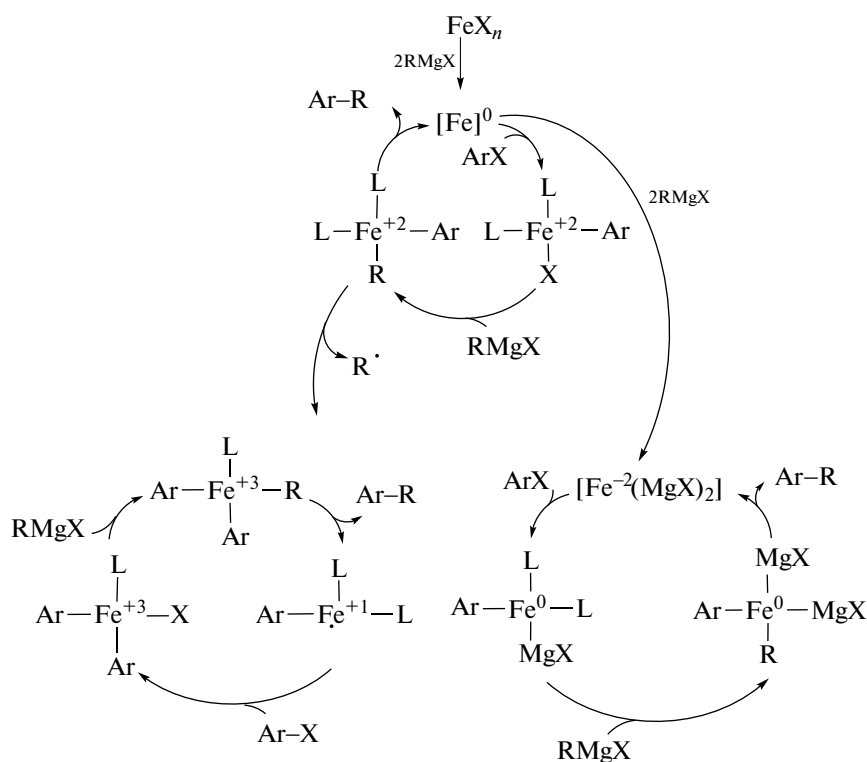


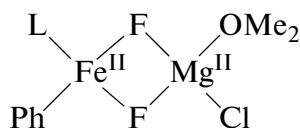
Схема 13. Вероятные маршруты синтеза Ar–R [272].

Интересные продукты и интермедиаты получены с комплексами $CrFeX$ и Cr^*FeX – $Cr-Fe(CN_2Ph)_L_2$ и $Cr^*Fe(C_3H_5)(C_2H_4)$, также обсуждены механизмы соответствующих стадий реакции кросс-сочетания.

Экспериментальное и теоретическое исследование влияния N-гетероциклических насыщенных и ненасыщенных карбеновых лигандов (NHC) и фторидных ионов при использовании фторидных солей Fe, Co и Ni на реакцию кросс-сочетания опубликовано в большой статье М. Накамуры [273]. Эти системы оказались прекрасными катализаторами реакции кросс-сочетания $Ar^I Mg-$

Br с Ar^2Cl с получением несимметричных бис-ариллов (без комплексов палладия и фосфиновых лигандов!). Роль фторид-ионов заключается в образовании устойчивых металлотов $[Ar^I Fe^{II} F_2] Mg-Br$ – ключевых интермедиатов в предполагаемых каталитических циклах. В стадиях механизма важную роль играет сильная координация F^- с $Fe(II)$, которая тормозит восстановление железа и промотирует формирование ферратов в высоких СТО. Предложен механизм изученной реакции с участием $M^0 L_n / M^{II}$ и $Ar^I Fe^{II} / Ar^I Ar^2 Fe^{IV}$. Рассмотрены также механизмы на основе расчетов (DFT)

с участием биметаллических интермедиатов **17** с фторидными мостиками:



17

Комплекс **17** с насыщенным ННС-лигандом диметилимидазолином реагирует с PhCl. В общем случае получают три продукта: Ar¹–Ar², Ar¹–Ar¹ и Ar²–Ar². Выбором условий и комбинаций лигандов удается свести процесс гомо-сочетания до 5%. В качестве ННС-лигандов использовали метиленовые и изопропильные производные имидазола и имидазолина. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты (DFT) подтвердили, что образование фторидных ферратов с Fe(II) определяет высокую селективность по отношению к реакции кросс-сочетания. В работе синтезиро-

вано множество продуктов кросс-сочетания и проведена оптимизация условий 5 синтезов.

Высокие активность катализатора и селективность процесса в случае применения комплексов Fe(II) достигнуты с арилхлоридами, в случае Co(II) – с гетероароматическими арилами, а в случае Ni(II) – в реакциях арилбромидов со стерически затрудненными субстратами. Рассмотренная выше работа [273] 2009 г. является отличным обзором литературы (137 цитирований).

Если вернуться к механизмам реакции Соногаширы, катализируемой комплексами FeCl₃, становится очевидным, что результаты описанных выше исследований реакций кросс-сочетания с участием RMgX позволяют предложить основные ее стадии с участием комплексов Fe(II), Fe(I) и Fe(0) при замене RC≡CMgX на RC≡CH в присутствии оснований. Вариант механизма трехмаршрутной реакции Соногаширы представлен на схеме 14 (число маршрутов определяется разностью числа стадий и числа линейно независимых интермедиатов).

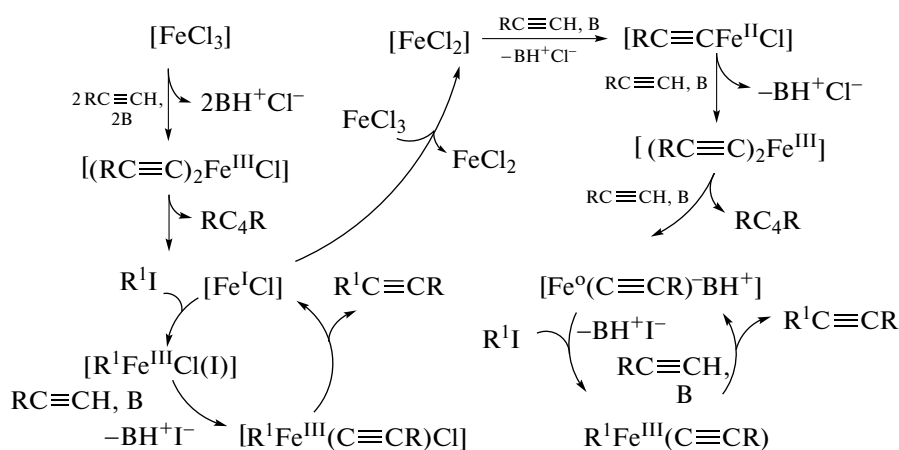


Схема 14. Предполагаемый трехмаршрутный механизм реакции Соногаширы в растворах комплексов Fe(II), Fe(I) и Fe(0).

В заключение раздела, связанного с соединениями железа, отметим работу, посвященную гетерогенному “железному” катализатору – парамагнитному магнетиту Fe₃O₄ [274]. Магнитные свойства НЧ Fe₃O₄ давно привлекают исследователей возможностью легкого выделения катализатора из реакционной среды, включая и катализатор на носителе (см. обзор в [274]). Авторы использовали НЧ (<30 нм), полученные из образцов железа с содержанием Fe от 18 до 99.99% (разные источники), в этиленгликоле с K₂CO₃ при 125°C.

Наличие примесей Pd, Ni, Cu и Cr установлено методом эмиссионной спектрометрии (ICP-анализ). Например, в образцах НЧ, полученных в реакциях с FeCl₂ и FeCl₃, с содержанием Fe 99% в обоих образцах НЧ (“Merck”) количество примесей

составляло (ppb): Pd – 850, Cu – 3, Ni – 65, Co – 563. Исследовали также наличие примесей в этиленгликоле и K₂CO₃. Выход продукта в реакции иодтолуола с фенилацетиленом был равен 75–88%. Интересно, что добавки солей Pd и Cu в количестве 200–1000 ppb при отсутствии Fe₃O₄ приводят к выходам продукта около 40 и 10% соответственно, а присутствие в растворе 5 мол. % НЧ Fe₃O₄ повышает выход до 88%.

В результате многочисленных экспериментов установлено, что лучшим из растворителей (ДМФ, толуол, этиленгликоль, NMP) является этиленгликоль (ЭГ). Используемый протокол позволил синтезировать 19 продуктов кросс-сочетания различных ArI, ArBr и гетероароматических ArX с различными арил- и алкинилалкинами. Прове-

монстрировано удобство полного извлечения катализатора с помощью внешних магнитов и показана 5-кратная воспроизводимость результатов с выходами 89–92%.

Гетерогенные катализаторы реакции кросс-сочетания 8, 9 и 10 групп Периодической системы элементов уже обсуждались в этом обзоре (Co, Fe, Pd, Rh). Отметим еще Ru/Al₂O₃ [275]. Стабилизированные додециламином НЧ Ru на Al₂O₃ катализируют реакции Хека и Сузуки [276]. Отмечается, что коллоидные НЧ с размерами 2–3 нм удовлетворительно согласуются по структуре и свойствам с НЧ, извлекаемыми из каталитических систем для синтеза Хека в условиях гомогенного катализа комплексами [RuCl₂(*n*-кумол)₂] в присутствии НЧ NaOAc. Исследование НЧ Ru на разных носителях [275] показало, что при содержании рутения на носителе в количестве 2.2–8.5 мас. % НЧ равномерно распределяются на поверхности носителя с диаметром частиц носителя 2.3–10 нм. Наиболее активными носителями в реакции 4-AcC₆H₄I с PhC₂H (5 мол. % Ru/носитель и 10 мол. % CuCl₂ в растворе Et₃N и CH₃CN) при 90°C за 12 ч оказались активированные угли и Al₂O₃. Выход продукта реакции кросс-сочетания составил 90%. В отсутствие CuCl₂ этот показатель был равен 70%. По данным авторов, описанная выше каталитическая система – первый пример применения гетерогенного рутениевого катализатора в реакции Соногаширы. Оптимальный катализатор без CuCl₂ был проверен в синтезе 14 продуктов с разными арилиодидами и алкинами и показал высокие результаты – выход продуктов составил 66–98%. В двух циклах использования его каталитическая активность оставалась постоянной.

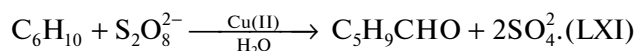
В заключении Раздела 3.3 отметим удивительный факт катализа реакции кросс-сочетания Соногаширы хлоридом непереходного металла In (InCl₃) [277], который оказался весьма эффективным катализатором. Так, сухой InCl₃ в сухом бензоле при 80°C (рефлюкс) осуществляет синтез продукта из RC₆H₄I и PhC₂H с выходом 80% за 3.5 ч, а не за 20 и 48 ч! Еще 9 ArX (Cl, Br, I) за 3.5–4 ч превращаются с выходами 75–83%. Свойства InCl₃ как кислоты Льюиса известны, поэтому образование интермедиата In(C≡CR)_{*n*}Cl_{3–*n*} вполне вероятно, как и вообще синтез индийорганических соединений в отсутствие оснований. Известные соединения индия в СТО II и I весьма неустойчивы, а степени окисления интермедиатов в этом синтезе пока не ясны. Дальнейшая судьба комплексов InCl₃ не ясна, тем более в связи со слабой окислительной способностью In(III), и то только в щелочной среде. Вопрос о присутствии примесей переходных металлов в In(III) в работе не обсуждался.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ АЛКИНОВ, КАДИО–ХОДКЕВИЧА И СОНОГАШИРЫ И В БЛИЗКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В заключении рассмотрим с небольшими комментариями интермедиаты со связями М–С и другие промежуточные комплексы, встречающиеся в рассмотренных в обзоре реакциях, а также и в близких по механизму реакциях алкинов (реакции окисления, окислительного галогенирования и карбонилирования, димеризации и олигомеризации алкинов и реакции присоединения к алкинам молекул НХ). Для этого обобщения использованы статьи, процитированные в обзоре и в монографиях [3, 7, 8, 70, 167, 278–295].

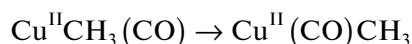
4.1. Соединения Cu(I, II и III)

Во введении к этому разделу отметим фундаментальные работы Д. Мейерштейна (Meyerstein D.) с сотр., которые развивались в течение последних 40 лет [278–289]. Они посвящены исследованию нестабильных и очень реакционноспособных соединений RCu^I, RCu^{II} и RCu^{III}, формирующихся из различных свободных радикалов R[•] и солей меди. Изучены кинетика образования радикалов в условиях радиолиза различных сред *in situ*, кинетика и механизм превращений радикалов. В работах [278–281, 283] исследованы реакции образования и превращений соединений RCu^{II} и RCu^{III}, включая радикалы, полученные из спиртов [•]R¹R²(OH), с формированием Cu^{II}CH₃⁺, Cu^{III}CH₂Ph²⁺ и LCu^{III}CR¹R²(OH)²⁺. Реакция β-элиминирования Cu^{III}–H из последнего интермедиата приводит R¹R²C=O, а β-элиминирования Cu^{III}–OH – к олефинам [282]. Показано, что соединение Cu^{III}C₆H₁₀(OH)²⁺ (из 2-гидроксициклогексильного радикала) превращается с изомеризацией в циклопентильный альдегид C₅H₉CHO [286]. Таким образом, в присутствии сильного окислителя может быть реализована каталитическая реакция



Из радикала [•]CH₂CH(NH₂)COOH и Cu(I) можно получить CH₂=CHCOOH при β-элиминировании Cu^{II}–NH₂ или CH₃CHO при β-элиминировании Cu^{II}–COOH. Исследовано влияние различных лигандов на механизм и кинетику превращения соединений RCu^{II} и RCu^{III} [279, 280, 286, 288, 289]. В результате детального изучения кинетики реакций превращения σ-металлоорганических соединений меди (II) показано [285, 288], что соединения RCu(II) участвуют в реакциях гомолиза, гетеролиза (H₂O), β-элиминирования

ния $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2$), внедрения по связи $\text{R}-\text{Cu}^{\text{II}}$



и изомеризации. В работе [289] детально изучали механизм образования C_2H_6 из $\text{M}^{\text{II}}\text{CH}_3^+$, где $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$. Показано, что судьба RM^{n+1} зависит от природы L и состава среды. Систематическое исследование взаимодействия комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с алкильными радикалами с использованием стационарного и импульсного фемтосекундного фотолиза и ЭПР, а также квантово-химических методов было предпринято в работе Зубановой [296].

Если обратиться к алкинам, учитывая особую стабильность связи $\text{Cu}-\text{C}\equiv$, наблюдается образование разнообразных σ -металлоорганических интермедиатов меди в различных реакциях (схемы 15, 16, 17). Интермедиаты $\text{CuCH}=\text{CHX}$ (схема 15) принимают участие в реакциях окислительно-

го галоидирования алкинов (стадии 4–7, 11, 12), присоединения (стадии 8–10). Интермедиат $\text{CuC}\equiv\text{CH}$ ($\text{CuC}\equiv\text{CR}$) участвует также в реакциях окислительного галоидирования (стадии 17–20, 22), ОД (21), димеризации (20) и олигомеризации (22). Интермедиаты R^1CuX_2 , $\text{R}^1\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{X}$ – участники процесса Соногаширы.

На схеме 16 представлены интермедиаты, образующиеся с участием $\text{Cu}(\text{II})$, а возможно, также из π -комплексов $\text{Cu}(\text{II})$. Интермедиат R^1CuX превращается в R^1X (5) и в продукт реакции Соногаширы (6, 7), а соединение $\text{RC}\equiv\text{CCu}^{\text{II}}\text{X}$ (2) – в продукты реакций окислительного галогенирования (8) и окислительной дегидроконденсации (9). Винильный интермедиат $\text{XCuCH}=\text{CHX}$ (3) участвует в реакции окислительного галогенирования (10). Интермедиат $\text{CuCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ (4) окислительно галогенируется (11, 12, 13) с образованием 2-хлорвинилацетилена.

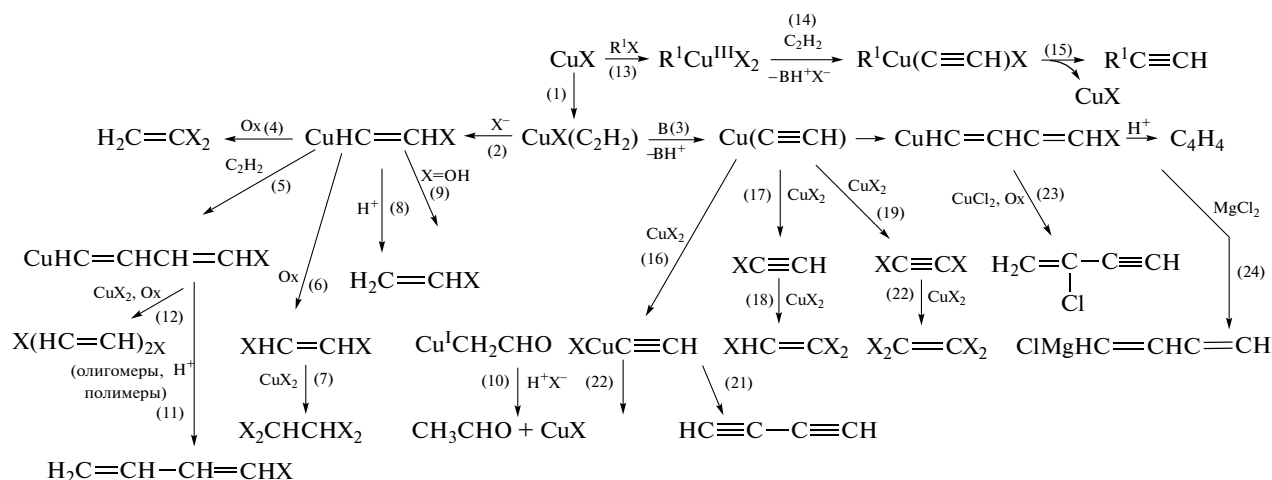


Схема 15. Интермедиаты, образующиеся участием CuCl .

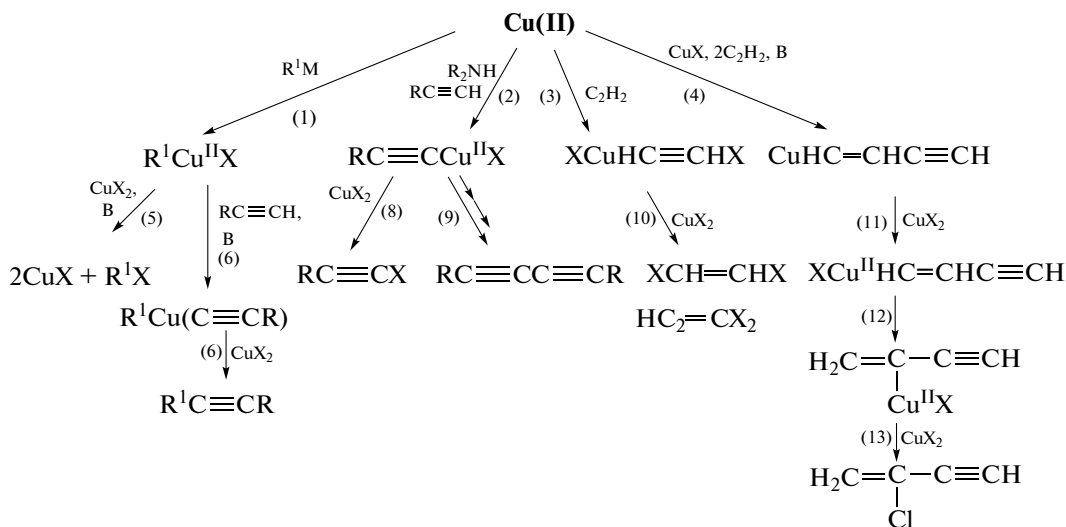


Схема 16. Интермедиаты, образующиеся с участием $\text{Cu}(\text{II})$.

окислительных реакциях. Комплексы LAuX реагируют с O_2 с образованием L(X)OOAu(X)L [299]. Гидридные комплексы LAuH с лигандом $\text{L} = \text{Ar}_2\text{NHC}$ также легко взаимодействует с O_2 (при давлении 4–9 бар и температурах 40–60°C), превращаясь в LAuOON . Реакция идет с кинетическим уравнением второго порядка, а величина КИЭ для $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ равна 2.4. Отмечу, что весь том 47(3) Account of Chemical Research в 2014 г. посвящен реакциям с участием золота.

На схеме 18 представлены интермедиаты, образующиеся из LAuX_3 , и продукты их превращений в процессах С–С-сочетания (стадии 1, 2, 4, 3, 5), а также интермедиаты, формирующиеся из LAuX (6, 5) и продукты их превращений в реакциях Соногаширы (9–11), реакции кросс-сочетания R^1X и RZH с образованием связи С–Z (9, 12, 13), реакции ОД (1, 3, 5) и окислительного кросс-сочетания алкинов с винильными соединениями (1, 2, 9). Использование комплексов золота встречается во многих реакциях сочетания.

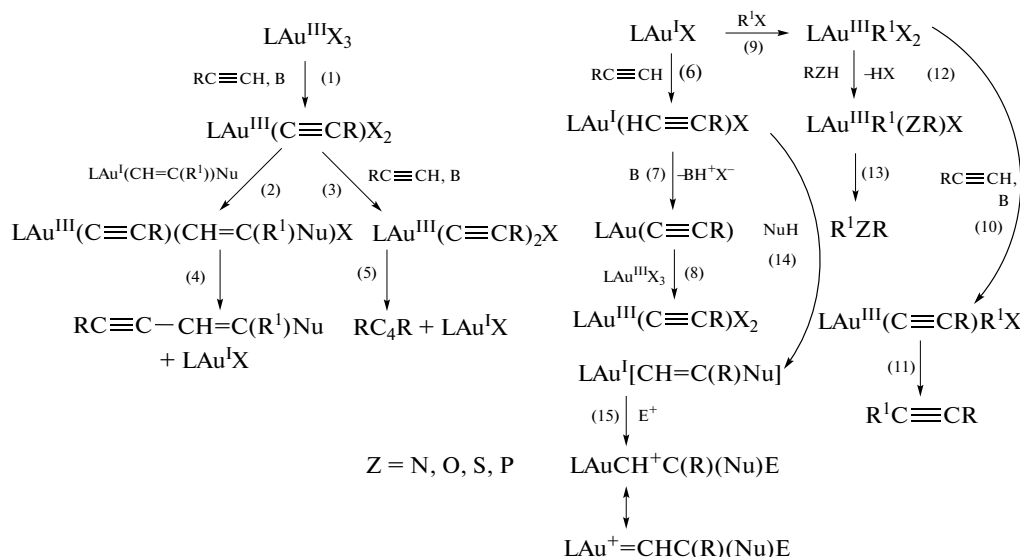


Схема 18. Участие комплексов LAuX и $\text{LAu}^{\text{III}}\text{X}_3$ в синтезах золотосодержащих интермедиатов.

4.3. Соединения Pd (0, I, II)

Комплексы палладия в различных степенях окисления весьма широко представлены в гомогенном металлокомплексном катализе. Это работы Моисеева, Генри, Мэйтлиса, Хека, Цудзи, Негизи и многих других исследователей (см. [58]). То же касается и реакций ОД, Соногаширы и других реакций образования связей С–С и С–гетероатом. На схемах 19–23 приведены интермедиаты, образующиеся из комплексов, образующихся из Pd(0), Pd(I) и Pd(II), и их превращения в процессах окисления, С–С-сочетания, окислительного галогенирования и карбонилирования, присоединения молекул HX . На схеме 19 мы видим реакции этинильных комплексов, полученных из C_2H_2 и терминальных алкинов, $\text{RC}\equiv\text{CX}$ и R^1PdX . Это окислительное карбонилирование алкинов (1, 6–9), димеризация алкинов (1, 10–13), реакции с участием винилиденовых карбеновых интермедиатов (1–5) и неокислительное карбонилирование $\text{RC}\equiv\text{CX}$ (14–16).

Комплексы Pd(0) эффективно взаимодействуют с различными R^1X (14, 15), в частности с алкил- и арилгалогенидами, в каталитических реакциях с H_2O , C_2H_2 с получением R^1COOH (17–19) и винилкетон (17, 18, 20, 21), а также в синтезе ненасыщенных кето кислот (17, 18, 20, 22). Механизм синтеза Соногаширы в растворах Pd(0) представлен стадиями (17, 26, 27).

На схеме 20 представлены интермедиаты, образующиеся из комплексов Pd(I) и участвующие в основном в реакциях окислительного и неокислительного карбонилирования до α -, β -ненасыщенных и насыщенных кислот и эфиров и соответствующих ангидридов. Катализ реакций Соногаширы и других процессов С–С-сочетания комплексами Pd(I), насколько известно автору настоящего обзора, не изучался. Относительно σ -палладоорганических соединений Pd(II) существует огромное количество информации, которую полно отразить в этом обзоре не реально. На схеме 21 приведены интермедиаты и стадии, связанные с обра-

зованием и превращениями этинильных комплексов Pd(II), полученных из комплексов Pd(I): это реакции карбонилирования (4–7), ОД (1, 8, 9), окислительного аминирования алкинов (1, 3), а также синтезы с участием комплексов Pd(IV) (10–12).

По схеме 22 можно познакомиться с винильным направлением превращений алкинов. Это окислительные реакции галоидкарбонилирования (1, 4–6), галоидирования (1, 12–14), гидратации (1, 7) и синтеза ненасыщенных альдегидов (1, 8, 9) и η^3 -аллильных комплексов (1, 8, 10). При нагревании η^3 -аллильных комплексов получают акролеин и формальдегид [7, 8]. На схеме 23 представлены интермедиаты (1, 2, 3), которые формируются из CO и H₂O (1), CO и ROH (2), из CO

и R₂NH (3). Эти интермедиаты, кроме реакций окислительного и аддитивного карбонилирования алкинов (1, 5, 7, 8), (1, 5, 6) и (2, 13, 15, 16), участвуют в каталитических реакциях с олефинами, диенами и циклоолефинами [58]. Гидридный комплекс палладия (17) является активным центром в реакциях карбонилирования алкинов (18, 19) и олефинов (20, 21). На схеме 23 можно проследить 2 маршрута синтеза акрилатов – (2, 13, 15) и (1, 4, 18, 19), а также 2 маршрута окислительных синтезов α -, β -ненасыщенных кислот и ангидридов (1, 5, 7, 8) и эфиров (2, 13, 16, 17). Разнообразие палладиевых интермедиатов позволяет генерировать гипотезы механизмов, которые экспериментально и теоретически можно подвергать дискриминации [58].

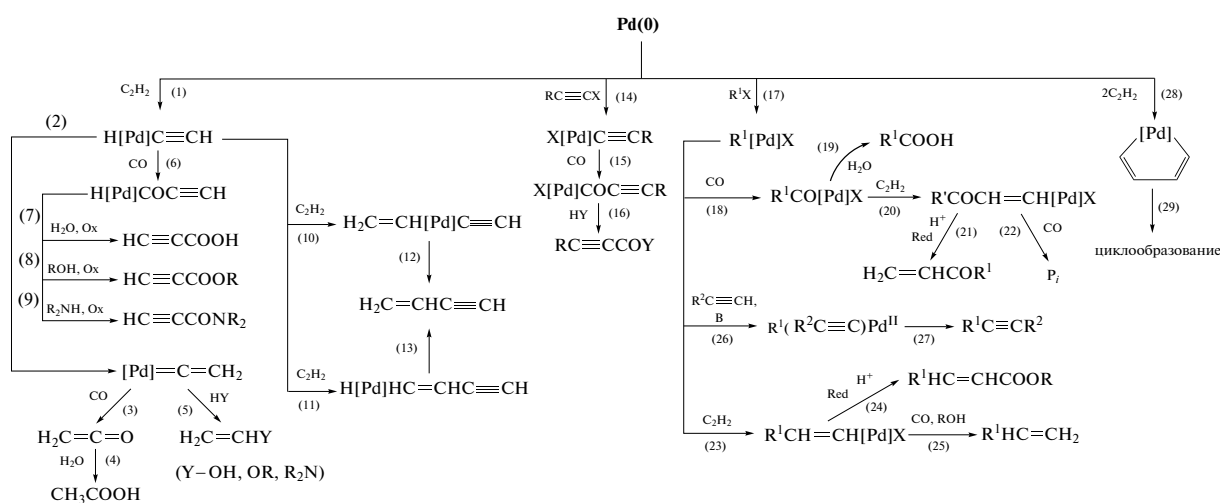
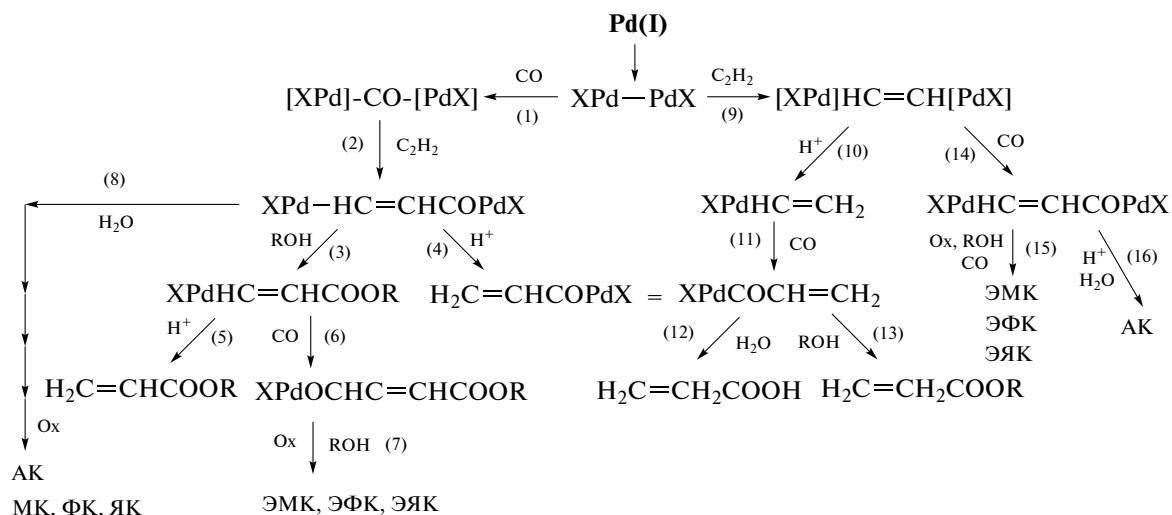
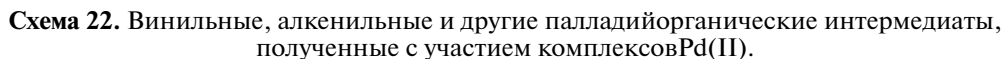


Схема 19. Механизмы и интермедиаты реакций с участием этинильных комплексов, образующихся из комплексов Pd(0).



МК – малеиновая кислота, ФК – фумаровая кислота, ЯК – янтарная кислота, АК – акриловая кислота
ЭМК – эфир малеиновой кислоты, ЭФК – эфир фумаровой кислоты, ЭЯК – эфир янтарной кислоты

Схема 20. Интермедиаты и стадии, связанные с участием этинильных комплексов Pd(II), полученных из исходных комплексов Pd(I).



4.4. Соединения Fe(0, I, II, III)

В тексте Раздела 1.3 было приведено много механизмов и интермедиатов, содержащих атомы железа, поэтому на схеме 24 представлен лишь один механизм реакции Соногаширы с комплексом Fe(I) в качестве катализатора (1, 2, 3). Очень большой материал по катализу соединениями же-

леза собран в обзоре [254]. На схеме 24 показаны металлоорганические соединения железа с различными СТО железа. Как видно, различные этинильные комплексы встречаются в случае Fe(0), Fe(II) и Fe(III). Поэтому нет ограничений для выбора маршрутов механизмов в различных каталитических системах, содержащих железо.

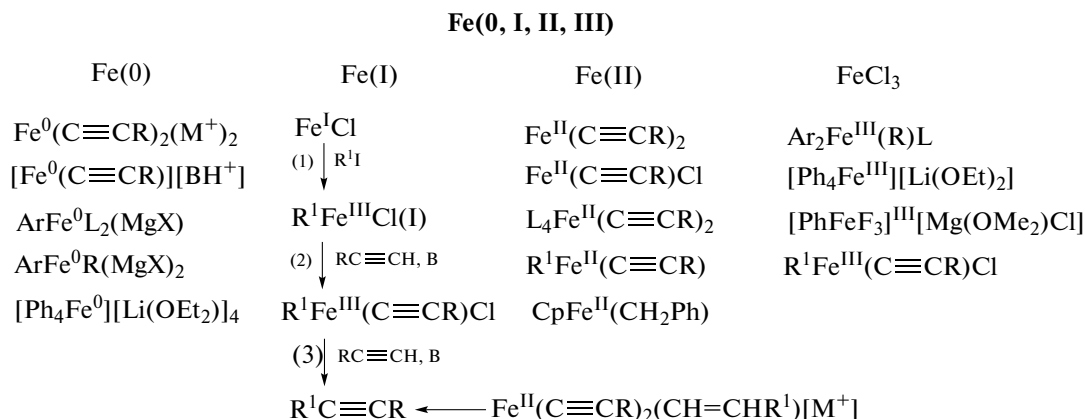


Схема 24. Интермедиаты, содержащие Fe в степенях окисления (0, I, II и III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены 3 реакции алкинов – реакция окислительной дегидроконденсации (ОД), синтеза Кадио–Ходкевича и Соногаширы. Во всех случаях были детально критически проанализированы кинетические закономерности и природа интермедиатов, Глава 4. Учитывая теоретическую и практическую важность рассмотренных процессов, в обзоре в краткой форме представлены и обсуждены многочисленные экспериментальные протоколы синтезов. Примеры использования в химической и фармакологической промышленности приведены в монографиях и в ряде обзоров, упомянутых в тексте [7, 15, 70, 168, 169, 254, 291, 293, 294 и 297].

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность аспиранту кафедры Физической химии РТУ–МИРЭА Карену Егиазаряну за неоценимую помощь в оформлении этого обзора, д.х.н. Л.Г. Феденок за очень полезные дискуссии, касающиеся механизмов ОД реакции, докторам химических наук и профессорам О.Л. Каля и Л.Г. Бруку за ценные советы по содержанию и структуре обзора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н. “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № С. 683.
2. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Использование понятия “степень окисления атома” и электронных балансов в редокс-процессах в органической и элементоорганической химии // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2014. Т. 58. № 5–6. С. 90.
3. *Modern Alkyne Chemistry. Catalytic and Atom-Economic Transformations.* Eds. Trost B.M., Li Ch.-J. Weinheim: Wiley-VCH. 2015. 424 p.
4. Stefanj H.A., Guarezemini A.S., Cella R. // Tetrahedron. 2010. 66. P. 7871.
5. Котляровский И.Л., Шварцберг М.С., Фишер Л.Б. / В сб.: Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск: Наука, 1967. С. 173.
6. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Наука, 1968. 212 с.
7. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. М.: Химия, 1991. 416 с.
8. Lu W., Zhou L. Oxidation of C–H Bonds. Wiley & Sons, 2017. Ch. 8. P. 209.
9. Friis S.D., Pirnot M.T., Dupuis L.N., Buchwald S.L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 7242.
10. Кудрявцев Ю.П., Сладков А.М., Асеев Ю.Г., Недошивин Ю.Н., Касаточкин В.И., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 389.

11. *Eglinton G., Mc Grae W.* Advances in Organic Chemistry. Methods and Results. 1963. V. 4. P. 225.
12. *Sondheimer F.* // Pure Appl. Chem. 1963. V. 7. P. 363.
13. *Bohlmann F.* // In: Chemistry of Acetylenes. Ed. H.G. Viehe. New-York: M. Dekker, 1969. Ch. 14. P. 977.
14. *Siemens P., Livingston R.C., Diederich F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 19. P. 2632.
15. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science. Eds. Diederich F., Stang P.J., Tykwinski R.R. Weinheim: Wiley–VCH, 2005.
16. *Allen S.E., Walwood R.R., Padilla-Salinas R., Kozłowski M.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 6234.
17. *Залькинд Ю.С., Фундылер Б.М.* // Журн. орг. химии. 1936. Т. 6. С. 530.
18. *Залькинд Ю.С., Айзикович М.А.* // Журн. орг. химии. 1937. Т. 7. С. 227.
19. *Залькинд Ю.С., Фундылер Б.М.* // Журн. орг. химии. 1939. Т. 9. С. 1725.
20. *Straus F.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1905. B. 342 (5). S. 190.
21. *Akhtar F., Richards T.A., Weedon B.C.L.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 933.
22. *Balcioğlu N., Uraz I., Bozkunt C., Sevin F.* // Polyhedron. 1997. V.16. № 2. P. 327.
23. *Salkind J.S., Fundyler B.M.* // Chem. Berichte. 1936. B. 69. S. 128.
24. *Залькинд Ю.С., Гвердцители И.М.* // Журн. орг. химии. 1939. Т. 9. С. 971.
25. *Bowden K., Heilbron I., Jones E.R.H., Sargent K.H.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1579.
26. *Heilbron I., Jones E.R.H., Sondheimer F.* // J. Chem. Soc. 1947. P. 1586.
27. *Залькинд Ю.С., Коляскина З.Н.* // Журн. орг. химии. 1952. Т. 22. С. 2148.
28. *Мкрян Г.М., Папазян М.А.* // Докл. АН Арм. ССР. 1953. Т. 16. С. 17.
29. *Bohlmann F., Viehe H.G.* // Chem. Berichte. 1954. B. 87. S. 712.
30. *Клебанский А.Л., Грачев И.В., Кузнецова О.М.* // Журн. орг. химии. 1957. Т. 27. С. 2977.
31. *Cameron M.D., Bennett E.G.* // J. Org. Chem. 1957. V. 22. P. 557.
32. *Copenhaver J.W., Bigelow M.H.* Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry. New-York, 1949. P. 121.
33. *Reppe W.* // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1955. B. 596. S. 51.
34. *Franke W., Meister H.* // USA Pat. № 2796442, CA, 1957. V. 51. 17984.
35. *Hay A.S.* // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1275.
36. *Hay A.S.* // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 3320.
37. *Eglinton G., Galbraith A.R.* // Chem. Ind. 1956. P. 737.
38. *Eglinton G., Galbraith A.R.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 889.
39. *Sondheimer F., Amiel Y.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 4178.
40. *Sondheimer F., Amiel Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 5817.
41. *Sondheimer F., Amiel Y.J., Wolovsky R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 6263.
42. *Sondheimer F., Wolovsky R., Ben-Efraim D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1686.
43. *Sondheimer F., Wolovsky R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 260.
44. *Yadav J.S., Reddy B.V.S., Reddy K.B., Uma K., Prasad A.R.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 6493.
45. *Li Y.-N., Wang J.-L., He L.-N.* // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52. P. 3485.
46. *Wang D., Li J., Gao T., Hou S., Chen B.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 45.
47. *Adimurthy S., Chandi C., Malakar C.C., Beifuss U.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 5648.
48. *Zhu M., Jin J.C., Tong J.Y.* // J. Chem. Res. 2008. I. 4. P. 218.
49. *Alcaide B., Almendros P., Carrascosa R., Rodriguez-Acehes R.* // Eur. J. Org. Chem. 2008. P. 1375.
50. *Balaraman K., Kesavan V.* // Synthesis. 2010. № 20. P. 3461.
51. *Bedard A.-C., Collins S.K.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19976.
52. *Bedard A.-C., Collins S.K.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6420.
53. *Godin E., Bedard A.-C., Raymond M., Collins S.K.* // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 7576.
54. *Clifford O.A., Waters W.* // J. Chem. Soc. 1963. P. 3056.
55. *Bohlmann F., Schönowsky H., Inhoffen E., Grau G.* // Chem. Berichte. 1964. B. 97. S. 94.
56. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1973. Т. 9. С. 1781.
57. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11. С. 2492.
58. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 922.
59. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1976. Т. 12. С. 1395.
60. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 1425.
61. *Феденок Л.Г., Бердников В.М., Швариберг М.С.* // Журн. орг. химии. 1978. Т. 14. С. 1429.
62. *Феденок Л.Г.* Механизм и синтетические возможности некоторых реакций ацетиленовых соединений. Дисс. ... д.х.н. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения СО РАН, 2008.
63. *Fedenok L.G., Shvartsberg M.S.* // Tetrahedron Lett. V. 52. P. 3776.
64. *Tolman W.B.* // Acc. Chem. Res. 1997. V. 30. P. 227.
65. *Holland P., Tolman W.B.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 190–192. P. 855.
66. *Хоан Х.М.* Физико-химические основы каталитического синтеза диалкинов. Дисс. ... к.х.н. М.: МИТХТ, 1990.
67. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 266.
68. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 367.
69. *Сладков А.М., Гольдинг И.Р.* // Успехи химии. 1979. Т. 10. № 9. С. 1625.

70. *Temkin O.N.* Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic aspects and mechanisms. Wiley, 2012. 806 p.
71. *Мыхаличко Б.М., Темкин О.Н., Мыськив М.Г.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 1042.
72. *Mc Connell H.M., Davidson H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 7. P. 3168.
73. *Mc Connell H.M., Weaver H.E.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 2. P. 304.
74. *Wilson E.E., Oliver A.G., Hughes R.P., Ashfeld B.L.* // Organometallics. 2011. V. 30. P. 5214.
75. *Secutowski D.G., Stucky G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. 1376.
76. *Erker G.* // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 456.
77. *Rosenthal U., Görls H.* // J. Organomet. Chem. 1992. V. 439. P. C36.
78. *Rosenthal U., Ohff A., Tillack A., Baumann W.* // J. Organomet. Chem. 1994. V. 468. P. C4.
79. *Pellny P.-M., Burlakov V.V., Peulecke N., Spannenberg A., Kempe R., Rosenthal U.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 578. P. 135.
80. *Бурлаков В.В.* Ацетиленовые комплексы металлоценов IV Б (4) группы. Дисс. ... д.х.н. М.: ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, 2012.
81. *Wendlandt A.E., Suess A.M., Stahl S.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 11062.
82. *Rosenthal U., Ohff A., Baumann W., Kempe R., Tillack A., Burlakov V.V.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2903.
83. *Rosenthal U., Pubst S., Arndt P., Ohff A., Tillack A., Baumann W., Kempe R., Burlakov V.V.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 2961.
84. *Pubst S., Arndt P., Heller B., Baumann W., Kempe R., Rosenthal U.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 10. P. 2454.
85. *Heeres H.J., Nijhoff J., Teuben J.H.* // Organometallics. 1993. V. 12. P. 2609.
86. *Choukroun R., Cassoux P.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 494.
87. *Zhao J., Zhang S., Zhang W.-X., Xi Z.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 270–271. P. 2.
88. *Lttenauer M.S., Mobian P., Barloy L.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 459. P. 214.
89. *Evans W.J., Keyer P.A., Ziller J.W.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 7. P. 2618.
90. *Хоан Х.М., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 889.
91. *Coates G.E., Parkin C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 22. P. 59.
92. *Corfield P.W.R., Shearer H.M.M.* // Abst. Am. Cryst. Assoc. Meeting. Bozeman. Mont. 1964. P. 96.
93. *Blake D., Calvin G., Coates G.E.* // Proc. Chem. Soc. 1959. P. 396.
94. *Gmelin Handbook of Inorganic Chem.* 8th Ed. Organocopper Compounds. Springer–Verlag Berlin GmbH, 1986. V. 60. P. 3.
95. *Bedford R.R., Hill A.F., Thompsett A.R., White A.J.P., Williams D.J.* // Chem. Comm. 1996. P. 1059.
96. *Collman J.P., Kang J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 844.
97. *Nast R., Pfab W.* // Chem. Berichte. 1956. B. 89. S. 415.
98. *Negishi E.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1440.
99. *Kamata K., Yamaguchi S., Kotani H., Yamaguchi K., Mizuno N.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2407.
100. *Yamaguchi K., Kamata K., Yamaguchi S., Kotani H., Mizuno N.J.* // J. Catal. 2008. V. 258. P. 121.
101. *Milane P., Duboc C., Marrot J., Riviere E., Dolberg A., Secheresse E.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 1950.
102. *Chaudhuri P., Wieghardt K.* // Prog. Inorg. Chem. 1987. V. 35. P. 330.
103. *Fomina L., Vazquez B., Tkatchouk E., Fomine S.* // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 6741.
104. *Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Темкин О.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1366.
105. *Vilhelmsen M.H., Jensen J., Tortzen C.G., Nilsen M.B.* // Eur. J. Org. Chem. 2013. P. 701.
106. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5518.
107. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5526.
108. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5531.
109. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5535.
110. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5538.
111. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5542.
112. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5546.
113. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6707.
114. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Флид Р.М.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 398.
115. *Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 2712.
116. *Heck R.F., Nolley J.P.* // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2320.
117. *Dieck H.A., Heck R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1133.
118. *Mizoroki T., Mori K., Ozaki A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. P. 581.
119. *Калия О.Л., Темкин О.Н., Кирченкова Г.С., Смирнова Е.М., Кимельфельд Л.М., Флид Р.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2854.
120. *Калия О.Л., Кирченкова Г.С., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1186.
121. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Шестаков Г.К., Брайловский С.М., Флид Р.М., Асеева А.П.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1592.
122. *Cassar L.* // J. Organomet. Chem. 1975. V. 93. P. 253.
123. *Dieck H.A., Heck R.F.* // J. Organomet. Chem. V. 93. P. 259.
124. *Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N.* // Tetrahedron Lett. 1975. № 50. P. 4467.
125. *Rossi R., Carpita A., Quirici M.G., Gandenzi M.L.* // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 631.
126. *Liu Q., Burton D.J.* // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 25. P. 4371.
127. *Vlassa M., Ciocan-Tarta I., Margineanu F., Oprean I.* // Tetrahedron. 1996. V. 54. № 4. P. 1337.
128. *Cho D.H., Lee J.H., Kim B.H.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 8048.
129. *Fairlamb I.J.S., Bäuerlein P.S., Marrison L.R., Dickinson J.M.* // Chem. Comm. 2003. P. 632.
130. *Batsanov A.S., Collings J.C., Fairlamb I.J.S., Holland J.P., Howard A.K., Liu Z., Mard T.R., Parsons A.C., Ward R.M., Zhu J.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 703.

131. *Mc Glacken G.P., Fairlamb I.J.S.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. P. 4011.
132. *Li J.-H., Liang Y., Zhang X.-D.* // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. P. 1903.
133. *Yin W., He C., Chen M., Zhang H., Lei A.* // *Org. Lett.* 2009. V. 11. № 3. P. 709.
134. *Berry D.H., Eisenberg R.* // *Organometallics*. 1987. V. 6. P. 1796.
135. *Afzal D., Lenhert P.G., Lukenhart C.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 3050.
136. *Gonzalez-Arellano C., Abad A., Corma A., Garsia H., Iglesias M., Sanchez F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 1536.
137. *Plenio H.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 6954.
138. *Gonzalez-Arellano C., Corma A., Iglesias M., Sanchez F.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 1107.
139. *Li P., Wang L., Wang M., You F.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2008. P. 5946.
140. *Hopkinson M.N., Ross J.E., Gluffredi G.T., Gee A.D., Gouverneur V.* // *Org. Lett.* 2010. V. 12. № 21. P. 4904.
141. *Wegner H.A., Auzias M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 8236.
142. *Leyva-Perez A., Domenech A., Al-Resayes S.I., Corma A.* // *ACS Catal.* 2012. V. 3. P. 121.
143. *Peng H., Xi Y., Ronagi N., Dong B., Akhmedov N.G., Shi X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 13174.
144. *Leyva-Perez A., Domenech-Carbo A., Corma A.* // *Nature Commun.* 2015. V. 6. P. 6703.
145. *Ye X., Peng H., Wei C., Yuan T., Wojtas L., Shi X.* // *Chemistry*. 2018. V. 1983.
146. *Beaumont S.K., Kyriakou G., Lambert R.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 35. P. 12246.
147. *Boronat M., Combata D., Concepcion P., Corma A., Hermenegildo García H., Juares R., Laursen S., De Dios Lopez-Castro J.* // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 24855.
148. *Boronat M., Laursen S., Leyva-Perez A., Oliver-Meseguer J., Combata D., Corma A.* // *J. Catal.* 2014. V. 315. P. 6.
149. *Vulhanova B., Václavík J., Artiglia L., Ranocchiari M., Togni A., Van Bokhoven J.A.* // *ACS Catal.* 2017. № 7. P. 3414.
150. *Chen Z., Shen R., Chen C., Li J., Li Y.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 13155.
151. *Cadio P., Chodkiewicz W.* // In: *Chemistry of Acetylenes*, Ed. H.G. Viehe. M. Dekker: New-York, 1969. P. 597.
152. *Брук Л.Г., Брайловский С.М., Темкин О.Н., Флид Р.М., Костюшин А.С.* // *Журн. орг. химии*. 1974. Т. 10. № 11. С. 2262.
153. *Шельцын Л.В., Брайловский С.М., Муругова У.Ю., Темкин О.Н.* // *Кинетика и катализ*. 1988. Т. 29. № 5. С. 1044.
154. *Шельцын Л.В., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. № 6. С. 1361.
155. *Wityak J., Chan J.B.* // *Synth. Commun.* 1991. V. 21. P. 977.
156. *Elbaum D., Nguyen T.B., Jorgensen W.L., Schreiber S.L.* // *Tetrahedron*. 1994. V. 50. P. 1503.
157. *Cai C., Vasella A.* // *Helv. Chim. Acta*. 1995. V. 78. P. 2053.
158. *Damie S.V., Seomoon D., Lee P.H.* // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 7085.
159. *Lefevre G., Franc G., Tlili A., Adamo G., Taillefer M., Ciofini I., Jutand A.* // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 22. P. 7694.
160. *Weng Y., Cheng B., He C., Lei A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 38. P. 9547.
161. *Amatore K., Blart E., Genet J.P., Jutand A., Lenaire-Audoire S., Savignac M.* // *J. Org. Chem.* 1995. V. 60. P. 6829.
162. *Banerjee S., Patil N.T.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 7937.
163. *Li Y., Xie X., Sun N., Liu Y.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 6994.
164. *Liu Y., Yang Y., Zhu R., Liu C., Zhang D.* // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 15. P. 4091.
165. *Deprez N.R., Sanford M.S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 48. P. 1924.
166. *Sonogashira K.* // In: *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*. Eds. F. Diederich, P.J. Stang. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. P. 203.
167. *Sonogashira K.* Alkynes Synthesis // In: *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Ed. Negishi E.-I. New-York: Wiley-Int., 2002. V. 1. P. 493.
168. *Chinchilla R., Najera C.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 874.
169. *Chinchilla R., Najera C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 5084.
170. *Karak M., Barbosa L., Hargaden G.C.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 53442.
171. *Cacchi S.* // *Synthesis*. 1986. P. 320.
172. *Balanta A., Godard C., Claver C.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 4973.
173. *Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.П.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. № 7. С. 1561.
174. *Gelman D., Buchwald S.L.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 2. P. 5991.
175. *Beauperin M., Job A., Cattey H., Royer S., Meunier P., Hierso J.-C.* // *Organometallics*. 2010. V. 29. P. 2815.
176. *Okuro K., Furuue M., Enna M., Miura M., Nomura M.* // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. P. 4716.
177. *Kang S.K., Yoon S.-K., Kim Y.-M.* // *Org. Lett.* 2001. V. 3. P. 2697.
178. *Köllhofer A., Plenio H.* // *Adv. Synth. Catal.* 2005. V. 347. P. 1295.
179. *Negishi E., Anastasia L.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 1979.
180. *Reina A., Dang-Bao T., Guerrero-Ríos I., Gómez M.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 1891.
181. *Farina V., Krishnamurthy V., Scott W.J.* *The Stille Reaction*. New-York: J. Wiley & Sons Inc., 1998.
182. *Milstein D., Stille J.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 11340.
183. *Miyaura N., Suzuki A.* // *Chem. Commun.* 1979. P. 866.
184. *Portnoy M., Milstein D.* // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 3465.
185. *Casado A.L., Espinet P.* // *Organometallics*. 1998. V. 17. № 5. P. 954.

186. *Fitton P., Rick E.A.* // J. Organomet. Chem. 1971. V. 28. P. 287.
187. *Amatore C., Jutand A.* // J. Organomet. Chem. 1999. V. 576. P. 254.
188. *Amatore C., Jutand A.* // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 314.
189. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 3009.
190. *Kozuch S., Jutand A.* // Organometallics. 2005. V. 24. P. 2319.
191. *Barrios-Landeros F., Hartvig J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 6944.
192. *Kozuch S., Shai S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3355.
193. *Tougerti S., Jutand A.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 666.
194. *Hue L., Liu Z.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 1692.
195. *An der Heiden M.R., Plenio H., Immel S., Burello E., Ruthenberg G., Hoefsloot H.C.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 2857.
196. *Shekhar S., Riberg P., Hartwig J.F., Mathiew J.S., Blackmond D.G., Strieter E.R., Buchwald S.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3584.
197. *Hartwig J.F.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1936.
198. *Osakada K., Takisawa T., Yamamoto T.* // Organometallics. 1995. V. 14. P. 3531.
199. *Nova A., Ujaque G., Maseros F., Ledos A., Espinet P.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 14571.
200. *Jutand A., Negri S., Principaud A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 631.
201. *Genet J.P., Blart E., Savignac M.* // Synlett. 1992. P. 715.
202. *Alami M., Ferri F., Linstrumelle G.* // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 40. P. 6403.
203. *Böhm V.P.W., Herrmann W.A.* // Eur. J. Org. Chem. 2000. P. 3679.
204. *Mery D., Heuze K., Astruc D.* // Chem. Commun. 2003. P. 1934.
205. *Fukuyama T., Shinmen M., Nishitani S., Sato M., Ryu L.* // Org. Lett. 2002. V. 4. № 10. P. 1691.
206. *Alonso D.A., Najera C., Pacheco C.* // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 9365.
207. *Leadbeater N.E., Tominack B.J.* // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 8653.
208. *Urgaonkar S., Verkade J.G.* // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 5752.
209. *Mori A., Kawoshima J., Shimada T., Suguro M., Hirabayashi K., Nishihara Y.* // Org. Lett. 2000. V. 2. № 19. P. 2935.
210. *Iranpoor N., Firouzabadi H., Ahmadi Y.* // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 305.
211. *Amatore C., Bensalem S., GHam S., Jutand A.* // J. Organometall. Chem. 2004. V. 689. P. 4642.
212. *Ljungdahl T., Bennur T., Dallas A., Emtenäs H., Mattensson J.* // Organometallics. 2008. V. 27. P. 2490.
213. *Gacia-Meldhor M., Pacheco M.C., Najera C., Ledos A., Ujaque G.* // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 135.
214. *De Souza R.O.M.A., Bittar M.S., Mendes L.V.P., Da Silva C.M.F.* // Synlett. 2008. № 12. P. 1777.
215. *Kuriakou G., Beaumont S.K., Humphrey S.M., Antonetti C., Lambert R.M.* // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1444.
216. *Suomin D., Koel B.E.* // Surf. Sci. 2001. V. 490. P. 265.
217. *Kanuru V., Kuriakow G., Beaumont S.K., Papageorgiu A.C., Watson D.J., Lambert R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 8081.
218. *Goguet A., Ace M., Saih Y., Sa J., Kavanagh J., Hardacre C.* // Chem. Commun. 2009. P. 4889.
219. *Lauterbach T., Livendahl M., Rosellon A., Espinet P., Echavarren A.M.* // Org. Lett. 2010. V. 12. № 13. P. 3006.
220. *Corma A., Juarez R., Boronat M., Sanchez F., Iglesias M., Garsia H.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 1446.
221. *Livendahl M., Espinet P., Echavarren A.M.* // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 3. P. 212.
222. *Leuva-Perez A., Oliver-Meseguer J., Cabrero-Antonio J.P., Rubio-Marques R., Serna P., Al-Resayes S.I., Corma A.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 8. P. 1865.
223. *Boronat M., Lopes-Ausens T., Corma A.* // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. № 17. P. 9018.
224. *Li G., Jiang D.* // J. Catal. 2013. V. 306. P. 177.
225. *Robinson P.S.D., Khairallah G.K., da Silva G., Lioe H., O'Hair R.A.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 3812.
226. *Nijamudheen A., Datta A.* // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 21433.
227. *Lin J., Abroshan H., Liu C., Zhu M., Li G., Haruta M.* // J. Catal. 2015. V. 330. P. 354.
228. *Johansson N., Sisodiyas S., Shyesteh P., Chaudhary S., Andersen J.N., Knudsen J., Wendt O.F., Schnadt J.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 444005.
229. *Zeineddine A., Estevez L., Malet-Ladeira S., Miquen K., Amgoune L., Bourousson D.* // Nature Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 565.
230. *Jones L.A., Sanz S., Laguna M.* // Catal. Today. 2007. V. 122. P. 403.
231. *Panda B., Sarkar T.K.* // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 301.
232. *Panda B., Sarkar T.K.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 3131.
233. *Hashmi A.S.K., Lothschütz C., Döpp R., Rudolph M., Ramamurthi T.D., Rominger F.* // Angew. Chem. 2009. V. 48. № 44. P. 8243.
234. *Liu R., Chen H., Fang L., Xu C., He Z., Lai Y., Zhao H., Bekana D., Liu J.-F.* // Environ. Sci. Technol. 2018. V. 52. P. 4244.
235. *Rossy J., Majimel J., Fouqueet E., Delacote C., Boujita M., Labrugere C., Treguer-Dlapierre M., Felkin F.-X.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 14024.
236. *Reina A., Dang-Bao T., Guerrero-Rios I., Gomez M.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1891.
237. *Zhu M., Zhou Z., Chen R.* // Synthesis. 2008. № 17. P. 2680.
238. *Venkatesan P., Santhanalakshmi J.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 14. P. 12225.
239. *Weibel J.-M., Blanc A., Pale P.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3149.
240. *Li P.H., Wang L.* // Synlett. 2006. P. 2261.

241. Halbes-Letinois H., Pale P., Berger S. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 9185.
242. Jeffery T. // JCS Chem. Commun. 1991. P. 324.
243. Wu H.-J., Hsu H.-K., Chiang C.-M. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4433.
244. Han M., Liu S., Nie X., Yuan D., Sun P., Dai Z., Bao J. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 6061.
245. Sanches-Sanches C., Orozco N., Holgado J.P., Beaumont S.K., Kuriakou G., Watson D.J., Gonzalez-Elipe A.R., Feria L., Sanz J.F., Lambert R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 940.
246. Бумагин Н.А., Калиновский И.О., Пономорёв А.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2836.
247. Beletskaya I.P., Latyshev G.V., Tsvetkov A.V., Lukashchev N.V. // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 5011.
248. Vechorkin O., Barmaž D., Pronst V., Hu X. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 12078.
249. Son S.U., Jang Y., Park J., Bin N.H., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hueon T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5026.
250. Feng L., Liu F., Sun P., Bao J. // Synlett. 2008. № 9. P. 1415.
251. Kanuru V.K., Humphrey S.M., Kyffi J.M.W., Jefferson D.A., Burton J.W., Armbrüster M., Lambert R.M. // Dalton Trans. 2009. P. 7602.
252. Enthaler S., Junge K., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3317.
253. Correa A., Mancheno O.G., Bolm C. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 1108.
254. Bauer I., Knölker H.J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 3170–3387.
255. Carril M., Correa A., Bolm K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 4862.
256. Correa A., Elmore S., Bolm K. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 3527.
257. Bistri O., Correa A., Bolm K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 3. P. 596.
258. Correa A., Carril M., Bolm K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2880.
259. Xie X., Xu X., Li H., Xu Y., Yang J., Li Y. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. P. 1263.
260. Pan C., Luo F., Wang W., Ye Z., Liu M. // J. Chem. Res. 2009. P. 478.
261. Hung T.-T., Huang C.-M., Tsai F.-Y. // Chem-CatChem. 2012. V. 4. P. 540.
262. Yang J., Shen G., Chen D. // Synth. Commun. 2013. V. 43. P. 837.
263. Gruber M., Chouzier S., Koehler K., Djakovitch L. // Appl. Catal. A: Chem. 2004. V. 265. P. 161.
264. Rao Volla C.M., Vogel P. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. P. 5961.
265. Mao J., Xie G., Wu M., Guo J., Li S. // Adv. Synth. Catal. V. 350. P. 2477.
266. Buchwald S., Bolm C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 5586.
267. Larsson P.-F., Correa A., Carril M., Norrby P.-O., Bolm C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 5691.
268. Bedford R.B., Nakamura M., Gower J., Haddow M.F., Hall M.A., Huwe M., Hashimoto T., Okopie R.A. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 6110.
269. Savant D.N., Tambade J., Wagh S., Bhanage B.M. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 2758.
270. Hatakeyama T., Yoshimoto Y., Gabriel T., Nakamura M. // J. Org. Lett. 2008. V. 10. № 23. P. 5341.
271. Berben L.A., Long J.R. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 23. P. 8459.
272. Furstner A., Nartin R., Krause H., Seidel G., Goddard R., Lehman C.W. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 8773.
273. Hatakeyama T., Hashimoto S., Ishizuka K., Nakamura M. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11949.
274. Firouzabadi H., Iranpoor N., Gholinejad M., Hoseini J. // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. P. 125.
275. Park S., Kim M., Koo D.H., Cheng S. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 1638.
276. Na Y., Park S., Han S.B., Han H., Ko S., Chang S. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 1. P. 250.
277. Borah H.N., Prajapati D., Boruah R.C. // Synlett. 2005. № 18. P. 2823.
278. Freiberg M., Mulac W.A., Schmidt K.H., Meyerstein D. // JCS Faraday I. 1980. V. 76. P. 1838.
279. Freiberg M., Meyerstein D., Yamamoto Y. // JCS. Dalton Trans. 1982. P. 1137.
280. Cohen H., Meyerstein D. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1505.
281. Masarawa M., Cohen H., Meyerstein D. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 4897.
282. Cohen H., Meyerstein D. // JCS Faraday I. 1988. V. 84. № 11. P. 4157.
283. Masarawa M., Cohen H., Glaser R., Meyerstein D. // Inorg. Chem. 1990. V. 24. P. 5031.
284. Goldstein S., Czapski G., Cohen H., Meyerstein D. // Inorg. Chim. Acta. 1992. V. 192. P. 87.
285. Navon X., Golub G., Cohen H., Meyerstein D. // Organometallics. 1995. V. 14. P. 5670.
286. Szulc A., Meyerstein D., Cohen H. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 270. P. 440.
287. Mansano-Weiss C., Epstein D.M., Cohen H., Masarawa A., Meyerstein D. // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 339. P. 281.
288. Burg A., Meyerstein D. // In: Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanisms. 2012. V. 64. P. 220.
289. Yarden G., Meyerstein D., Kats L., Cohen H., Zilberman I., Maimon E. // J. Coord Chem. 2019. V. 72. № 22–24. P. 3445.
290. Мыхаличко И.М., Мыськив М.Г., Давыдов В.Н. // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 1. С. 46.
291. Catalysis by Gold. Catalytic Science. Eds. Bond G.C., Louis C., Thompson D.T. London: Imp. College Press, 2006. V. 6.
292. Gorin D.J., Toste F.D., Reina A. // Nature. 2007. V. 446. P. 395.

293. Modern Gold Supramolecular Chem. Gold-metal Interaction and Application. Ed. *A. Laguna*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
294. Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences. Ed. *F. Mohr*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. P. 408.
295. *Soriano E., Marco-Conteeles J.* // Top Curr. Chem. 2011. V. 302. P. 1.
296. *Зубанова Е.М.* Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами. Автореферат дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015.
297. Modern Gold Catalyzed Synthesis. Eds. *A.S.K. Hashmi and Toste F.D.* Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 402 p.
298. *Zang L.* // Account Chem. Res. 2014. V. 47. № 3. P. 877.
299. *Rosca D.-A., Fernandez-Cestau J., Huges D.-L., Bohmann M.* // Organometallics. 2015. V. 34. № 11. P. 2098.

“Golden Age” of Homogeneous Catalytic Chemistry of Alkynes: Oxidative Transformations of Alkynes. Review

O. N. Temkin*

*MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technology), Vernadsky Prosp., 86, Moscow, 119571 Russia*

**e-mail: olegtemkin@mail.ru*

The methods of carrying out the coupling reactions in the alkynes chemistry were analyzed and generalized. Formation of C—C bonds in the reactions of oxidative dehydrocondensation, Kadio—Chodkevich and Sonogashira were considered. The protocols of these reactions were presented. The accent was made on the results of kinetic and spectrometric investigations of coupling reaction mechanisms with participation of Cu(I, II, III), Au(I, III), Pd(O, I, II), and Fe(O, I, II, III) complexes. The special attention was paid to heterogeneous catalysis of oxidative reactions of alkynes with participation of nanoparticles and nanoclusters of Pd, Au, Ag and other metals. The nature of intermediates with the complexes of Cu, Au, Pd and Fe and mutuality of different oxidative and nonoxidative transformations of alkynes were discussed.

Keywords: oxidative reactions, alkynes, oxidative coupling, C—C bond, Kadio—Chodkevich and Sonogashira reactions, catalysis, complexis of Cu, Au, Ag, Pd, and Fe, nanoparticles, nanoclusters

УДК 544.47

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ CO₂-РИФОРМИНГА МЕТАНА С ОБРАТНОЙ РЕАКЦИЕЙ СДВИГА ВОДЯНОГО ГАЗА

© 2023 г. Ahmad Reza Rahimi^a, Habib AleEbrahim^a,
Morteza Sohrabi^a, Seyed Mohammad Mahdi Nouri^{b, *}

^aDepartment of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, 159145 Iran

^bChemical Engineering Department, Faculty of Petroleum and Petrochemical
Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

*e-mail: m.nouri@hsu.ac.ir

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Синтез-газ является краеугольным камнем многих химических процессов для производства широкого спектра нефтехимических продуктов. В данной работе разработана математическая модель для исследования CO₂-риформинга метана в каталитическом реакторе с уплотненным слоем. Для моделирования установки риформинга разработана псевдооднородная двумерная математическая модель и методом конечных разностей решены полученные нелинейные уравнения в частных производных второго порядка. Предполагается, что в реакторе всегда протекает равновесная обратная реакция конверсии водяного газа для регулирования соотношения H₂/CO (≤ 1). Исследовано влияние рабочих условий, включая объемную плотность, пористость, температуру газа на входе и на стенках, диаметр реактора, общий молярный поток газа и отношение CH₄/CO₂ на входе, на производительность реактора. Кроме того, в исследовании изучалось влияние отношения H₂/CO (в диапазоне 0.7–1) на выход синтез-газа. Оценена валидность модели; найдено, что отклонение между результатами модели и экспериментальными данными является приемлемым.

Ключевые слова: моделирование, риформер, синтез-газ, псевдооднородная двумерная модель, парниковые газы, реакция сдвига водяного газа

DOI: 10.31857/S0453881123050088, **EDN:** TQXUYS

Mathematical Modeling of CO₂ Reforming of Methane with Reverse Water Gas Shift Reaction

Ahmad Reza Rahimi¹, Habib AleEbrahim¹, Morteza Sohrabi¹, and Seyed Mohammad Mahdi Nouri^{2, *}

¹*Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, 159145 Iran*

²*Chemical Engineering Department, Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran*

**e-mail: m.nouri@hsu.ac.ir*

Synthesis gas is the cornerstone of many chemical processes for manufacturing a broad range of petrochemical products. In this work, a mathematical model was developed for investigation of the CO₂ reforming of methane in a catalytic packed bed reactor. To simulate the reformer, a pseudo homogenous two-dimensional mathematical model was developed and the resulting nonlinear second order partial differential equations were solved using the finite difference method. It was assumed that equilibrium reverse water gas shift reaction always takes place in the reactor to adjust H₂/CO ratio (≤ 1). The effect of operating conditions, including bulk density, porosity, inlet gas and wall temperature, reactor diameter, total molar flow of gas and inlet CH₄/CO₂ ratio on the reactor performance were investigated. Finally, the study investigated the effect of H₂/CO ratio on the outlet synthesis gas product at the range of 0.7–1. The validity of the model was investigated and the deviation between the model results and the experimental data was acceptable.

Keywords: simulation, reformer, synthesis gas, pseudo-homogeneous two-dimensional model, greenhouse gases, water gas shift reaction

УДК 541.128:544.476:546:881+92

АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛ H_2 НА ПЛАТИНОВЫХ И ПЛАТИНОВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Н. С. Панина^а, *, Т. М. Буслаева^б, А. И. Фишер^а^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия^бМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

Квантово-химическим методом NEB DFT/PBE0/def2tzvp с построением путей минимальной энергии (МЕР) выполнено исследование активации молекул H_2 кластерами Pt_4 и Pt_3V . Показано, что в случае кластеров Pt_4 и Pt_3V на платиновых центрах происходит безбарьерная диссоциативная адсорбция молекул H_2 , тогда как на атоме ванадия в Pt_3V – молекулярная адсорбция водорода с небольшим ослаблением связи $H-H$, но без ее разрыва. Отмеченные особенности координации молекул H_2 объяснены на уровне метода МО. Установлено, что миграция атома H от одних металло-центров рассматриваемых кластеров к другим, как, возможно, и в явлении спилловера водорода, осуществляется при небольших активационных барьерах в направлении вектора смещения, соответствующего нормальному колебанию системы в переходном состоянии. В процессе миграции водорода выявлена значительная роль мостиковых групп $Pt-H-Pt$ и $V-H-Pt$, способствующих переходу атомов H от одного металлического центра кластера к другому.

Ключевые слова: платина, платино-ванадиевые катализаторы, миграция водорода, спилловер, DFT-моделирование, активационные барьеры реакций, переходные состояния

DOI: 10.31857/S0453881123050076, EDN: TSJBXS

1. ВВЕДЕНИЕ

Моно- и биметаллические катализаторы на основе Pt и Pt/V широко применяют в различных процессах: гидрирование, дегидрирование, риформинг, гидродеоксигенирование, получение химических веществ из возобновляемого сырья. Как правило, биметаллические катализаторы Pt/M (M – Cr , Sn , V , Mo , Ni , Cu , Pd , Rh и др.) существенно превосходят по своей активности традиционные монометаллические [1–10]¹. Во многих

из этих процессов, особенно включающих стадии гидрирования, в качестве источника водорода используется газообразный водород. Однако активация молекул H_2 , как правило, рассматривается без детального описания роли переходного металла при гомолитическом разрыве связи $H-H$ и миграции атомов H в каталитической системе.

В гетерогенном катализе существует понятие явления спилловера водорода (HSPE – Hydrogen Spillover Effect, англ. spillover – перетекание), открытого в 1964 г. и до сих пор не имеющего точного определения. Например, в обзорах [11, 12] приводятся, соответственно, такие формулировки этого явления, как межфазная диффузия адсорбированного водорода и динамическое поведение мигрирующих атомов водорода на поверхности катализатора, в работе [13] – транспорт активных частиц из одной фазы на другую. Явление спилловера характерно не только для водорода, но и кислорода, а также некоторых других частиц. Оно проявляется в катализе металлами или их соединениями, чаще всего нанесенными на

Сокращения и обозначения: DFT – теория функционала плотности (Density Functional Theory); NEB – метод Nudged Elastic Band; МЕР – путь минимальной энергии (Minimum Energy Path); МО – молекулярная орбиталь; АО – атомная орбиталь; TS – переходное состояние; min – минимум; q – заряд; $E_{\text{элек}}$ – полная электронная энергия (E_{total}); ZPE – энергия нулевых колебаний; а. е. – атомные единицы энергии; HSPE – явления спилловера водорода (Hydrogen Spillover Effect).

¹ Следует заметить, что катализатор на основе Pt_3V , получение которого описано в работе [10], предполагается использовать в процессе гидрирования/дегидрирования толуола/метилциклогексана.

дисперсное или пористое вещество — подложку, состоящую из других металлов или их оксидов, а также из различных углеродных материалов. Согласно [11] инициаторами спилловера водорода преимущественно являются кластеры металлов *d*-элементов Pt, Pd, Ni, Rh, Cu и др. Нанесенный катализатор должен обладать достаточно высокой дисперсностью, чтобы обеспечить хороший контакт с водородом, но не образовывать с ним слишком прочные связи. В соответствии с данными, приведенными в [11], процесс гидрирования происходит в основном с участием водорода из газовой фазы на центрах, созданных благодаря спилловеру. Большинство исследователей полагают, что его начальной стадией является гомолитическая диссоциация молекул водорода на кластерах металла или его соединений. Согласно различным гипотезам, отмеченным в [12, 13], водород мигрирует либо в форме сольватированного протона, либо в виде протон-электронной пары, либо в виде атомарного водорода.

Авторами обзоров [11, 12, 14] подчеркивается большая роль явления спилловера водорода в увеличении активности каталитических систем в важнейших технологических процессах с участием молекулярного водорода. Согласно [12] исследования этого явления в последние 20 лет переживают взрывной рост, что отчасти обусловлено его возможностями, связанными с созданием материалов для накопления и хранения водорода. Вместе с тем всестороннего понимания явления спилловера водорода по-прежнему нет, тогда как дальнейшее выяснение его природы и закономерностей должно способствовать решению проблемы рационального конструирования новых материалов с заданными свойствами.

В настоящее время развитие вычислительных методов квантовой химии и появление мощных программных комплексов позволяет не только рассчитывать термодинамические характеристики реакций, но и моделировать сложные химические процессы и их механизмы с оценкой энергий переходных состояний. В связи с этим появляется все больше теоретических работ, посвященных таким исследованиям. К ним относится и моделирование каталитических реакций молекулярного водорода с участием переходных металлов, например [13–23].

Квантово-химическим моделированием взаимодействия молекулярного водорода с кластером палладия (метод DFT/B3LYP/HW) в работе [24] нами было подтверждено, что в элементарном акте реакции молекула H_2 присоединяется к одной из вершин модельного кластера Pd_4 с практически безбарьерным разрывом связи H–H. В [24] были также получены данные о миграции атомов H вдоль ребер или граней Pd_4 к другим металлическим центрам, названной там “растеканием”. Эта

миграция, рассматриваемая на атомно-молекулярном уровне, соответствует в более узком аспекте проявлению эффекта спилловера водорода. Вместе с тем причина миграции атомов H по поверхности кластера в [24] не была установлена.

Полученные в [24] выводы о практически безбарьерной диссоциации молекулы водорода на металлических кластерах совпадают с результатами других исследований, например, представленными в более поздней работе [25], где квантово-химическим методом DFT/PBE/SBK изучено взаимодействие водорода с кластерами интерметаллидов Pt/Sn и рассмотрена адсорбция водорода на центрах Pt. Для кластеров, имеющих контакты Pt–Pt, установлено описанное выше явление спилловера водорода. Однако причины, порождающие это явление, в [25] также не были раскрыты.

Целью настоящей работы является выявление особенностей миграции водорода по металлическим кластерным центрам со сравнительной оценкой возникающих при этом энергетических барьеров, а также получение структур ключевых интермедиатов и продуктов. Представленное исследование является возобновлением ранее проводившегося нами квантово-химического изучения активации молекул H_2 кластерами Pd_4 [24] и расширением его на моно- и биметаллические катализаторы гидрирования на основе Pt и Pt/V.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследование каталитических систем с описанием структур переходных состояний (TS) и оценкой энергетических барьеров отдельных стадий реакций выполняли широко используемым в последнее время квантово-химическим методом NEB (Nudged Elastic Band) [26, 27], реализованным в программном комплексе ORCA-5.0 [28–31]. Построение пути минимальной энергии реакции (MEP — Minimum Energy Path) проводили методом DFT с функционалом PBE0/def2tzvp [32, 33]. Все критические точки кривых MEP (минимумы и TS), полученные методом NEB, далее уточняли с помощью одной из стандартных схем оптимизации [34]. При расчете переходных состояний оптимизацию осуществляли с коррекцией градиента по методу Ньютона. В критических точках при расчетах активационных барьеров учитывали энергии нулевых колебаний (ZPE), что не предусмотрено при построении MEP методом NEB и, как правило, приводит к уменьшению их значений. В связи с такой “переоптимизацией” на несущих важную иллюстративную функцию графиках MEP относительные величины барьеров TS и их уточненные значения могут немного различаться.

Молекулярные орбитали (МО) строили с применением программы Multiwfn [35], визуализацию молекулярных структур и нормальных коле-

Таблица 1. Энергетические характеристики кластера Pt₄ в состояниях различной мультиплетности

Кластер Pt ₄			
мультиплетность	симметрия	$E_{\text{элек}}$, а. е.	ZPE, а. е.
1	C_{2v}	–477.330633	0.001940
1	C_s	–477.298275	0.001879
3	C_{2v}	–477.346842	0.001885
3	D_{3h}	–477.261734	0.001718
3	$\sim D_{4h}$	–477.323076	0.001838
5	D_{2d}	–477.340384	0.001961
5	C_1	–477.310822	0.001656
5	C_{2h}	–477.319106	0.001798
7	C_2	–477.297040	0.001871
7	D_{2h}	–477.307407	0.002038
7	C_s	–477.267726	0.001457
9	C_{3v}	–477.247209	0.001683
9	D_2	–477.251974	0.002016

баний выполняли с помощью программы Chem-Craft [36].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Выбор модели монометаллических кластеров и спиновых состояний для платиновых и платинованадиевых каталитических систем

В соответствии с [37–39] (номера в базе данных ICSD 180976, 180978, 105840, 105841) простейшие фрагменты платиновых и платино-ванадиевых катализаторов имеют тетраэдрическое строение: Pt₄ и Pt₃V. Для некоторых дальнейших теоретических построений отметим, что расстояния между атомами металлов в этих фрагментах составляют не более 2.8 Å. В настоящей работе при использовании в квантово-химических расчетах расширенного набора атомных гауссовых функций def2tzvp с целью сокращения числа базисных функций моделирование процессов на поверхности кластеров ограничено простейшими модельными фрагментами Pt₄ и Pt₃V.

Оптимизация геометрии структур кластера Pt₄ в нескольких спиновых состояниях показала, что у этих изолированных систем наименьшей энергией обладает кластер в триплетном состоянии, тогда как кластеры в квинтетном и синглетном состояниях имеют более высокие значения энергии (табл. 1). Поэтому для дальнейших исследований рассматриваемых каталитических реакций с участием Pt₄ был выбран триплетный канал их прохождения. В оптимизированном кластере Pt₄ имеет место небольшое отклонение от правильной тетраэдрической структуры, характерной для

синглетного кластера, что вызвано различиями в симметричности d -электронного облака в других спиновых состояниях. Среднее значение межатомного расстояния в оптимизированном в настоящей работе триплетном кластере Pt₄ составляет 2.59 Å, что немного меньше, чем в экспериментальных данных [37], но очень близко к аналогичному расстоянию для Pt₄, полученному в DFT расчете [15] – 2.58 Å. С несимметричностью d -электронного облака связаны и различия в зарядах на атомах кластера. Так, оцениваемые заряды в наиболее устойчивом триплетном состоянии кластера Pt₄ в классическом варианте по Малликену [40] $q(\text{Pt}_1) = q(\text{Pt}_2) = -0.039$, $q(\text{Pt}_3) = q(\text{Pt}_4) = 0.039$ (е) и по Хиршфельду [41] $q(\text{Pt}_1) = q(\text{Pt}_2) = -0.033$, $q(\text{Pt}_3) = q(\text{Pt}_4) = 0.033$ (е) практически совпадают и свидетельствуют о его небольшой поляризации.

Оптимизация геометрии структур модельных кластеров Pt₃V в различных спиновых состояниях показала, что среди них наименьшей энергией с очень близкими значениями обладают кластеры в квинтетном и секстетном состояниях (табл. 2). При решении поставленных в работе задач отличия в полученных результатах для соединений в этих состояниях оказались несущественными. Поэтому здесь и далее приводятся данные только для одного из двух каналов реакций с учетом кластеров Pt₃V – квинтетного.

В случае биметаллического кластера Pt₃V из-за разности в электроотрицательности атомов Pt и V поляризация фрагментов более значительна, чем в кластере Pt₄, что подтверждается величинами рассчитанных зарядов. По Малликену они состав-

Таблица 2. Энергетические характеристики кластера Pt_3V в состояниях различной мультиплетности

Кластер Pt_3V			
мультиплетность/геометрия	симметрия	$E_{\text{элек}}, \text{ а. е.}$	ZPE, а. е.
2	C_s	-1301.785855	0.002191
4	C_s	-1301.818886	0.002224
4/плоская	C_s	-1301.812456	0.002016
6	C_s	-1301.816632	0.002313
6/плоская	C_s	-1301.809325	0.002100
8	C_s	-1301.787037	0.002283
10	C_s	-1301.732699	0.001780
12	C_s	-1301.633441	0.001865

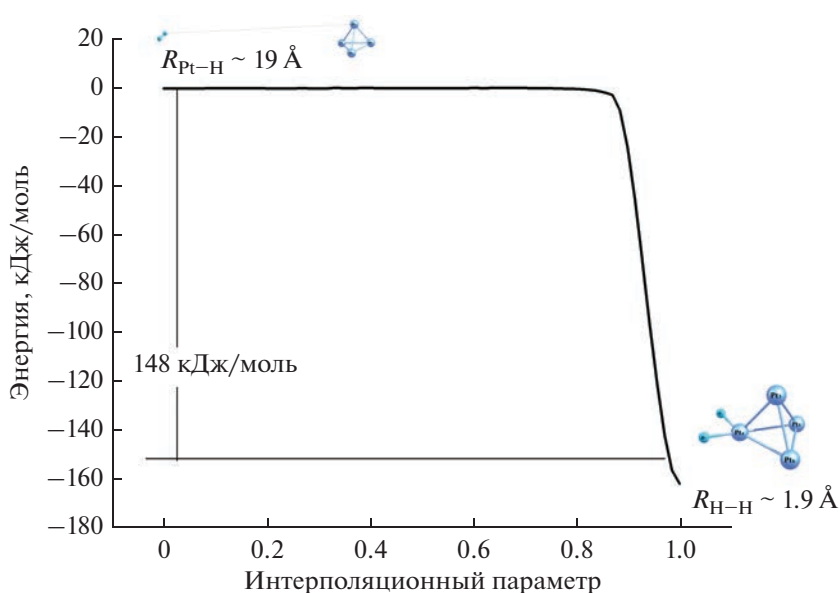
ляют $q(V_1) = +0.309$, $q(Pt_2) = q(Pt_3) = -0.132$ (е), $q(Pt_4) = -0.045$ (е). Абсолютные значения зарядов по Хиршфельду несколько отличаются от малликовских, но отражают аналогичные тенденции: $q(V_1) = +0.251$, $q(Pt_2) = q(Pt_3) = -0.107$ (е), $q(Pt_4) = -0.037$ (е). Такая поляризация кластера Pt_3V обеспечивает ориентирование нуклеофильных реагентов к атому V, в то же время как электро-, так и нуклеофильные центры реагентов могут нацеливаться на различные атомы Pt.

3.2. Взаимодействие модельных кластеров Pt_4 и Pt_3V с молекулами водорода

Экспериментальное значение энергии связи H–H в молекуле H_2 составляет 436 кДж/моль [42]. Энергия, которая требуется для разрыва этой связи в изолированной молекуле H_2 , вычисленная в

настоящей работе в используемом варианте метода расчета, составила ~475 кДж/моль. Оценим методом NEB энергию, связанную с присоединением H_2 и разрывом связи H–H на кластере Pt_4 . Полученная кривая МЕР этой реакции представлена на рис. 1.

При движении молекулы H_2 к кластеру Pt_4 с расстояния 19–20 Å на кривой МЕР имеются малоразличимые мелкие локальные минимумы и максимумы, связанные с электростатической настройкой ориентации реагентов. На расстоянии ~5 Å длина связи H–H в молекуле H_2 начинает увеличиваться, а при присоединении H_2 к одному из атомов кластера Pt_4 происходит ее разрыв и резкое понижение полной энергии системы. В результате практически безбарьерно образуется оптимизированный продукт $Pt_3Pt(2H)$ без связи между атомами водорода, аналогичный описан-

**Рис. 1.** Кривая МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к кластеру Pt_4 с образованием продукта $Pt(2H)Pt_3$.

ному ранее в работе [24] для кластера Pd_4 . Разность уточненных значений энергий оптимизированных реагентов H_2 и Pt_4 и продукта $Pt_3Pt(2H)$ свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция протекает с выделением ~ 148 кДж/моль.

В настоящей работе детали процесса образования продукта $Pt_3Pt(2H)$ проявились при анализе характера МО и их энергий, полученных методом NEB. После приближения молекулы H_2 к одной из вершин кластера Pt_4 на расстояние ~ 5 Å прослеживается сближение энергий σ -связывающей МО H_2 и МО, состоящих преимущественно из $5d$ -АО Pt. По окончании процесса полной оптимизации в продукте $Pt_3Pt(2H)$ (рис. 2а) указанные занятые МО (рис. 2б и 2в) сближены до значений энергий -10.99 и -10.88 эВ. На основе этих канонических МО методом Эдмистона–Руденберга с помощью программы Multiwfn [34] построены две равноценные гибридные МО, локализованные на разных связях Pt–H (рис. 2г и 2д). В продукте $Pt_3Pt(2H)$ таким образом оказались пространственно разделены атомы H с небольшими положительными зарядами (0.03 e), препятствующими их объединению.

Для демонстрации того, каким образом молекулы H_2 могут присоединяться к рассматриваемым металлическим кластерам, нами были получены оптимизированные модельные структуры Pt_4 и Pt_3V с одной и несколькими молекулами H_2 , связанными с атомами металла разными способами. При оптимизации геометрии систем $\{8H_2 + Pt_4\}$ и $\{8H_2 + Pt_3V\}$ в качестве начального приближения выбирали случайное расположение молекул H_2 на значительном удалении от кластера, затем проводили их полную оптимизацию. Из рис. 3 видно, что у атома Pt может иметь место самая разнообразная координация водорода – при диссоциативной адсорбции H_2 к Pt присоединяются как два, так и один атом H, и возможно образование мостиковой группы Pt–H–Pt. Возникновение таких связей атома H с двумя атомами металла отмечалось ранее в [23–25]. При адсорбции к платине молекула H_2 может координироваться к металлу и без гомолитического разрыва связи H–H. В то же время при адсорбции H_2 ванадиевым центром в рассматриваемых кластерах был установлен только молекулярный тип координации.

Как и в случае Pt_4 , для кластера Pt_3V был проведен расчет кривой МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к атому ванадия (рис. 4).

В продукте $Pt_3V(H_2)$ остается связь H–H. В его оптимизированной структуре (рис. 5а) молекула H_2 практически сохраняет свою индивидуальность: межатомное расстояние H–H по сравнению с расстоянием 0.746 Å в свободной молекуле H_2 увеличивается в кластере $Pt_3V(H_2)$ только до

0.782 Å. Анализ системы МО кластера $Pt_3V(H_2)$ показывает, что орбиталь с энергией $E = -14.35$ эВ хоть и имеет небольшой вклад АО ванадия, но практически является σ -связывающей МО молекулы H_2 (рис. 5б). В то же время МО этого кластера, включающие $3d$ -АО ванадиевого центра имеют энергии, близкие к -5 эВ, то есть слишком далеки от указанной МО H_2 , чтобы при сближении реагентов смешиваться с образованием равноценных гибридных МО, как это было возможно в кластере $Pt_3Pt(2H)$. Поэтому для молекулы H_2 , присоединяющейся к атому V, характерна молекулярная адсорбция, при которой химическая связь H–V описывается МО с энергией -5.47 эВ, содержащей $3d$ -АО ванадиевого центра и s -АО каждого H в отдельности (рис. 5в). При этом, поскольку основная доля электронной плотности H_2 вовлечена в образование связи H–H, связи H–V являются довольно слабыми с длинами ~ 2.0 Å, что гораздо больше длин связей H–Pt в $Pt_3Pt(2H)$, составляющих ~ 1.5 Å (рис. 2а) при близких значениях атомных радиусов ванадия и платины 1.34 и 1.38 Å [43], соответственно. Различия в характере и прочности образующихся связей водород–металл в кластерах $Pt_3Pt(2H)$ и $Pt_3V(H_2)$ объясняют и большую разницу в тепловых эффектах реакций адсорбции водорода (рис. 1, 2).

В случае биметаллического кластера Pt_3V в общие МО входят как $3d$ -АО ванадия, так и $5d$ -АО платины с разными вкладами и энергиями. Поэтому для более корректного сопоставления энергий МО реагентов при их сближении – σ -связывающей МО H_2 и соответствующих ей МО, состоящих преимущественно из $3d$ -АО ванадия, аналогичные расчеты были проведены с кластером V_4 . Результаты оптимизации системы $\{H_2 + V_4\}$ свидетельствуют о присоединении молекулы H_2 к V также без разрыва связи H–H (рис. 5г). Анализ МО показал, что и в них не обнаруживается таких близких по энергии МО, как в случае $\{H_2 + Pt_4\}$: связывающая σ -МО H_2 на кластере V_4 (рис. 5д) имеет энергию -12.89 эВ, а ближайшие к ней МО состоят преимущественно из $3d$ -АО ванадия (рис. 5е, 5ж) с энергиями $E = -6.53$, -5.50 эВ и выше, то есть энергетически очень далеки от нее. Поэтому, в отличие от $5d$ -АО платины, указанные выше МО ванадия и H_2 не могут быть вовлечены в образование общих связей. Отметим, что рассчитанное значение энергии -6.53 эВ для занятой МО, состоящей практически из $3d$ -АО ванадия в системе $\{H_2 + V_4\}$, близко к экспериментальному значению энергии ионизации его $3d$ -электрона, равному 6.75 эВ [44]. Проведенное сопоставление МО для Pt_4 , Pt_3V , и V_4 важно еще в том аспекте, что позволяет распространить полученные здесь результаты на промежуточные Pt_2V_2 , PtV_3 и более сложные структуры с участием атомов Pt и V.

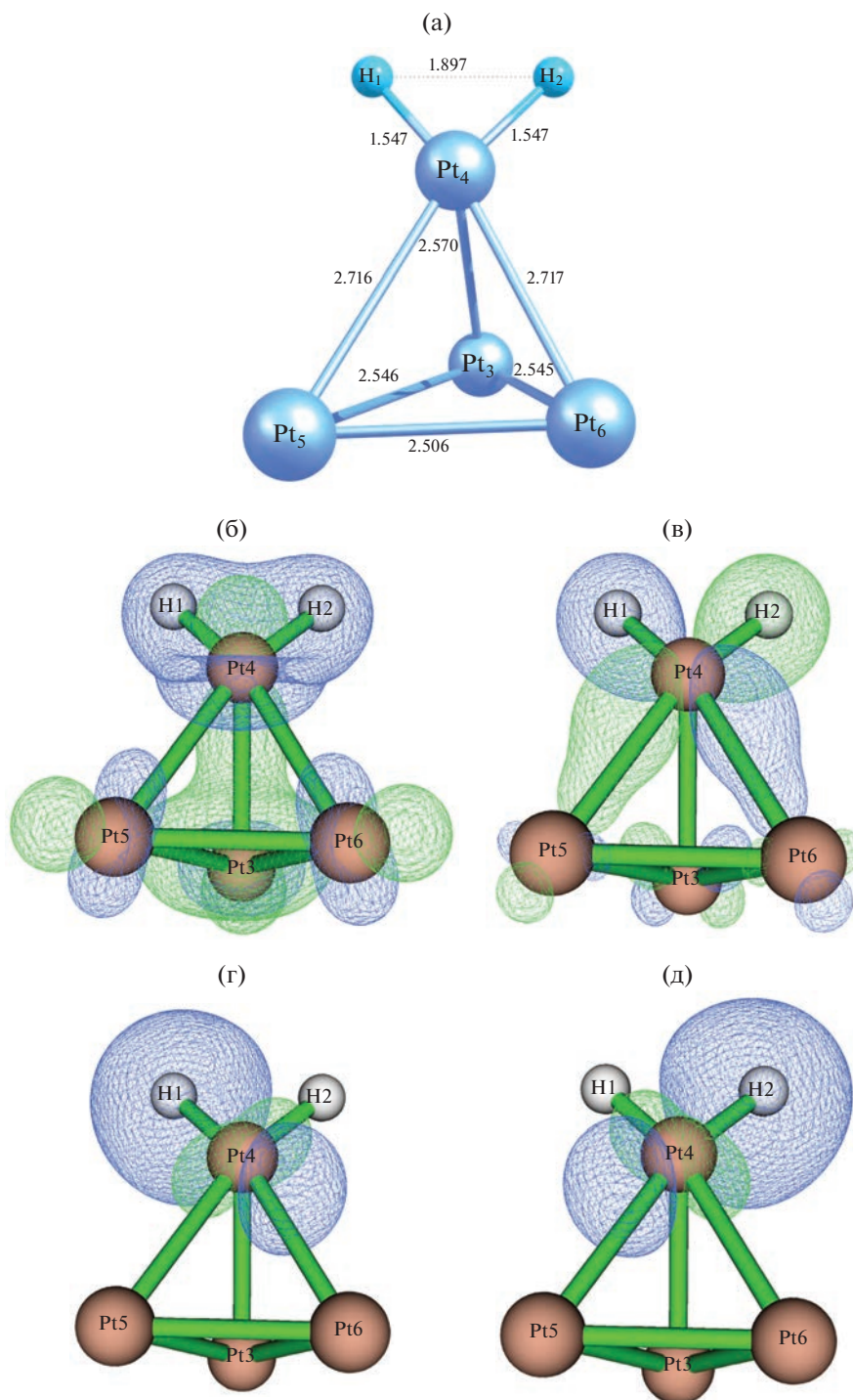


Рис. 2. а — Оптимизированная структура Pt(2H)Pt_3 ; б, в — канонические МО Pt(2H)Pt_3 ; г, д — МО, локализованные на связях (Pt—H).

3.3. Влияние металлоцентров кластеров Pt_4 и Pt_3V на миграцию атомов H

В разделе 3.2 (рис. 3) показано, что молекулы H_2 могут аккумулироваться на атомах металла кластеров Pt_4 (и Pd_4 [24]) с безбарьерным порождением активных частиц — атомов H, закрепляю-

щихся на вершинах кластерных единиц. В этом разделе и далее в работе нижние индексы без скобок указывают количество атомов, а в скобках — номер атома. Для того, чтобы проследить возможные пути миграции атома водорода как по вершинам, так и по ребрам кластера, рассмотрим переход атома H, расположенного на

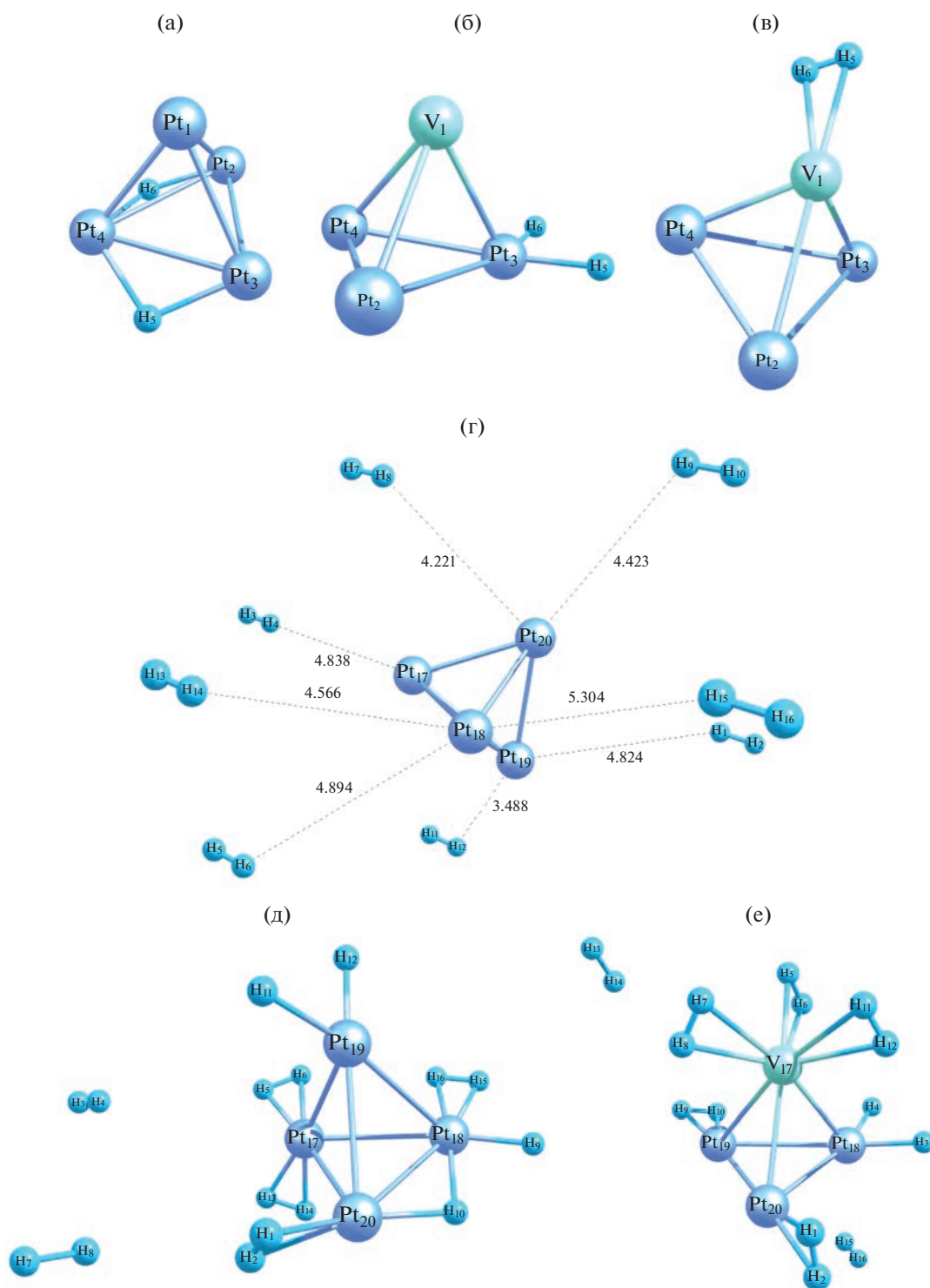


Рис. 3. Модельные структуры кластеров Pt и Pt/V с молекулами H_2 : а, б, в – оптимизированные $\{H_2 + Pt_4\}$ и $\{H_2 + Pt_3V\}$; г, д – исходная и оптимизированная $\{8H_2 + Pt_4\}$; е – оптимизированная $\{8H_2 + Pt_3V\}$.

атоме Pt₍₄₎, не напрямую к атому Pt₍₅₎, а через атом Pt₍₃₎. В этом случае получаются две отдельные кривые МЕР (рис. 6а и 6б), описывающие путь этого атома. Расчеты энергий критических точек кривых МЕР показали, что атомы H, не

отрываясь от кластерной единицы, могут мигрировать между металлическими центрами с барьерами менее 50 кДж/моль: $\Delta E(TS1) \approx 35$ кДж/моль, $\Delta E(TS2) \approx 39$ кДж/моль, $\Delta E(TS3) \approx 46$ кДж/моль, $\Delta E(TS4) \approx 45$ кДж/моль.

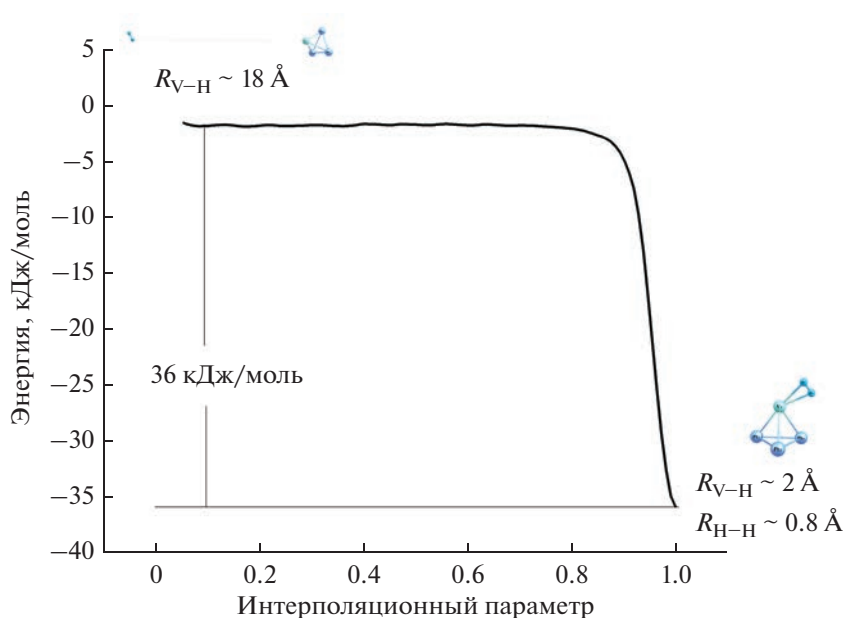


Рис. 4. Кривая МЕР реакции присоединения молекулы H_2 к кластеру Pt_3V с образованием продукта $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$.

Динамическое поведение атомов в составе молекул связано с их внутримолекулярными колебаниями. Они ведут к смещению ядер из положения равновесия, что делает возможным прохождение химических реакций. Вдоль пути реакции происходит реорганизации структуры реагентов — изменение углов между связями, длин связей, образование или разрыв связей. Практически всегда координата реакции проходит через точку переходного состояния [45]. В этой точке имеется одна мнимая частота, а соответствующий ей вектор нормального колебания определяет в конечном итоге геометрию продуктов реакции. Для лучшего визуального восприятия в приведенных TS на рис. 6 (и далее) красными стрелками показаны не все нормальные колебания системы, а только наибольшие по амплитуде смещения атомов, вовлеченные в колебания с мнимыми частотами в переходных состояниях, которые могут привести к перестройке структуры соединения.

Опишем подробно преобразования структур на пути минимальной энергии при миграции атомов H. На кривой МЕР на рис. 6а, начинающейся от энергии кластерной единицы $\text{Pt}(\text{H})\text{Pt}_3$ — **1**, в критической точке TS1 с барьером ~ 35 кДж/моль происходит колебательный разворот расположенных на $\text{Pt}_{(4)}$ атомов H, который соответствует нормальному колебанию структуры $\text{Pt}_{(4)}(\text{H})\text{Pt}_3$ с частотой $\nu = 577i \text{ см}^{-1}$. Этот разворот сопровождается небольшими внутренними растяжениями и сжатиями кластера, соответствующими на рис. 6а изменениям расстояний между атомами металла для структур **1**, TS1 и **min a**. Система стабилизиру-

ется образованием структуры **min a** с наклоном атома $\text{H}_{(2)}$ в сторону атома $\text{Pt}_{(3)}$.

Далее на кривой МЕР (рис. 6а) следует TS2, соответствующее нормальному колебанию с частотой $\nu = 438i \text{ см}^{-1}$, в котором происходит наибольшее смещение атома $\text{H}_{(2)}$ в сторону перекрывания его АО с орбиталями $\text{Pt}_{(3)}$. Барьер TS2 в 39 кДж/моль вызван удлинением расстояния $\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(4)}$ при зарождении новой связи $\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(3)}$. Поскольку расстояние между атомами в кластере как по указанным в разделе 3.1 экспериментальным данным, так и по результатам проведенных расчетов не превышает 2.8–2.9 Å, а сумма двух расстояний $\text{Pt}-\text{H}$ равна ~ 3.4 Å, то мостиковая связь $\text{Pt}-\text{H}-\text{Pt}$ может образоваться над ребром металлического кластера. Именно таким образом и происходит стабилизация структуры **2** (рис. 6а и 6б).

Затем на кривой МЕР, начинающейся от структуры **2** (рис. 6а и 6б), следует TS3, в котором происходит перемещение атома $\text{H}_{(2)}$ над кластерной гранью из атомов $\text{Pt}_{(3)}$, $\text{Pt}_{(4)}$ и $\text{Pt}_{(5)}$ в положение над ребром $\text{Pt}_{(3)}-\text{Pt}_{(5)}$ с образованием и разрывом промежуточной связи $\text{Pt}_{(4)}-\text{H}_{(2)}$. Это перемещение соответствует нормальному колебанию с частотой $\nu = 237i \text{ см}^{-1}$ и барьером TS3, равным 46 кДж/моль. В результате в **min b** (рис. 6б) над ребром металлического кластера снова образуется мостиковая связь $\text{Pt}_{(3)}-\text{H}_{(2)}-\text{Pt}_{(5)}$. В последнем TS4 с барьером 45 кДж/моль смещение атома $\text{H}_{(2)}$, соответствующее нормальному колебанию с частотой $\nu = 892i \text{ см}^{-1}$, разрывает его связь с атомом $\text{Pt}_{(3)}$. Система стабилизируется переходом $\text{H}_{(2)}$ полностью к атому $\text{Pt}_{(5)}$ в структуре **3** (рис. 6б). Таким

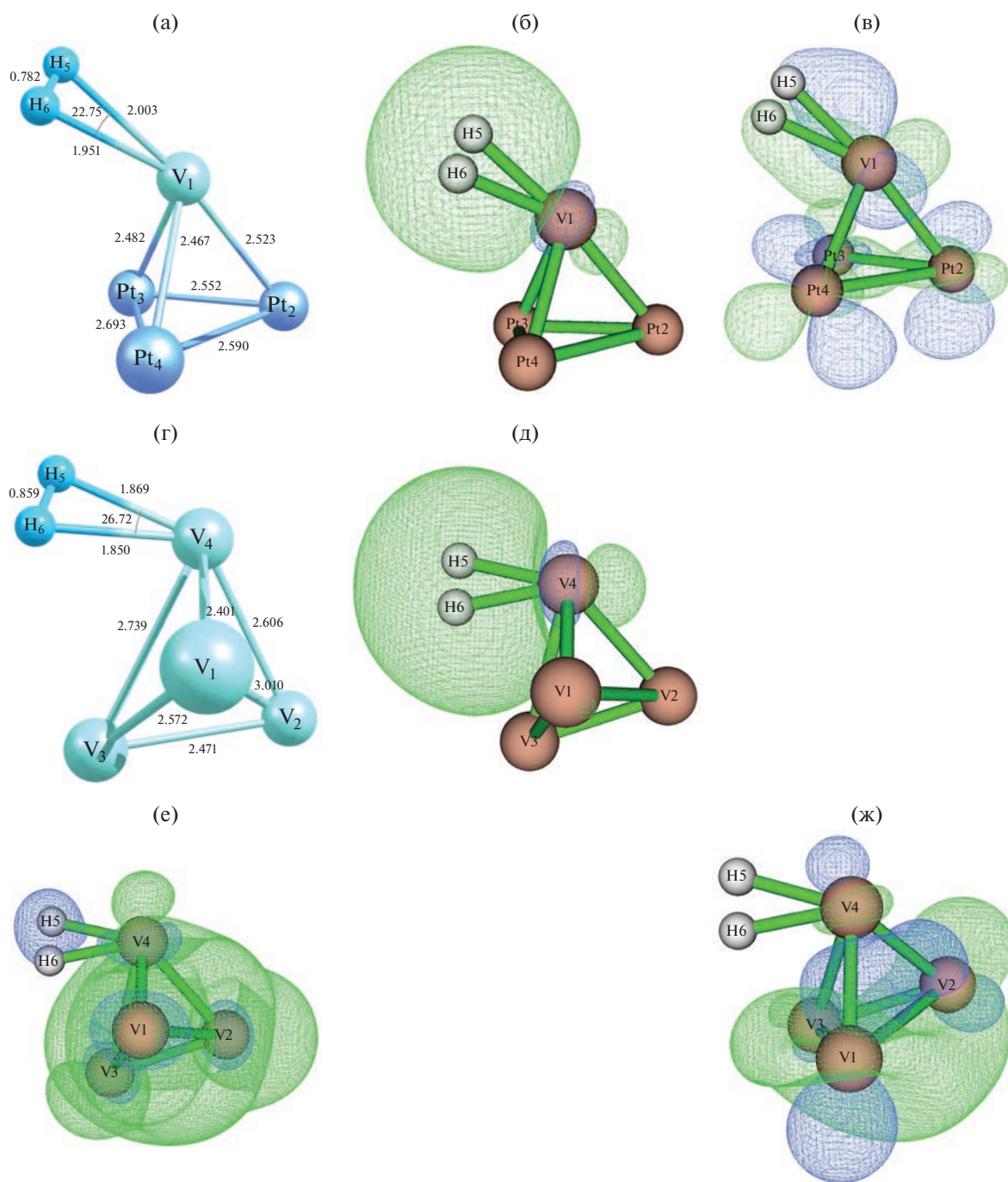


Рис. 5. а, г – Оптимизированные структуры модельных систем $\{H_2 + Pt_3V\}$ и $\{H_2 + V_4\}$; б, д – $\sigma_{св}$ -МО H_2 на кластерах Pt_3V и V_4 ; в – МО системы $\{H_2 + Pt_3V\}$ с $3d$ -АО ванадия; е, ж – МО системы $\{H_2 + V_4\}$ с наибольшими вкладами $3d$ -АО ванадия.

образом, атом $H_{(2)}$, не отрываясь от кластера Pt_4 , с барьерами TS менее 50 кДж/моль мигрирует по металлоцентрам от $Pt_{(4)}$ к $Pt_{(3)}$ и далее к $Pt_{(5)}$.

В случае кластера Pt_3V , как видно из рис. 3, на его атомах Pt возможна диссоциативная адсорбция молекулы водорода, а на атоме V – молекулярная. Рассмотрим первый случай – молекула

H_2 присоединяется к атому Pt с разрывом связи H–H. Кривые МЕР и соответствующие структуры в критических точках, позволяющие проследить путь реакции, приведены на рис. 7. Активационные барьеры при переходе от кластерной единицы структуры 1 – $Pt_{(3)}(2H)Pt_3V$, к структурам 2 и 3 имеют значения энергий $\Delta E(TS1) \approx 47$ кДж/моль и

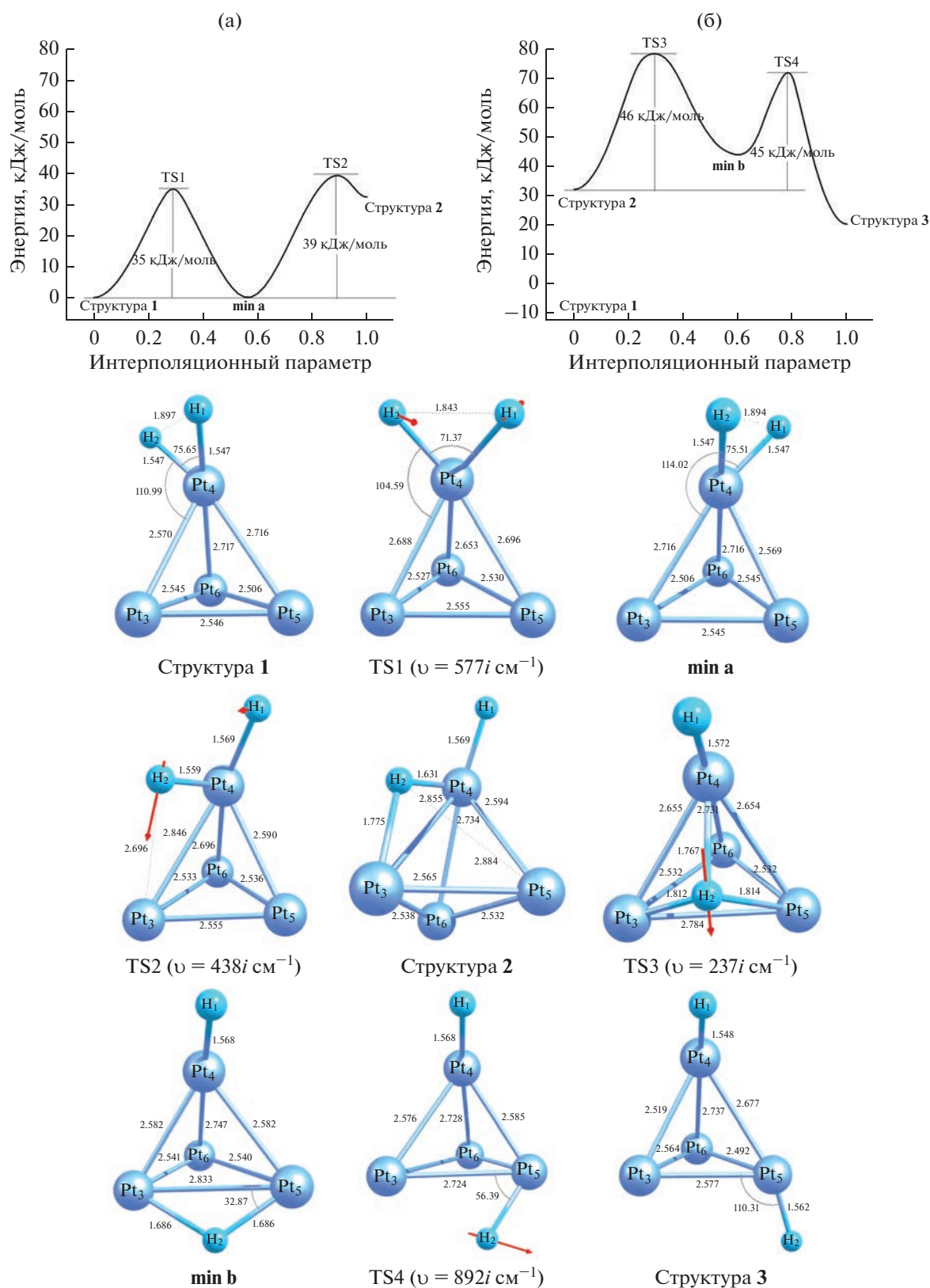


Рис. 6. а, б – Кривые МЕР перемещения атомов Н молекулы H_2 по поверхности кластера Pt_4 и соответствующие им структурные единицы.

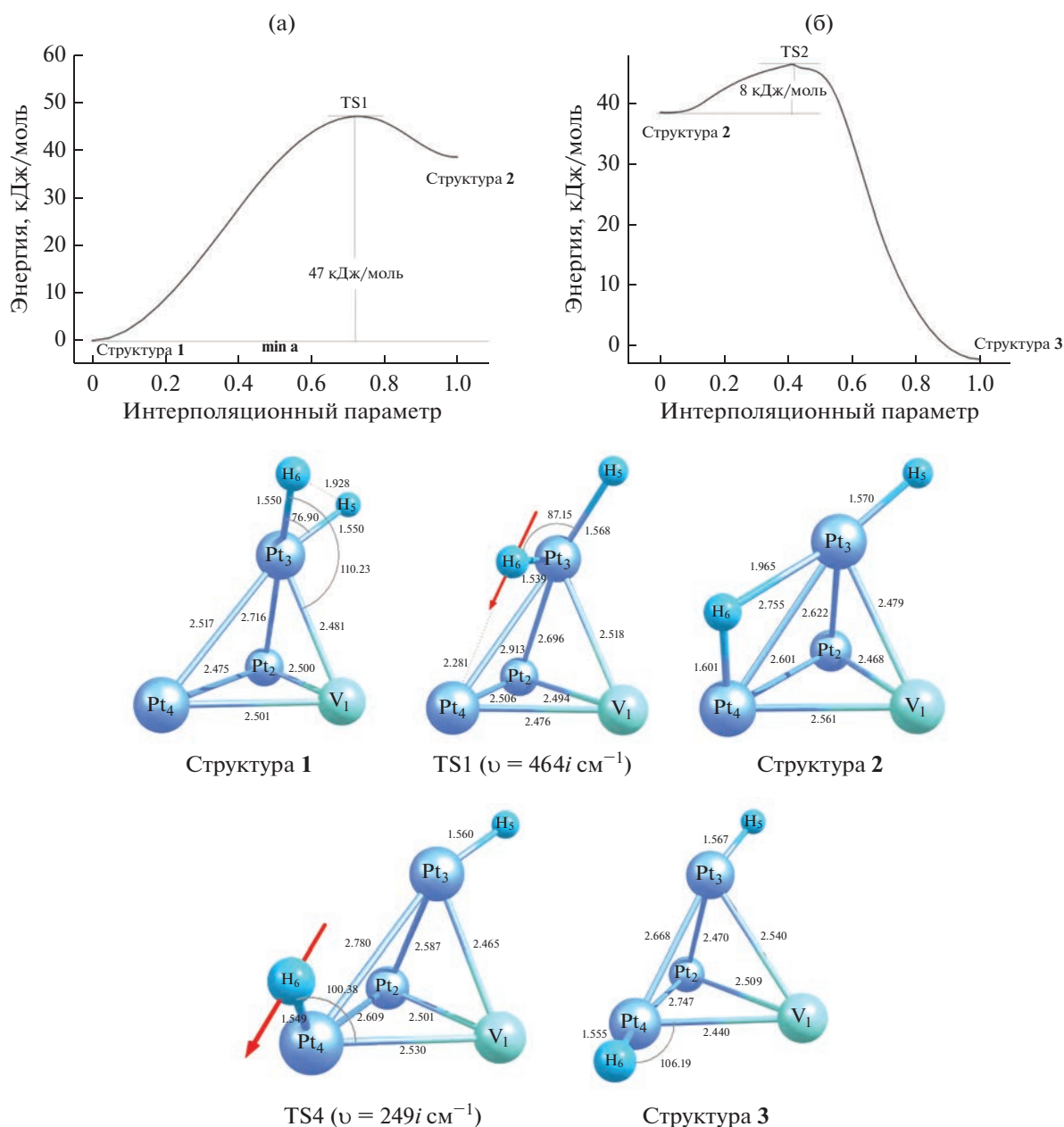


Рис. 7. а, б – Кривые МЕР для кластера Pt_3V с координацией атомов Н к атому Рт и соответствующие им структурные единицы.

$\Delta E(\text{TS2}) \approx 8$ кДж/моль. Колебательные движения атомов в TS приводят к уже описанным в предыдущем случае с кластером Pt_4 мостиковым группам $\text{Pt}-\text{H}-\text{Pt}$, посредством которых атом Н может ослаблять связь с одним атомом платины вплоть до ее разрыва и укреплять с другим, не затрагивая атом ванадия.

Рассмотрим второй случай – молекула H_2 присоединяется к атому V без разрыва связи Н–Н с образованием кластерной единицы $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$ (см. рис. 3, 5а). Начало кривой МЕР (рис. 8а) со-

ответствует структуре 1 – $\text{Pt}_3\text{V}(\text{H}_2)$. Структура TS1, свидетельствует о том, при колебательном смещении связанного с ванадием атома $\text{H}_{(6)}$, соответствующем нормальному колебанию с частотой $\nu = 170i \text{ cm}^{-1}$, происходит увеличение валентного угла $\text{H}_{(5)}-\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}$. Это в свою очередь приводит к переходу атома $\text{H}_{(6)}$ в область перекрывания с орбиталями атома $\text{Pt}_{(4)}$ и образованию мостиковой группы $\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}-\text{Pt}_{(4)}$ при разрыве связи Н–Н. Далее происходит разрыв длинной связи $\text{V}_{(1)}-\text{H}_{(6)}$, и атом $\text{H}_{(6)}$ целиком переходит на кластерный центр $\text{Pt}_{(4)}$.

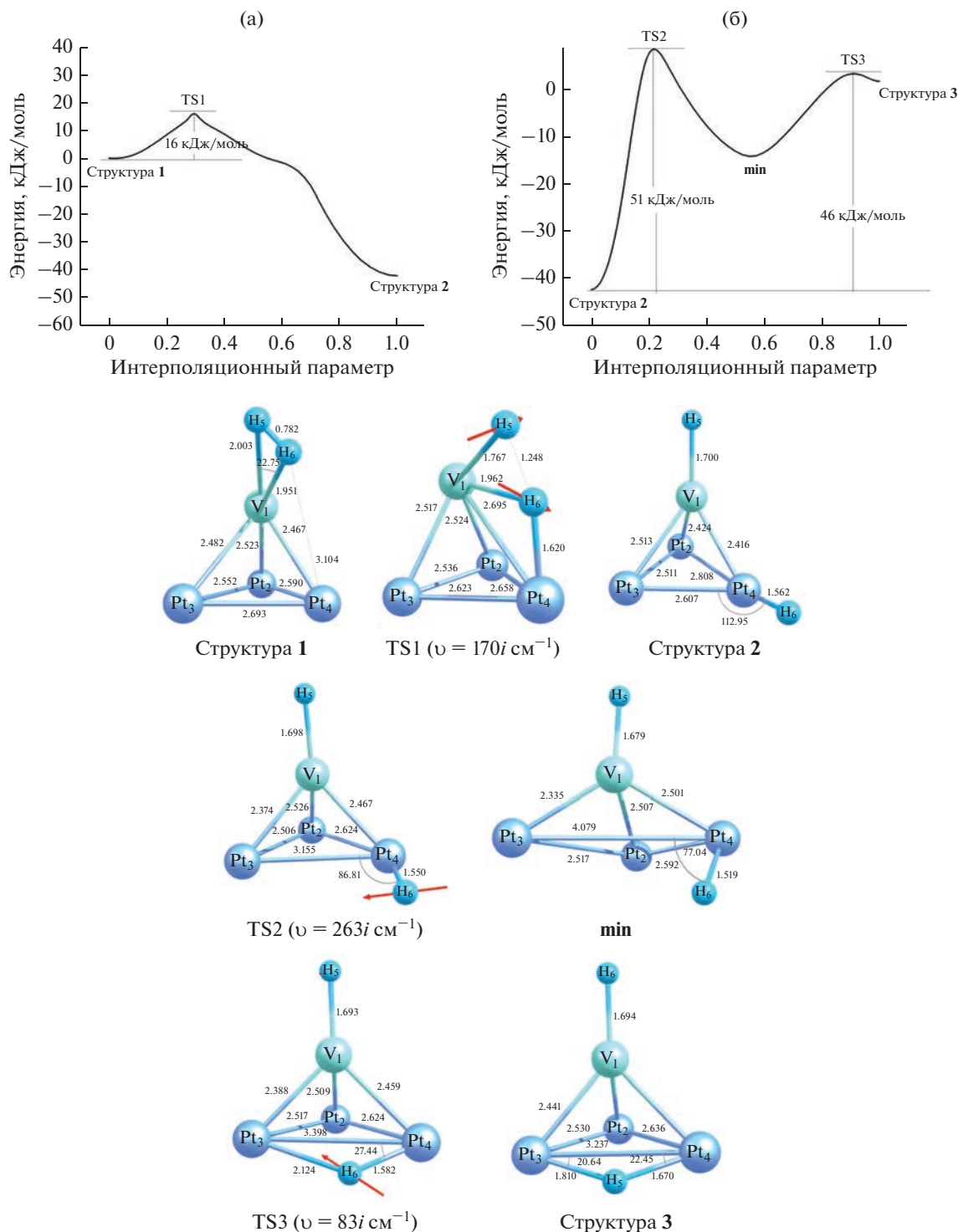


Рис. 8. а, б — Кривые МЕР для кластера Pt_3V с координацией атомов Н к атому V и соответствующие им структурные единицы.

Активационный барьер в TS1 при этих описанных превращениях в продукт $\text{VH}_{(5)}\text{Pt}_{(4)}\text{H}_{(6)}\text{Pt}_2$ (структура 2) составляет всего ~ 16 кДж/моль. Однако последующие переходы атома Н по платиновым центрам происходят с большими активационными барьерами в TS2 и TS3 — около 50 кДж/моль.

Для оценки возможности передвижения по кластеру Pt_3V второго атома Н, оставшегося на атоме V, получена отдельная кривая МЕР и соответствующие структуры (рис. 9). Они описывают переходы атома $\text{H}_{(5)}$ от ванадия вдоль кластерной единицы $\text{VH}_{(5)}\text{Pt}_{(4)}\text{H}_{(6)}\text{Pt}_{(3)}\text{Pt}_{(2)}$ (структура 1 и со-

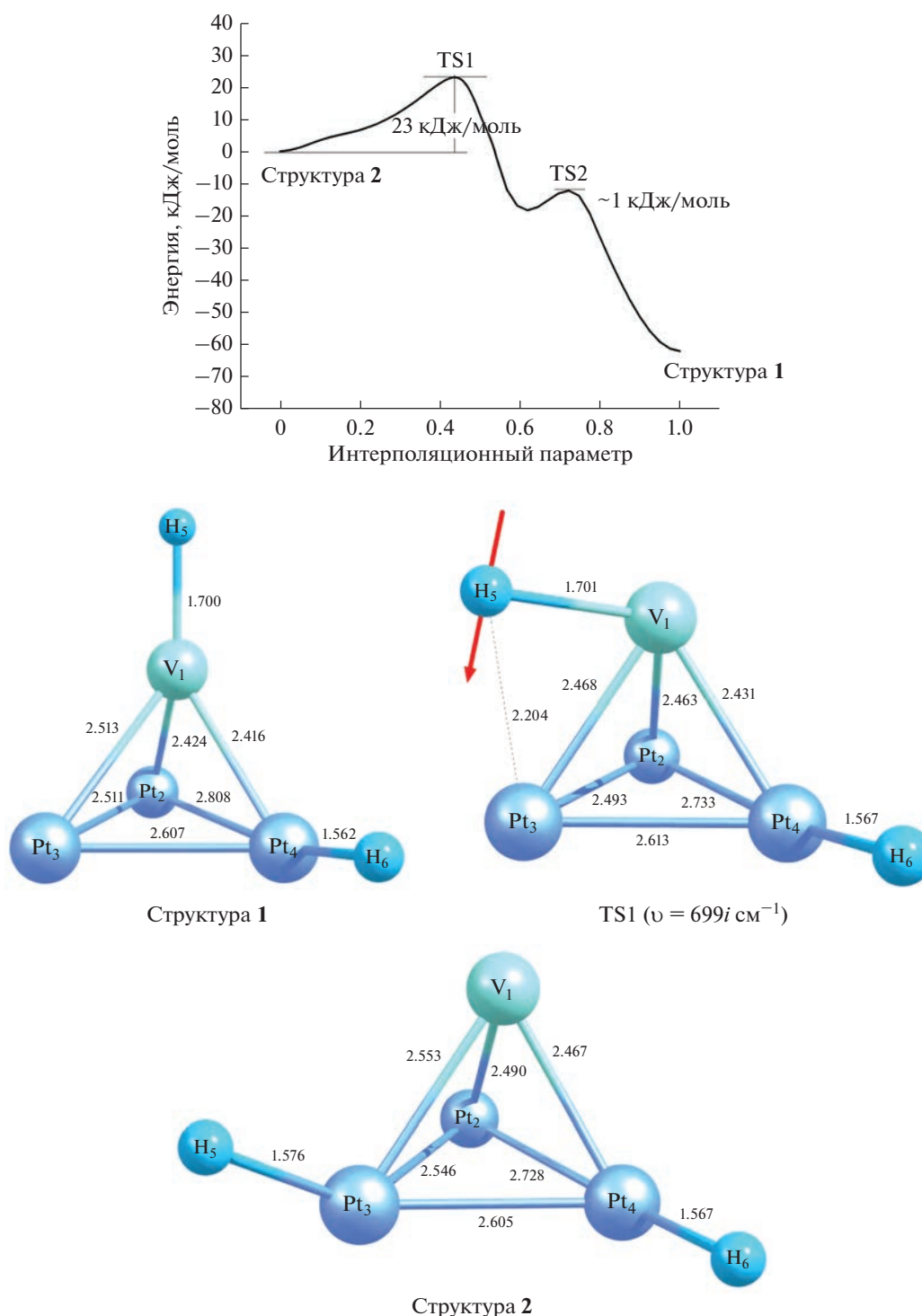


Рис. 9. Кривая МЕР для кластера Pt_3V с переходами второго атома H, присоединенного к ванадию, и соответствующие ей структурные единицы.

ответствующая ей структура **2** на рис. 8) на атом $Pt_{(3)}$ с образованием структуры **2** на рис. 9 – $VPt_{(3)}H_{(5)}Pt_{(4)}H_{(6)}Pt_{(2)}$.

Согласно полученным данным энергия, необходимая для начала миграции второго атома H по

металлоцентрам кластера Pt_3V от атома V, составляет только ~ 23 кДж/моль.

Суммируем данные (рис. 8, 9) по миграции атомов H, изначально связанных в молекуле H_2 на центре V кластера Pt_3V . Сначала на один из центров

Pt с незначительным барьером ~ 16 кДж/моль переходит первый атом Н, а затем также с малым барьером 23 кДж/моль осуществляется переход второго атома Н от V на другой атом Pt. Более значительные барьеры, но преимущественно менее 50 кДж/моль, как и в предыдущих рассмотренных случаях, возникают при миграции атомов Н между платиновыми центрами. Причина такого различия в энергиях барьеров TS обусловлена прочностью связей Н–V и Н–Pt, которые образуются при различной адсорбции молекул водорода (см. раздел 3.2). Несмотря на близкие радиусы атомов металлов, связи Н–V, сформировавшиеся при молекулярной адсорбции водорода, становятся значительно более длинными и потому менее прочными, чем связи Н–Pt, образующиеся при диссоциативной адсорбции молекулы H_2 . При соответствующих колебательных смещениях это облегчает миграцию атомов Н от ванадия на платину по сравнению с его переходами между атомами платины.

Из представленных на рис. 6–9 результатов можно сделать вывод, что колебательные смещения атомов, соответствующие в TS нормальным колебаниям с мнимыми частотами и вызывающие изменение структуры — длин связей, углов между ними или их разрыв, способствуют переходу атома Н из области перекрывания его АО с орбиталями одного атома Pt в область перекрывания с АО другого металлоцентра и образованию мостиковых групп Pt–Н–Pt над кластерными ребрами. Далее одна из этих связей может разорваться с небольшим и легко преодолеваемым активационным барьером. Образование мостиков Pt–Н–Pt позволяет атомам Н при колебательных смещениях с наибольшей амплитудой переходить от одного металлического центра кластера к другому с небольшими активационными барьерами в TS.

Следует отметить, что в соответствующих колебательных движениях геометрические параметры кластера играют важную роль. Если расстояния между атомами металла в кластере велики, то их орбитали не смогут эффективно перекрываться с АО атомов Н для образования новых связей, а если слишком малы, то в системах будет преобладать силы межатомного отталкивания.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе квантово-химическим методом NEB с построением пути минимальной энергии (MEP) проведено исследование активации молекул H_2 платиновыми и платинованадиевыми каталитическими кластерами. Подтверждена способность фрагментов Pt_4 и Pt_3V , а также ранее Pd_4 [24], практически безбарьерно аккумулировать водород на металлоцентрах. В случае кластеров Pt_4 и Pd_4 , а также Pt_3V при координации водорода

к атому Pt, происходит диссоциативная адсорбция молекул H_2 на атоме металла, тогда как для биметаллического кластера Pt_3V с координацией H_2 к атому V характерна молекулярная адсорбция — молекулы H_2 закрепляются на ванадии без разрыва связи Н–Н.

На уровне метода МО описаны отмеченные выше различия процессов активации водорода с участием кластеров платины и ванадия. В системе $\{Pt_4 + H_2\}$ при сближении реагентов на малые расстояния образуются две близкие по энергии занятые МО с вовлечением в них σ -связывающей МО H_2 и МО с наибольшим вкладом $5d$ -АО Pt, отвечающие формированию двух гибридных связей Pt–Н на одном металлическом центре с разделенными атомами Н. В модельных системах $\{V_4 + H_2\}$ и $\{Pt_3V + H_2\}$ при сближении реагентов σ -связывающая МО молекулы H_2 энергетически слишком отдалена от МО, состоящих из $3d$ -АО ванадия или их комбинации с $5d$ -АО Pt, и поэтому не смешивается с ними, в основном сохраняя связанность атомов водорода.

На примере кластеров Pt_4 и Pt_3V показано, что миграция атомов Н по металлоцентрам, приводящая к разрыву или возникновению связей, связана с нормальными колебаниями систем в переходных состояниях при небольших активационных барьерах. Образование в кластерной единице мостиковых групп Pt–Н–Pt и V–Н–Pt при соответствующих колебаниях создает условия для увеличения или уменьшения области перекрывания связывающих АО водорода и металла, что приводит к переходам атомов Н от одних атомов кластера к другим.

Эффект спилловера водорода представляет собой сложное явление, требующее расширения фактического экспериментального материала и совершенствования теоретических моделей. Однако установление причин, порождающих это явление, несомненно, должно включать исследования на уровне молекулярного взаимодействия. На основании результатов выполненной в этом направлении настоящей работы можно предположить, что явление спилловера водорода, как и описанной выше миграции атома Н по металлоцентрам, происходит при небольших активационных барьерах в направлении векторов смещений, соответствующих нормальным колебаниям системы в переходных состояниях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование выполнено с использованием компьютерных ресурсов, предоставленных Центром высокопроизводительных вычислений Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Souza L., Regalbuto J.R. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2010. V. 175. P. 715.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75143-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75143-0)
2. Chotisuwan S., Wittayakun J., Gates B.C. // *Ibid.* 2006. V. 159. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81570-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81570-3)
3. Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina P.R. // *Ibid.* 1998. V. 119. P. 647.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80505-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80505-3)
4. Smith M.W., Shekhawat D. // *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. Ch. 5. Catalytic Partial Oxidation.* 2011. P. 73.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10005-7>
5. Deng Q., Li X., Gao R., Jun Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S., Tsang S.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 50. P. 21294.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c08259>
6. Popov A.A., Shubin Yu.V., Bauman Yu.I., Plyusnin P.E., Mishakov I.V., Sharafutdinov M.R., Maksimovskiy E.A., Korenev S.V., Vedyagin A.A. // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. № 39. P. 495604.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb430>
7. Melnikov D., Stytsenko V., Saveleva E., Kotelev M., Lyubimenko V., Ivanov E., Glotov A., Vinokurov V. // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 6. P. 624.
<https://doi.org/10.3390/catal10060624>
8. Mitsudome T., Miyagawa K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Yamasaki J., Kitagawa Y., Kaneda K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 9381.
<https://doi.org/10.1002/ange.201704199>
9. Li K., An H., Yan P., Yang C., Xiao T., Wang J., Zhou S. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 8. P. 5846.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06268>
10. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Архипушкин И.А. // *Журнал общей химии.* 2020. Т. 90. № 11. С. 1780.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20110207>
11. Розанов В.В., Крылов О.В. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 2. С. 117.
<https://doi.org/10.1070/RC1997v066n02ABEH000308>
12. Shen H., Hao Li H., Yang Z., Li C. // *Green Energy Environ.* 2022. V. 7. № 6. P. 1161.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.01.013>
13. Дадаян А.К., Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А., Мясо-едов Н.Ф. // *Журнал физической химии.* 2021. Т. 95. № 5. С. 743.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721050095>
14. Xiong M., Gao Z., Qin Y. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 5. P. 3159.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05567>
15. Sihag A., Xie Z.-L., Thang H.V., Kuo C.-L., Tseng F.-G., Dyer M.S., Chen H.Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 42. P. 25618.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04419>
16. Chompoonut R., Kajornsak F., Noriaki S., Nawee K., Supawadee N. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 52. С. 23336.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.211>
17. Subramani M., Arumugam D., Ramasamy S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2023. V. 48. № 10. P. 4016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.220>
18. Guo J.-H., Li X.-D., Cheng X.-Lu., Liu H.-Y., Li S.-J., Chen G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 41. P. 19121.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.143>
19. Kostyukovich A., Gordeev E., Ananikov V. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 571.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.09.001>
20. Damte J.Y., Zhu Z.-J., Lin P.-J., Yeh C.-H., Jiang J.-C. // *J. Comput. Chem.* 2019. V. 41. № 3. P. 194.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26088>
21. Du J., Sun X., Chen J., Jiang G. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 49. P. 12825.
<https://doi.org/10.1021/jp107366z>
22. Zhang X., Xu C., Zhang Y., Cheng C., Yang Z., Hermansson K. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. V. 46. № 12. P. 8477.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.278>
23. Завелев Д.Е., Жидомиров Г.М., Цодиков М.В. // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 1. С. 5.
<https://doi.org/10.31857/S0453881120010153>
24. Мацура В.А., Панина Н.С., Потехин В.В., Украинцев В.Б., Хохряков К.А., Платонов В.А., Таценко О.М., Панин А.И. // *ЖОХ.* 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 1057. (Для англ. версии. Matura V.A., Panina N.S., Potekhina V.V., Ukraintsev V.B., Khokhryakov K.A., Platonov V.V., Tatsenko O.M., Panin A.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. P. 975.
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000045849.54881.4f>
25. Завелев Д.Е., Жидомиров Г.М., Цодиков М.В. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 404.
<https://doi.org/10.1134/S0453881118040160>
26. Henkelman G., Jonsson H.J. // *Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 22. P. 9901.
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
27. Asgeirsson V., Birgisson B.O., Bjornsson R., Becker U., Neese F., Riplinger C., Jónsson H. // *J. Chem. Theory Comput.* 2021. V. 17. № 8. P. 4929.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00462>
28. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. I. 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1002/wcms.81>
29. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. I. 22. P. 224108.
<https://doi.org/10.1063/5.0004608>
30. Neese F., Wennmohs F. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim a. d. Ruhr, Germany, ORCA Manual, Version 5.0.1. 2021. P. 775.
31. Neese F. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2022. V. 12. I. 5. P. e1606.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
32. Adamo C., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>

33. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541a>
34. Schlegel H.B. // *J. Comp. Chem.* 1982. V. 3. № 2. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
35. Lu T., Chen F. // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. I. 5. P. 580.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
36. <http://www.chemcraftprog.com>
37. Corbel G., Topic M., Gibaud A., Lang C.I. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 6532.
38. Waterstrat R.M. // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 1973. V. 4. P. 455.
39. Maldonado A., Schubert K. // *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 1964. V. 55. P. 619.
40. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. P. 1833.
<https://doi.org/10.1063/1.1740588>
41. Hirshfeld F. // *Theor. Chim. Acta.* 1977. V. 44. I. 2. P. 129.
<https://doi.org/10.1007/BF00549096>
42. Luo Y.R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies.* CRC Press. Boca Raton. FL. 2007.
<https://doi.org/10.1201/9781420007282>
43. Гринвуд Н., Эрншо А. *Химия элементов.* Т. 2. Москва: изд-во “БИНОМ. Лаборатория знаний”, 2008. С. 315. 473.
44. <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>
45. Лирсон Р. *Правила симметрии в химических реакциях.* Москва: Мир, 1979. С. 13–20.

Activation of Molecules H₂ on Platinum and Platinovanadium Clusters: Quantum-Chemical DFT Modeling

N. S. Panina^{1, *}, T. M. Buslaeva², and A. I. Fischer¹

¹*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
26 Moskovsky pr., St. Petersburg, 190013 Russia*

²*MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute
of Fine Chemical Technologies), Ave. Vernadsky, 86, Moscow, 119571 Russia*

*e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

The NEB DFT/PBE0/def2tzvp quantum-chemical method with the construction of minimum energy paths (MEP) was used to study the activation of H₂ molecules by Pt₄ and Pt₃V clusters. It is shown that, in the case of Pt₄ and Pt₃V clusters, barrier-free dissociative adsorption of H₂ molecules occurs on platinum centers, while molecular adsorption of hydrogen occurs on the vanadium atom in Pt₃V with a slight weakening of the H–H bond, but without its breaking. The noted features of the coordination of H₂ molecules are explained at the level of the MO method. It has been established that the migration of the H atom from one cluster metal center to another in the considered model clusters, as, possibly, in the phenomenon of hydrogen spillover, occurs at small activation barriers in the direction of the displacement vector corresponding to the normal vibration of the system in the transition state. In the process of hydrogen migration, a significant role of Pt–H–Pt and V–H–Pt bridging groups, which facilitate the transition of H atoms from one metal center of the cluster to another, has been revealed.

Keywords: platinum, platinum-vanadium catalysts, hydrogen migration, spillover, DFT modeling, activation barriers of reactions, transition states

УДК 541.145

СТРУКТУРНЫЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO/CoFe₂O₄

© 2023 г. Dheeraj Yadav^a, Rajni Shukla^a, *

^aDepartment of Physics, Deenbandhu Chhotu Ram University of Science
and Technology, Murthal, Sonapat, Haryana, 131039 India

*e-mail: Drrajnishukla.phy@dcrustm.org

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 23.03.2023 г.

Методом соосаждения синтезированы наночастицы ZnO и CoFe₂O₄ и сонохимическим методом получены композиты ZnO/CoFe₂O₄ (ZC1 (3 : 2), ZC2 (2 : 3), ZC3 (1 : 4)). Рентгеноструктурное исследование (XRD) показало присутствие двух фаз: гексагональной вюртцитной структуры ZnO и кубической структуры решетки CoFe₂O₄. С помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FESEM) обнаружена стержневидная структура наночастиц ZnO в форме цветка и агрегация наночастиц CoFe₂O₄. Элементный состав синтезированного материала подтвержден с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Характеристики светопоглощения материала определены с помощью УФ-видимой спектроскопии. Кроме того, ширина запрещенной зоны чистого и композитного материала была рассчитана с использованием графика Таука. ИР-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) выявила наличие катионных и анионных связей в различных междоузлиях. Магнитные свойства материалов изучали с помощью вибрационного магнитометра (VSM). Различные магнитные параметры, например M_s , M_r , H_c , n_B , и отношение M_r/M_s отслеживали по петле $M-H$. Фотокаталитические характеристики материалов при облучении УФ-светом определяли в реакции разложения красителя метиленового синего. Установлено, что эффективность композиционного материала ZC1 выше, чем эффективность ZnO, CoFe₂O₄ и композитов ZC2 и ZC3.

Ключевые слова: ZnO/CoFe₂O₄, структура шпинели, наноккомпозиты с гексагональной структурой вюрцита, соосаждение, сонохимия, фотокатализ, краситель метиленовый синий

DOI: 10.31857/S0453881123050155, **EDN:** TUPPOM

Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Photocatalytic Properties of ZnO/CoFe₂O₄ Nanocomposites

Dheeraj Yadav¹ and Rajni Shukla^{1, *}

¹*Department of Physics, Deenbandhu Chhotu Ram University of Science and Technology, Murthal, Sonapat, Haryana, 131039 India*

**e-mail: Drrajnishukla.phy@dcrustm.org*

ZnO and CoFe₂O₄ nanoparticles were synthesized via co-precipitation route and the composites ZnO/CoFe₂O₄ (ZC1 (3 : 2), ZC2 (2 : 3), ZC3 (1 : 4)) were obtained by the sonochemical process. X-ray diffraction (XRD) study reveals the existence of two phases in the material: a hexagonal wurtzite structure of ZnO and a cubic lattice structure of CoFe₂O₄. The flower-shaped rod-like structure of ZnO nanoparticles and agglomeration of CoFe₂O₄ nanoparticles are observed using field emission scanning electron microscopy (FESEM). The elemental composition of the synthesized material is confirmed through energy dispersive spectroscopy (EDS). Light absorbance performance of the material is determined by using UV-visible spectroscopy. Further, the band gap of pure and composite materials is calculated by employing a Tauc plot. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) reveals the creation of cationic and anionic bonding at different interstitial sites. The magnetic properties of the material were studied using vibrating sample magnetometer (VSM). Various magnetic parameters, for instance M_s , M_r , H_c , n_B , and M_r/M_s ratio were traced from $M-H$ loops. The photocatalytic performance of the materials under UV irradiation is examined through degradation of methylene blue (MB) dye. The efficiency of composite ZC1 is found to be better than that of pure ZnO, CoFe₂O₄ and composites ZC2 and ZC3.

Keywords: ZnO/CoFe₂O₄, spinel structure, hexagonal wurtzite structure nanocomposites, co-precipitation, sono chemical, photocatalysis, methylene blue dye

УДК 544.47

ЭФФЕКТИВНЫЙ И ПРАКТИЧНЫЙ ПРОЦЕСС СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА И БЕНЗОТИАЗОЛА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СЛОИСТЫМ ФОСФАТОМ ЦИРКОНИЯ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ

© 2023 г. Khadija Sadraoui^a *, Touayba Ahl El Haj^a **, Khalid El Mejdoubi^a,
Zakaria Benzekri^b c, Mounir El Hezzat^a, Said Boukhris^b, Brahim Sallek^{a, d} ***

^aLaboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, University Ibn Tofail, Kenitra, Morocco

^bLaboratory of Organic Chemistry, Catalysis and Environment, Department
of Chemistry, Faculty of Sciences, Ibn Tofail University, P.O Box 133, Kenitra, Morocco

^cLaboratory of Heterocyclic Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University Mohammed V, Rabat, Morocco

^dNational School of Chemistry, Ibn Tofail University, Kenitra, Morocco

*e-mail: khadija.sadraoui@uit.ac.ma

**e-mail: Touayba.ahlelhaj@gmail.com

***e-mail: sallek.brahim@uit.ac.ma

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Слоистые фосфаты циркония, синтезированные методом рефлюкса, прокаливали при различных температурах (200, 400 и 600°C). Каталитическую активность полученных твердых веществ испытывали в реакции конденсации *o*-фенилендиамина и *o*-аминотиофенола с различными ароматическими альдегидами. Условия реакции были оптимизированы с учетом некоторых параметров, контролирующих реакцию, а именно природы и объема растворителя и массы катализатора. Показано, что твердый ZrP-200 (слоистый фосфат циркония, прокаленный при 200°C) является наиболее эффективным катализатором для этой реакции, поскольку он обладает хорошей каталитической активностью и может быть повторно использован как минимум в пяти циклах при незначительном снижении каталитической активности. Предложен и обсужден возможный механизм синтеза бензимидазолов и бензотиазолов на основе ZrP-200.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор, фосфат циркония, температура прокаливания, синтез бензотиазолов, синтез бензимидазолов

DOI: 10.31857/S0453881123050106, EDN: TQJBZQ

An Efficient and Practical Process for the Synthesis of Benzimidazole and Benzothiazole Derivatives Catalyzed by Layered Zirconium Phosphate: Effect of Calcinations Temperature

Khadija Sadraoui^{1, *}, Touayba Ahl El Haj^{1, **}, Khalid El Mejdoubi¹, Zakaria Benzekri^{2, 3}, Mounir El Hezzat¹, Said Boukhris², and Brahim Sallek^{1, 4, ***}

¹Laboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, University Ibn Tofail, Kenitra, Morocco

²Laboratory of Organic Chemistry, Catalysis and Environment, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ibn Tofail University, P.O Box 133, Kenitra, Morocco

³Laboratory of Heterocyclic Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University Mohammed V, Rabat, Morocco

⁴National School of Chemistry, Ibn Tofail University, Kenitra, Morocco

*e-mail: khadija.sadraoui@uit.ac.ma

**e-mail : Touayba.ahlelhaj@gmail.com

***e-mail: sallek.brahim@uit.ac.ma

Abstract—In this work, layered zirconium phosphates were synthesized via a reflux method and calcined at different temperatures (200, 400, and 600°C). The catalytic activity of the prepared solids was tested in the condensation of *o*-phenylenediamine and *o*-aminothiophenol with various aromatic aldehydes. The reaction conditions were optimized taking into account some parameters that control the reaction, namely the nature and volume of the solvent and the mass of the catalyst. The results showed that solid ZrP-200 (layered -zirconium phosphate calcined at 200°C) is the best performing catalyst for this reaction, because it has good catalytic activity and can be reused for at least five cycles with only a slight decrease in catalytic activity. In addition, a possible mechanism for the synthesis of benzimidazoles and benzothiazoles over ZrP-200 was proposed and discussed at the end of this study.

Keywords: heterogeneous catalyst, zirconium phosphate, calcinations temperature, benzothiazoles synthesis, benzimidazoles synthesis

УДК 542.943

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2023 г. О. О. Гуль^а, *, П. Д. Поликарпова^а, **, А. В. Акопян^а, А. В. Анисимов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lesi00gul@gmail.com

**e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 14.05.2023 г.

Принята к публикации 17.05.2023 г.

Биметаллические гетерогенные катализаторы на основе SBA-15, содержащие в своем составе оксиды молибдена и железа, исследованы в реакциях окисления модельных смесей сероорганических соединений. Добавка железа (в виде оксида железа(III)) в количестве 0.05 мас. % к катализатору 5% Mo/SBA-15 была наиболее эффективной. исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оценено влияние основных параметров окисления (время Катализаторы реакции, температура, состав и количество катализатора, количество окислителя) на конверсию дибензотиофена как компонента модельной смеси. Подобраны оптимальные условия окисления, позволяющие достичь исчерпывающего превращения субстрата: мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин, 60°C. Катализаторы могут быть использованы не менее 5 циклов без потери активности при промежуточной промывке от продуктов окисления.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, дибензотиофен, пероксид водорода, оксиды переходных металлов, биметаллический катализатор, SBA-15

DOI: 10.31857/S0453881123050039, EDN: MYRFJB

ВВЕДЕНИЕ

При растущей потребности общества в топливе нефть в современном мире остается одним из основных источников энергии [1], что неизбежно приводит к возникновению комплекса технологических и экологических проблем. Процессы, связанные с добычей, транспортировкой и переработкой углеводородного сырья, увеличивают концентрацию ядовитых газов в атмосфере: оксидов серы, азота, углерода [2, 3]. При сгорании топлива в окружающую среду выделяется оксид серы, который становится причиной кислотных дождей, экологических проблем, респираторных заболеваний человека, коррозии технологического оборудования и т.д. [4]. Помимо кислотных дождей в

атмосфере также образуются тропосферный озон и кислотный смог [5].

Одним из наиболее перспективных альтернативных методов снижения содержания серы в топливе является окислительное обессеривание, которое позволяет достичь глубокого обессеривания за счет полного удаления устойчивых тиофеновых соединений. Основные преимущества процесса – низкая температура, атмосферное давление и широкий выбор доступных окислителей: пероксид водорода [6], воздух [7], органические пероксиды [8], озон [9], феррат калия [10]. Окисленные серосодержащие соединения могут быть селективно удалены методами адсорбции или экстракции [11].

В процессе окислительного обессеривания используются как гомогенные [12], так и гетерогенные [13, 14] катализаторы. Гомогенные каталитические системы обладают низкой стоимостью, но их сложно отделить от реакционной смеси. Поэтому предпочтение отдается системам на основе гетерогенных катализаторов, проявляющих высокую активность в процессе окисления за счет высокой площади поверхности используемых материалов, химической и гидротермальной стабиль-

Сокращения и обозначения: MeSPh – метилфенилсульфид; ДБТ – дибензотиофен; БТ – бензотиофен; 4-МДБТ – 4-метилдибензотиофен; 4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЈН – модель Баррета–Джойнера–Халенды; НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $S_{\text{уд}}$ – удельную площадь поверхности; $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор; $D_{\text{пор}}$ – диаметр пор; $A_{\text{уд}}$ – удельная активность.

ности [15]. В качестве носителей активной фазы в литературных источниках описано применение мезопористых материалов [16], цеолитов [17], пористых ароматических каркасов (PAF) [18], оксидов [19], силикоалюмофосфатов (SAPO) [20]. Известно, что для приготовления гетерогенных катализаторов окислительного обессеривания наиболее предпочтительным является мезопористый носитель SBA-15 благодаря своим структурным характеристикам и высокой термической стабильности [21]. SBA-15 демонстрирует самую высокую механическую стабильность и имеет более толстые стенки пор по сравнению с другими ранее полученными мезопористыми материалами, например MCM-41 [22], а наличие силанольных групп позволяет легко модифицировать поверхность SBA-15 различными химическими соединениями [23].

Чаще всего в состав катализатора окислительно-го обессеривания входят оксиды переходных металлов [24, 25], полиоксометаллаты (ПОМ) [26], ионные жидкости [27]. Оксиды переходных металлов вызывают наибольший интерес благодаря своей доступности, простоте синтеза и устойчивости в органических растворителях [28]. В процессе окислительного обессеривания активно изучаются монометаллические оксиды переходных металлов: вольфрама [29], молибдена [30], меди [31], хрома [32], титана [33] и кобальта [34]. Также известно и об эффективном применении Fe^{3+} в окислительном обессеривании сероорганических соединений [8], оксид которого привлекает внимание за счет сочетания каталитической активности и низкой стоимости [35]. Соединения на основе железа в гетерогенных системах позволяют избежать формирования гидроксида железа, способного выпадать в осадок, а также предоставляют возможность работать в широком диапазоне pH и легко отделять катализатор от реакционной смеси [36].

В процессе окислительного обессеривания перечисленные выше системы на основе переходных металлов в основном используются для повышения эффективности окислителя. Однако активность монометаллических катализаторов ограничена присутствием только одного металла в составе [37]. Биметаллические катализаторы могут реализовывать два разных механизма реакции окисления. Например, оксиды молибдена и вольфрама в присутствии пероксида водорода способны формировать активные пероксокомплексы [38], в то время как железосодержащие реагенты типа Фентона образуют в системе $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$ [39]. В работе [40] было экспериментально доказано, что $\text{O}_2^{\cdot-}$ являются основными радикалами, окисляющими дибензотиофен (ДБТ) в дибензотиофенсульфон (ДБТС).

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы впервые изучить влияние добавки оксида железа на активность молибденсодержащего катализатора 5% Mo/SBA-15. Был обнаружен и изу-

чен синергетический эффект двух металлов, подобран состав катализатора и оптимальные условия для окисления модельной смеси, содержащей дибензотиофен. Показано, что добавка железа в количестве 0.05 мас. % в состав молибденсодержащего катализатора позволяет снизить количество используемого окислителя без снижения конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористого носителя SBA-15

SBA-15 был приготовлен по методике, описанной ранее в работе [21].

Синтез MeMo/SBA-15

Полученный мезопористый носитель модифицировали оксидами молибдена и железа методом пропитки по влагоемкости. Для этого 1 г SBA-15 помещали в раствор, содержащий 0.0923 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, “Sigma-Aldrich”) и 0.0033–0.1320 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и выдерживали в течение 1 ч на роторном испарителе при 40°C. Затем для удаления воды поднимали температуру до 60°C. Полученные образцы сушили в течение 16 ч в сушильном шкафу в температурном интервале 80–110°C с подъемом температуры на 10°C каждые 4 ч. На последнем этапе синтезированный биметаллический катализатор прокаливали в течение 5 ч при 550°C при нагреве со скоростью 5°C/мин.

Для сопоставления с полученными ранее результатами количество молибдена в составе биметаллического катализатора не варьировали и сохраняли постоянным и равным 5 мас. %, в работе катализатор обозначен FeMo/SBA-15.

Расчет удельной активности катализатора ($A_{\text{уд}}$) синтезированного катализатора был проведен по следующей формуле:

$$A_{\text{уд}} = C / (n \times t),$$

где C — конверсия субстрата, моль; n — активные центры оксида молибдена, моль; t — время реакции, с.

Окисление модельных смесей в присутствии гетерогенных катализаторов

Объектом исследования активности катализаторов были выбраны модельные смеси на основе додекана, содержащие метилфенилсульфид (MeSPh, 98%, “Sigma Aldrich”), дибензотиофен (ДБТ, 98%, “Sigma Aldrich”), бензотиофен (БТ, “Sigma Aldrich”), 4-метилдибензотиофен (4-МДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”), 4,6-диметилдибензотиофен (4,6-ДМДБТ, 96%, “Sigma Aldrich”) с исходным содержанием серы 500 ppm.

Процесс окислительного обессеривания вели в присутствии 0.0093–0.0555 г (0.25–1.5 мас. %) катализатора и 0.0034–0.4 мл пероксида водорода

(H_2O_2 , 50%, “Prime-Chemicals-Group”) в 5 мл модельной смеси. Реакцию осуществляли в стационарных стеклянных реакторах со скоростью перемешивания 700 об./мин, мольное отношение окислителя к сере составляло от 2 : 1 до 8 : 1.

Реакции окисления с целью получения достоверного результата проводили по три раза, погрешность эксперимента не превышала 5%. Методом газовой хроматографии был подтвержден единственный продукт реакции окисления — сульфон. Продуктов окисления додекана зафиксировано не было.

Аналитическое оборудование

Анализ продуктов реакции окислительного обессеривания и чистоты используемых веществ выполняли на хроматографе Кристалл-2000М (“Хроматэк”, Россия). По изменениям относительной площади пиков субстрата и продуктов рассчитывали концентрации (мас. %) исследуемых веществ. В хроматографе “Кристалл-2000М” был использован пламенно-ионизационный детектор с температурой 250°C, колонка — Zebron, $L = 30$ м, $d = 0.32$ мм, скорость нагрева — 20°C/мин, жидкая фаза ZB-1, программирование температуры от 100 до 250°C. В качестве газа-носителя применяли азот ($P = 200$ кПа), объемная скорость потока — 30 мл/мин.

Исследование пористой структуры катализаторов проводили на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) (“Micromeritics”, США) при 77 К. В течение 12 ч образцы дегазировали при температуре 350°C и давлении 3×10^{-3} атм. По модели БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$ определяли удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов. Общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) и диаметр пор ($D_{\text{пор}}$) рассчитывали по модели ВЈН (Баррет—Джойнер—Халенда) при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 (“Thermo Scientific”, США) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при использовании кристалла ZnSe.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEM-2100 (“JEOL”, Япония) с напряжением электронной трубки 200 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), рентгеновский источник Rotaflex RU-200, широкоугольный гониометр D/MAX-B. Режим работы источника — 50 кВ, 100 мА, съемку вели в геометрии Брэгга—Брентано в режиме непрерывного θ — 2θ сканирования в угловом диапазоне 0.5°–5° по 2θ с шагом 0.04° и скоростью 2°/мин.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре OMICRON

ESCA+ (“OMICRON”, Германия) регистрировали рентгеновские спектры поверхностных слоев. Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживали ниже 8×10^{-10} мбар, источником излучения служил алюминиевый анод Al-K_α (1486.6 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании литературных данных в качестве второго металла для модификации монометаллического Mo/SBA-15 было выбрано железо как один из наиболее перспективных промоторов катализатора окислительного обессеривания [41]. Содержание железа варьировали в интервале 0.05–5 мас. %.

Физико-химические характеристики

Пористая структура синтезированных катализаторов на основе железа и молибдена была исследована методом низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Для всех катализаторов и носителя получены изотермы IV типа с выраженной петлей гистерезиса, характерной для мезопористых материалов (рис. 1). Из рис. 1 видно, что структура мезопор при нанесении металла не подвергается значительным изменениям.

Параметры, приведенные в табл. 1, согласуются с результатами исследований, посвященных гетерогенным катализаторам на основе мезопористого носителя SBA-15 [42]. Размер пор приготовленных катализаторов соответствует размеру молекулы окисляемого сероорганического соединения ДБТ, что подтверждает возможность свободной диффузии крупных сероорганических молекул в поры носителя. При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается уменьшение удельной площади поверхности, объема и

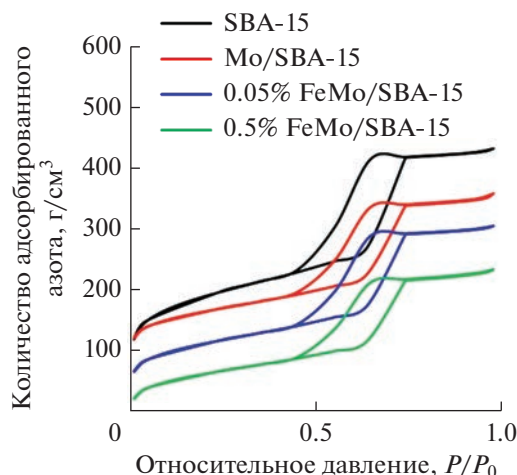


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции—десорбции азота.

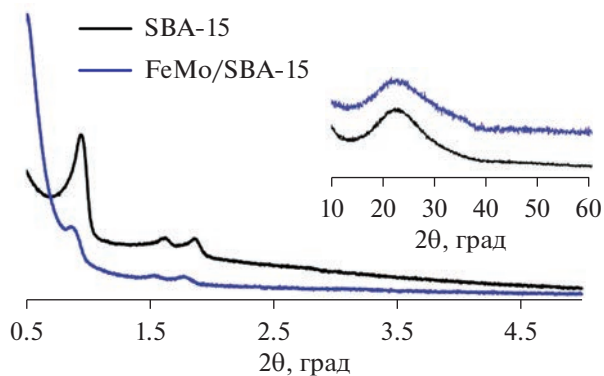
Таблица 1. Характеристики пористой структуры носителя и синтезированных катализаторов, полученные методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
SBA-15	580	0.532	41
Mo/SBA-15	379	0.422	42
0.05%FeMo/SBA-15	363	0.420	41
0.5%FeMo/SBA-15	328	0.373	42

размера пор, что, возможно, связано с экранированием поверхности оксидами металлов (табл. 1).

С целью определения фазового состава биметаллического катализатора содержание железа было увеличено до 5 мас. %, так как предел обнаружения использованных рентгеновских методов не позволяет анализировать металл в малых количествах. Исследование фазового состава биметаллического катализатора и носителя было проведено методом РФА. На дифрактограммах (рис. 2) присутствуют характерные пики на малых углах около 1°, 1.5° и 1.8°, соответствующие типу симметрии P6mm гексагональной решетки пор в SBA-15. Дифрактограмма биметаллического катализатора на основе SBA-15 идентична таковой чистого носителя, что подтверждает успешную модификацию без изменений в структуре SBA-15. Отсутствие дифракционных пиков, относящихся к железу и молибдену, свидетельствует о высокой дисперсности нанесенных фаз.

Методом РФЭС была изучена электронная структура и состав поверхности катализатора 5%FeMo/SBA-15. Согласно полученным результатам, исследуемый образец состоит из кислорода, кремния, углерода, молибдена и железа (рис. 3а). Пик, относящийся к состоянию $Fe2p_{3/2}$ и характерный для связи Fe–O, зафиксирован на при 710.8 эВ. На рис. 3б показаны состояния молибдена: Mo^{6+} – пик $Mo3d_{5/2}$ с максимальной интенсивностью линии на 232.5 эВ, $[MoO_4]$ – на 232.2 эВ, Mo^{+5} – на 231.1 эВ, Mo^{+4} – на 229.7 эВ [43, 44].

**Рис. 2.** Дифрактограммы катализаторов SBA-15 и FeMo-SBA-15.

Присутствие фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ в составе катализатора 5%FeMo/SBA-15 подтверждено методом РФЭС. Известно, что в биметаллических системах происходит перенос электронов от металлов с меньшей электроотрицательностью к металлам, у которых этот показатель выше. Так как электроотрицательность железа равна 1.83, а молибдена – 2.16, то в фазе $Fe_2(MoO_4)_3$ железо находится в электронодефицитном состоянии, а молибден – в электроноизбыточном, тем самым усиливая связь Fe–O [44, 45]. Согласно литературным данным $Fe_2(MoO_4)_3$ обладает меньшей активностью в процессе окислительного обессеривания, чем чистые оксиды железа(III) и молибдена(VI) [46]. Соответственно, при увеличении содержания железа в катализаторе количество фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ возрастает, что негативно сказывается на конверсии сероорганических соединений.

Окисление сероорганических соединений

Наибольшей конверсии ДБТ можно достичь при содержании железа в биметаллическом катализаторе 0.05 мас. %, в то время как его повышение до 5 мас. % значительно ухудшает показатели процесса окислительного обессеривания. Таким образом, наиболее активным оказался катализатор, содержащий 0.05 мас. % железа (рис. 4а). Далее в работе он обозначен как FeMo/SBA-15.

Известно, что в процессе окислительного обессеривания одновременно протекают две реакции: окисление ДБТ и разложение пероксида водорода [47]. Зависимость активности биметаллического катализатора от количества пероксида водорода проходит через максимум при двухкратном избытке окислителя (рис. 4б). Дальнейший рост содержания окислителя приводит к снижению конверсии ДБТ, что можно объяснить разложением пероксида водорода с появлением воды, препятствующей реакции окисления ДБТ. При увеличении количества окислителя образуется больше воды, а это в свою очередь ведет к слипанию катализатора, ухудшению доступности активных центров и затруднению диффузии сероорганических субстратов в поры носителя. Следовательно, переизбыток пероксида водорода также уменьшает степень обессеривания субстрата [47]. Таким образом, добавка железа в составе биметаллического катализатора позволяет использо-

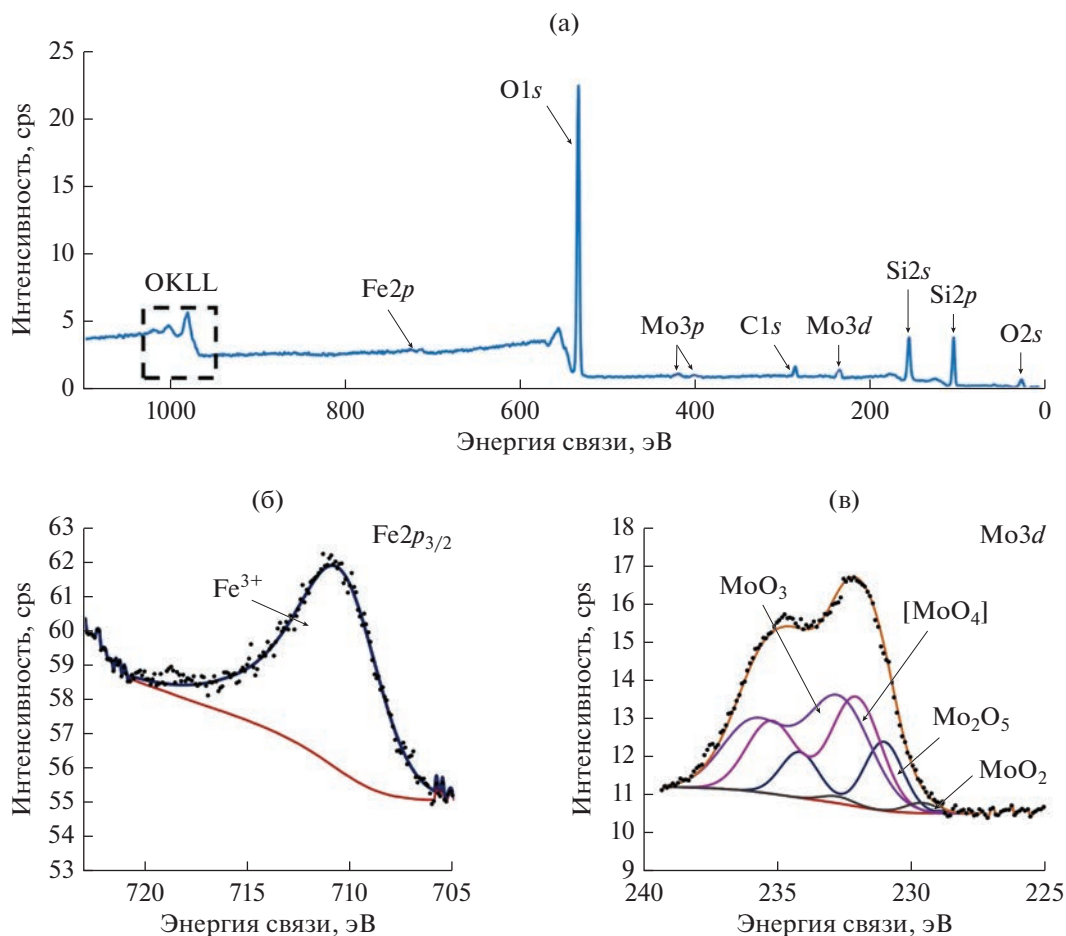


Рис. 3. Обзорный РФЭ-спектр катализатора 5% FeMo/SBA-15 (а). Спектр внутреннего уровня Fe2p (б) и Mo3d (в).

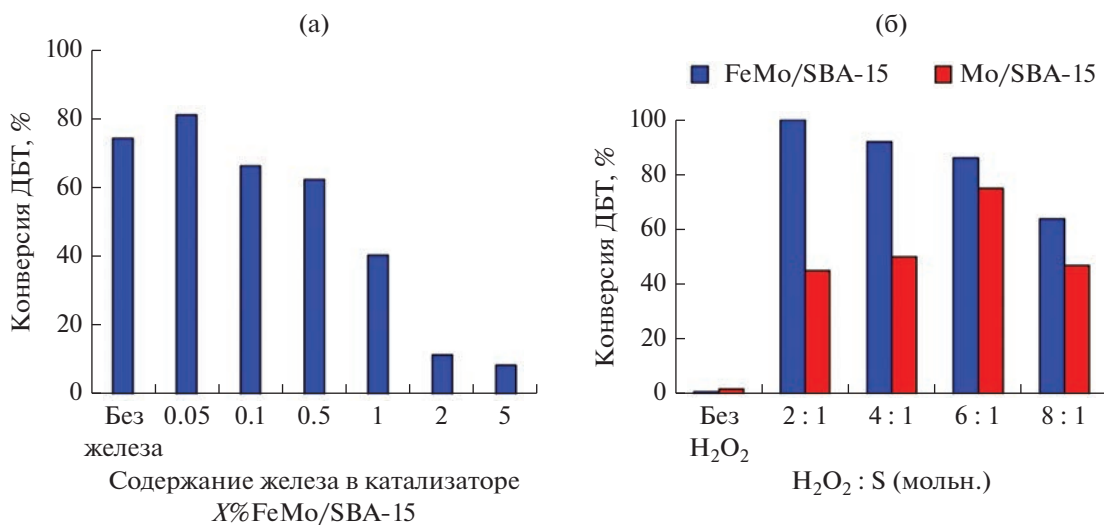


Рис. 4. Влияние содержания железа в катализаторе (а) и количества пероксида водорода и состава катализатора (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления: H₂O₂ : S = 6 : 1, T = 60°C, 0.5 мас. % катализатора, 30 мин (а); T = 60°C, 0.5 мас. % катализатора, 0.05 мас. % Fe, 60 мин (б). Для синтезированного ранее катализатора Mo/SBA-15 использованы данные работы [38].

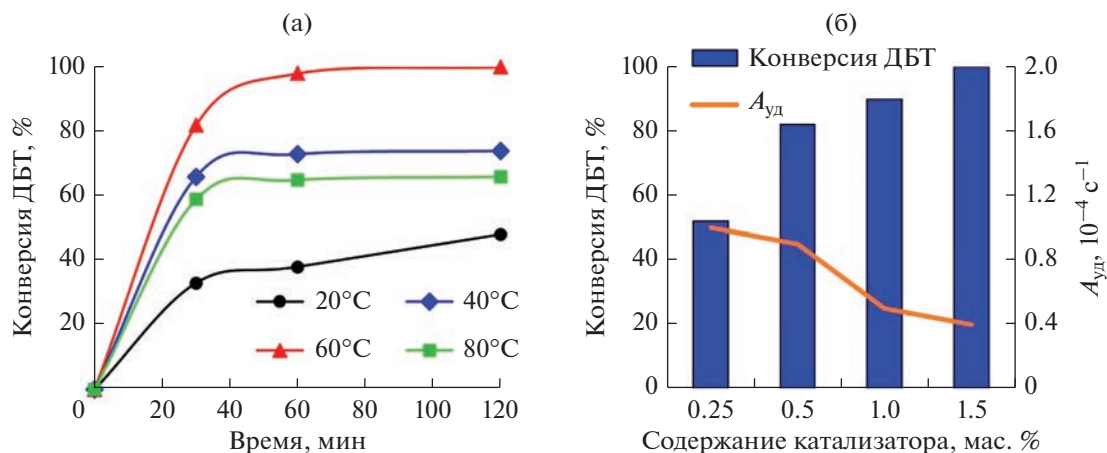


Рис. 5. Влияние температуры на конверсию ДБТ (а); влияние количества катализатора FeMo/SBA-15 на конверсию ДБТ и $A_{уд}$ (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, 60 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, $T = 60^\circ\text{C}$, 30 мин. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

вать малые количества пероксида водорода, что делает процесс окислительного обессеривания более перспективным и безопасным для применения в промышленности.

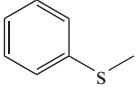
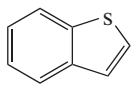
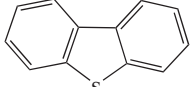
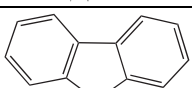
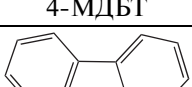
Окислительное обессеривание в присутствии синтезированного катализатора FeMo/SBA-15 протекает уже при комнатной температуре, однако наибольшая степень окисления сероорганических соединений достигается при 60°C (рис. 5а). Повышение температуры до 80°C в присутствии

биметаллического образца FeMo/SBA-15 снижает конверсию ДБТ, что связано с более интенсивным разложением пероксида водорода [48].

При увеличении содержания катализатора в реакционной смеси до 1.5 мас. % за 30 мин происходит полное окисление ДБТ. Дальнейшее повышение его количества в смеси нецелесообразно, так как значения $A_{уд}$ практически не меняются (рис. 5б).

В табл. 2 представлены результаты исследования активности катализатора FeMo/SBA-15 в процессе

Таблица 2. Окисление различных сероорганических соединений*

Субстрат	Электронная плотность на атоме серы [5, 6]	Конверсия, %
 MeSPh	5.915	100
 БТ	5.739	51
 ДБТ	5.758	100
 4-МДБТ	5.759	98
 4,6-ДМДБТ	5.760	95

* Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, $T = 60^\circ\text{C}$, 0.5 мас. % катализатора, 60 мин.

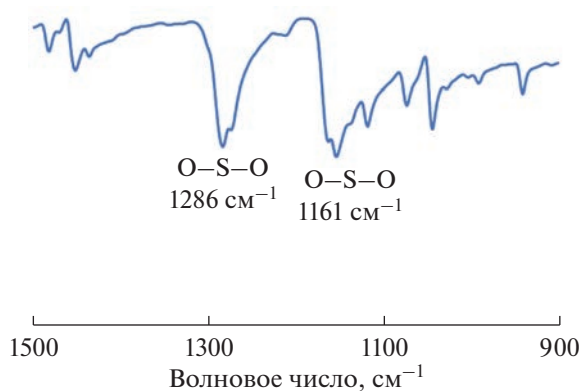


Рис. 6. ИК-спектр ДБТ-сульфона в порах катализатора FeMo/SBA-15 после реакции окислительного обессеривания. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

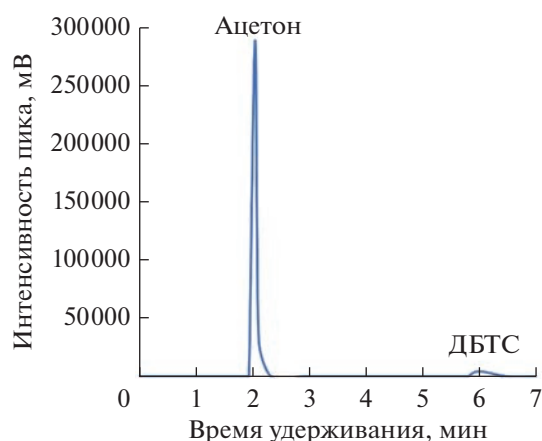


Рис. 7. Хроматограмма промывочного раствора. Условия окисления: 60°C, 30 мин, 0.5 мас. % катализатора, $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, FeMo/SBA-15. Содержание Fe – 0.05 мас. %.

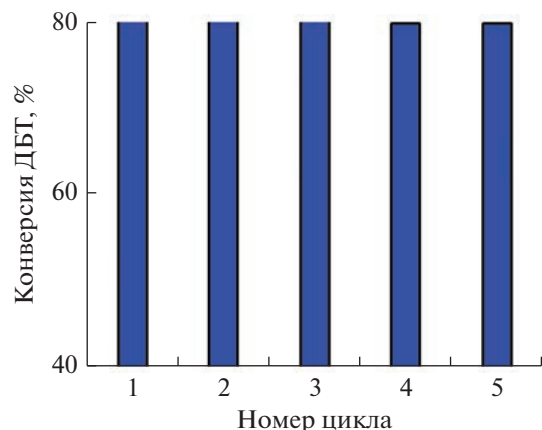


Рис. 8. Активность катализатора в реакции окисления ДБТ в течение 5 циклов реакции. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, 0.5 мас. % катализатора FeMo/SBA-15, содержание Fe – 0.05 мас. %, 30 мин.

окисления модельных смесей на основе различных сероорганических соединений, таких как MeSPh, БТ, ДБТ, 4-МДБТ и 4,6-ДМДБТ. Конверсия сернистых соединений снижается в ряду $\text{MeSPh} > \text{ДБТ} > 4\text{-МДБТ} > 4,6\text{-ДМДБТ} > \text{БТ}$, что хорошо согласуется с литературными данными для аналогичных каталитических систем [49].

Возможность повторного использования – один из наиболее важных параметров использования гетерогенных катализаторов. Методами ИК-Фурье спектроскопии (рис. 6) и хроматографического анализа (рис. 7) подтверждено присутствие ДБТ-сульфонов в порах катализатора после реакции окислительного обессеривания. Полосы поглощения, обнаруженные на 1286 и 1161 см^{-1} , соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям связи $\text{O} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{O}$ в ДБТС [50, 51]. В связи с этим проводили промывку катализатора ацетоном с последующей сушкой на воздухе, так как окисленные сероорганические соединения необходимо удалять после каждого цикла реакции. Регенерация дает возможность повторного применения катализатора в процессе окислительного обессеривания, а синтезированный FeMo/SBA-15 продолжает активно работать до пяти окислительных циклов (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биметаллические гетерогенные катализаторы на основе железа и молибдена были впервые синтезированы и исследованы в процессе окислительного обессеривания модельных смесей сероорганических соединений. Показано, что добавка железа в количестве 0.05 мас. % позволяет рационально использовать окислитель, что делает процесс более безопасным для практического использования. На основе результатов анализа РФЭС сделан вывод, что увеличение содержания железа в составе катализатора приводит к образованию фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, которая, согласно литературным источникам, малоактивна в процессе окислительного обессеривания. Исследовано влияние на конверсию дибензотиофена таких параметров окисления, как количество железа в катализаторе, температура и время реакции, количество окислителя и катализатора. Полное превращение ДБТ в сульфон было достигнуто в присутствии биметаллического катализатора FeMo/SBA-15, содержащего 0.05 мас. % железа, за 30 мин при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$ и температуре 60°C. Синтезированный катализатор может быть применен в реакции окисления модельной смеси на основе ДБТ не менее чем в 5 циклах без значительной потери активности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang M., Liu J., Li H., Wei Y., Fu Y., Liao W., Zhu L., Chen G., Zhu W., Li H. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 271. P. 118936.
2. Lim X., Ong W. // *Nanoscale Horizons*. 2021. V. 6. № 8. P. 588.
3. Song Y., Fang W., Liu C., Sun Z., Li F., Xu L. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2020. V. 141. P. 109395.
4. Tugrul Albayrak A., Tavman A. // *Ultrason. Sonochem.* 2022. V. 83. P. 105845.
5. Shafiq I., Shafique S., Akhter P., Abbas G., Qurashi A., Hussain M. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2021. P. 1.
6. Ahmadian M., Anbia M. // *Fuel*. 2022. V. 324. P. 124471.
7. Li A., Song H., Meng H., Lu Y., Li C. // *Fuel*. 2022. V. 310. P. 122430.
8. Abdullah W., Ali R., Bakar W. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. V. 58. P. 344.
9. Alibolandi M., Darian J., Ghaedian M., Royae S., Shafeghat A. // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. № 11. P. 1867.
10. Choi A., Roces S., Dugos N., Futralan C., Lin S., Wan M. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. V. 45. № 6. P. 2935.
11. Campos-Martin J., Capel-Sanchez M., Perez-Presas P., Fierro J. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. V. 85. № 7. P. 879.
12. More N., Gogate P.R. // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 58.
13. Dizaji A., Mokhtarani B., Mortaheb H. // *Fuel*. 2019. V. 236. P. 717.
14. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадулина А.Г., Самуилов Я.Д. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 3. P. 348.
15. Haghighi M., Gooneh-Farahani S. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. № 32. P. 39923.
16. Kim T., Kim M., Kleitz F., Nair M., Guillet R., Jeong K., Chae H., Kim C., Jeong S. // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 5. P. 687.
17. Du Q., Guo Y., Wu P., Liu H., Chen Y. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 275. P. 61.
18. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
19. Abubackar H.N., Bengelsdorf F.R., Dürre P., Veiga M.C., Kennes C. // *Appl. Energy* 2016. V. 169. P. 210.
20. Goldberg M.A., Akopyan A.V., Gafurov M.R., Makshakova O.N., Donskaya N.O., Fomin A.S., Polikarpova P.P., Anisimov A.V., Murzakhanov F.F., Leonov A.V., Kononov A.A., Kudryavtsev E.A., Barinov S.M., Komlev V.S. // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 21. P. 11604.
21. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 11. P. 14611.
22. Andrei R.D., Cambrozzi N., Bonne M., Lebeau B., Hulea V. // *J. Porous Mater.* 2019. V. 26. № 2. P. 533.
23. Ojeda-López R., Pérez Hermosillo I.J., Esparza-Schulz J., Cervantes-Urbe A., Domínguez A. // *Adsorption*. 2015. V. 21. P. 659.
24. Farghadani M., Mahdavi V. // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 236. P. 107415.
25. Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 2. С. 262.
26. Wang J., Yang B., Peng X., Ding Y., Yu S., Zhang F., Zhang L., Wu H., Guo J. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 429. P. 132446.
27. Su T., Chi M., Chang H., Jin Y., Liao W., Ren W., Zhao D., Len C., Lü H. // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2022. V. 632. 2021. P. 127821.
28. Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 5. P. 2246.
29. He J., Zhou S., Wu P., Wu Y., He L., Zhu L., Zhu W., Li H. // *Fuel Process. Technol.* 2022. V. 236. P. 107399.
30. Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W. // *Appl. Mater. Today*. 2020. V. 20. P. 100680.
31. Ammar S., Kareem Y., Ali A. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 6. P. 6780.
32. Li X., Zhang L., Sun Y. // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 9. P. 1091.
33. Zhang M., Fu Y., Wang C., Wei Y., Gao Y., Yang W., Fan L., Zhu W., Li H. // *Petrol. Sci.* 2022. V. 19. № 1. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.09.042>
34. Beshkoofeh S., Ghalami-Choobar B., Shahidian Z., Khosharay S. // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2021. V. 40. № 6. C. 1777.
35. Nazmi N.A.S.M., Razak F.I.A., Mokhtar W.N.A.W., Ibrahim M.N.M., Adam F., Yahaya N., Rosid S.J.M., Shukri N.M., Abdullah W.N.W. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022. V. 315. P. 123239.
36. Wang G., Zhang J., Liu Y. // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. V. 30. № 5. P. 1.
37. Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A., Mokhtar W.N.A.W. // *Fuel Process. Technol.* 2012. V. 101. P. 78.
38. Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A. // *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. № 2. P. 231.
39. Сычев А.Я., Исаак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: Штиинца, 1988. 215 с.
40. Jiang W., Zhu W., Li H., Chao Y., Xun S., Chan Y., Li H., Zhao Z. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 382. P. 8.
41. Tireli A., do Rosário Guimarães I., de Castro G.M.M., Gonçalves M.A., de Castro Ramalho T., Guerreiro M.C. // *Environ. Sci. Poll. Res.* 2020. V. 27. P. 14963.
42. Karpov S.I., Roessner F., Selemenov V.F. // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. № 4. P. 449.
43. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., Akopyan A.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 39. P. 14154.
44. Wang B., Li X., Chen P., Zhu B. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 786. P. 440.
45. Qin S., Zhang C., Xu J., Yang Y., Xiang H., Li Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 392. № 1–2. P. 118.
46. Zhou Q., Fu S., Zou M., He Y., Wu Y., Wu T. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 85. P. 69388.
47. Wang C., Miao Q., Huang X., Li J., Duan Y., Yan L., Jiang Y., Lu S. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 43. P. 18745.
48. Li H., Zhu W., Wang Y., Zhang J., Lu J., Yan Y. Deep oxidative desulfurization of fuels in redox ionic liquids based on iron chloride // *Green Chem.* 2009. V. 11. № 6. P. 810.
49. Khayyat S., Roselin L.S. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2017. V. 21. № 3. P. 349.
50. Cao Y., Wang H., Ding R., Wang L., Liu Z., Lv B. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 589. P. 117308.
51. Chamack M., Mahjoub A.R., Aghayan H. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 94. P. 565.

Bimetallic Heterogeneous Catalysts for the Oxidation of Sulfur-Containing Compounds with Hydrogen Peroxide

O. O. Gul¹, *, P. D. Polikarpova¹, **, A. V. Akopyan¹, and A. V. Anisimov¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis, Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lesi00gul@gmail.com*

***e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru*

Bimetallic heterogeneous catalysts based on SBA-15 containing molybdenum and iron oxides were studied in the oxidation reactions of model mixtures of organosulfur compounds. Iron additive (in the form of iron(III) oxide) in the amount of 0.05 wt % to the catalyst 5%Mo/SBA-15 turns out to be the most effective. The catalysts were confirmed by a complex of physicochemical methods: low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. The influence of the main oxidation parameters (reaction time, temperature, composition and amount of catalyst, amount of oxidizer) on the conversion of dibenzothiophene as a component of the model mixture was investigated. Optimal oxidation conditions that allow to achieve total transformation of the substrate were selected: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 2 : 1$, 0.5 wt % of the catalyst FeMo/SBA-15, 60 min, 60°C; catalysts can be used for at least 5 cycles without loss of activity during their intermediate washing from oxidation products.

Keywords: oxidative desulfurization, dibenzothiophene, hydrogen peroxide, transition metal oxides, bimetallic catalyst, SBA-15

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ НИОБИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА РЕАКЦИЮ НИТРОВАНИЯ ТОЛУОЛА

© 2023 г. М. Sahebi^a, М. Nasiri^{a, *}, А. Shokrollahi^a

^aDepartment of Chemistry, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr P.O. Box 83145/115, Iran

*e-mail: nasiri@mut-es.ac.ir

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 04.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Приготовлена серия катализаторов Ni–Nb₂O₅/SiO₂ с различным содержанием Ni (5–25 мас. %) и оценена их каталитическая активность в реакции нитрования толуола. Катализатор Ni–Nb₂O₅/SiO₂ показал хорошую каталитическую активность, селективность и возможность повторного использования для нитрования толуола. В оптимальных условиях конверсия толуола в моонитротолуол достигает 88% при 100% селективности. Планирование экспериментов по исследованию влияния условий проведения реакции осуществляли с помощью программного обеспечения Minitab. Определены оптимальные условия реакции для получения наибольшего количества продуктов и наименьшего количества *meta*-изомера. Исследована возможность повторного использования катализатора в оптимальных условиях эксплуатации. Найдено, что катализатор стабилен в течение четырех циклов без потери каталитической активности.

Ключевые слова: нитрование, твердая кислота, катализатор Ni–Nb₂O₅/SiO₂, моонитротолуол, HNO₃

DOI: 10.31857/S045388112305012X, **EDN:** TPExDH

Effect of Nickel Promoted Niobium Catalyst on Toluene Nitration Reaction

M. Sahebi¹, M. Nasiri¹, *, and A. Shokrollahi¹

¹Department of Chemistry, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr P.O. Box 83145/115, Iran

*e-mail: nasiri@mut-es.ac.ir

A series of Ni–Nb₂O₅/SiO₂ catalysts with varying Ni loadings (5–25 wt. %) were prepared. The catalytic activity of the materials was evaluated by nitration of toluene. Ni–Nb₂O₅/SiO₂ catalyst showed good catalytic activity, selectivity, and reusability for the nitration of toluene. Under the optimal conditions, conversion of toluene by 88% to mononitrotoluene was achieved with 100% selectivity. Experiments were designed by the Minitab software, and the effect of reaction conditions was investigated. The optimal reaction condition was also achieved for the high amount of total products and the lowest amount of *meta*-isomer using this software. The reusability of catalyst also was studied in this work at the same operating conditions, and the catalyst was stable for four runs without losing catalytic activity.

Keywords: nitration, solid acid, Ni–Nb₂O₅/SiO₂ catalyst, mononitrotoluene, HNO₃

УДК 544.4, 546.05

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НА НАНОЧАСТИЦАХ $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗАХ

© 2023 г. М. Г. Баронский^а, *, Н. А. Зайцева^а, А. И. Костюков^а, А. В. Жужгов^а, В. Н. Снытников^а, **^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: baronskiyng@mail.ru

**e-mail: snyt@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.10.2022 г.

После доработки 07.03.2023 г.

Принята к публикации 18.04.2023 г.

Впервые детально исследованы каталитические свойства испытанных в реакции дегидрирования изобутана наночастиц $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 4.8 \pm 0.05$ мас. %), полученных лазерным синтезом в различных газах. Лазерный синтез нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществлен путем испарения керамических мишеней 5.0% Cr : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ излучением непрерывного CO_2 -лазера в условиях инертной, окислительной и восстановительной газовых сред в испарительно-конденсационной камере: в среде Ag и в Ag с добавлением O_2 , H_2 и CH_4 в концентрациях 20, 30 и 13 об. % соответственно. Определено влияние газовой среды при синтезе нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ на их каталитические свойства (активность, селективность, конверсию и стабильность в реакции). Методами РФА, ПЭМВР, ЭСДО, КРС проведено комплексное исследование физико-химических свойств приготовленных наноразмерных катализаторов. По данным РФА они преимущественно состоят из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с началом перехода в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По результатам ПЭМВР форма наночастиц сферически-симметричная со средним размером частиц $d_m = 15$ нм. Методом ЭСДО в наноразмерных порошках 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ выявлены зарядовые состояния Cr^{q+} ($q = 3, 6$) в различной координации ($\text{Cr}^{6+}(T_d)$ и $\text{Cr}^{3+}(O_h)$) и разном соотношении в зависимости от используемой газовой атмосферы в процессе лазерного испарения. Наноразмерный катализатор 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный в атмосфере ($\text{Ag} + \text{H}_2$), демонстрирует наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности образования изобутилена (90.7%); наименьшие величины конверсии (18.8%) и селективности (85.6%) характерны для образца, приготовленного в атмосфере ($\text{Ag} + \text{CH}_4$). Таким образом, наиболее активным и селективным в реакции дегидрирования изобутана является наноразмерный катализатор 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированный в среде ($\text{Ag} + \text{H}_2$), а присутствие метана при испарении приводит к изначальной зауглероживности поверхности.

Ключевые слова: $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, наночастицы, нанокластеры Cr_2O_3 , дегидрирование, изобутан, изобутилен, активные центры, лазерное испарение, газовая фаза, водород, CO_2 -лазер

DOI: 10.31857/S0453881123050015, EDN: TTХFРУ

1. ВВЕДЕНИЕ

Легкие алкены в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях химической промышленности для синтеза полимеров (полиэтилен, полипропилен), пластмасс, компо-

нентов автомобильного топлива (МТБЭ, МТАЭ, алкилаты), используются в качестве мономеров в получении синтетических каучуков. По этой причине уже более полувека не ослабевает интерес к интенсификации их производства. Из всех существующих процессов создания алкенов значительная доля приходится на каталитическое дегидрирование алканов, которое является наиболее селективным способом производства алкенов из недорогого сырья. Промышленные и альтернативные катализаторы дегидрирования низших алканов подробно представлены в обзоре [1].

На сегодняшний день более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на систе-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофазовый анализ; РФЛА — рентгенофлуоресцентный анализ; ПЭМВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; ЭСДО — электронная спектроскопия диффузного отражения; КРС — спектроскопия комбинационного рассеяния; SE — вторичные электроны; BSE — обратно рассеянные электроны; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; $S_{уд}$ — удельная площадь поверхности; d_m — средний размер частиц; X — конверсия изобутана; S — селективность образования изобутилена.

мы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, что делает актуальным дальнейшее повышение их каталитических характеристик [2–8]. В то же время в современной химической промышленности постоянно растет спрос на изобутилен. Это способствует поиску и изучению более эффективных катализаторов для его получения. Изобутилен широко применяется при синтезе продуктов с высокой добавленной стоимостью, среди которых можно выделить оксигенаты бензина, изооктан, полимеры, такие как полиизобутилен, бутилкаучук, используемые в производстве шин, антиоксидантов, смазочных материалов, адгезивов и др. [4, 9, 10]. Гетерогенные алюмохромовые катализаторы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяют достичь высоких выходов изобутилена при сохранении необходимой селективности и стабильности в течение длительного времени [11]. Несмотря на многолетний период их исследований, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, что является активным центром систем $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях дегидрирования. В последнее время большинство исследователей склоняются к тому, что активность катализатора $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается координационно-ненасыщенными ионами Cr^{3+} , находящимися в поверхностных и/или приповерхностных слоях носителя [11–13]. При разработке таких катализаторов стремятся уменьшить долю других центров хрома, менее активных в реакции. Таким образом, важным является получение ответа на вопрос о роли отдельных состояний хрома в системе $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях дегидрирования. Как правило, состав алюмохромовых катализаторов многофазный, они содержат более 10 мас. % хрома и различные модифицирующие добавки (промоторы). Состояние активного компонента в таких сложных системах зависит от многих факторов. В их числе условия приготовления и среда (окислительная или восстановительная) предварительной термообработки свежеприготовленных катализаторов [13, 14]. Для получения ответа на вопрос о роли отдельных состояний хрома в реакции дегидрирования часто используют модельные системы с концентрацией хрома до 5 мас. % на основе однофазных носителей Al_2O_3 [15, 16]. Из-за большого разнообразия зарядовых состояний хрома, которые формируются при стандартных методах синтеза, существует спрос на альтернативные способы приготовления модельных алюмохромовых катализаторов.

Ранее нами были изучены физико-химические, оптические и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана наноразмерных порошков Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией хрома 0.05–5 мас. %, синтезированных методом лазерного испарения излучением непрерывного CO_2 -лазера [17–19]. Используемый лазерный метод синтеза наночастиц обладает широкими возможностями по управлению физико-химическими

свойствами получаемых образцов и зарядовыми состояниями примесных ионов в них в условиях отсутствия химического загрязнения синтезируемых наноматериалов [20–22]. Было показано, что в исследуемых нанопорошках присутствуют два принципиально различающиеся типа Cr^{3+} -центров в составе твердого раствора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Первый тип — это Cr_b^{3+} -центры, находящиеся в объеме решетки Al_2O_3 , второй — Cr_s^{3+} -центры, расположенные вблизи поверхности наночастиц $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [17, 18]. Установлено, что каталитическая активность наноразмерной системы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается наличием высокого со-

держания вышеуказанных поверхностных Cr_s^{3+} -центров. Сравнение каталитических характеристик в сопоставимых условиях для лазерно-испаренных образцов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с традиционными алюмохромовыми катализаторами, приготовленными методом пропитки по влагеомкости носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (золь–гель синтез), обнаружило существенный выигрыш наноразмерных систем в активности и селективности [17]. Как было сказано выше, в качестве активного центра в алюмохромовых катализаторах принято считать координационно-ненасыщенные ионы Cr^{3+} . Однако в нашей недавней работе было показано, что роль активных центров в исследуемых нанокатализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением, выполняют наноразмерные рентгеноаморфные кластеры Cr_2O_3 , в формировании которых участвуют Cr_s^{3+} -центры, расположенные вблизи и на поверхности наночастиц Al_2O_3 [19]. Следует отметить, что состав газовой среды, в которой проводится испарение и последующая конденсация паров, значительно влияет на зарядовые состояния примесных ионов хрома в готовых катализаторах. Кроме того, использование восстановительной атмосферы при синтезе катализаторов ожидаемо должно способствовать увеличению концентрации поверхностных Cr_s^{3+} -центров и, как следствие, росту содержания активных высокодисперсных Cr_2O_3 -нанокластеров.

Таким образом, основной целью исследований является изучение влияния различных газовых сред — инертной, окислительной и восстановительной, используемых уже на стадии приготовления образцов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях лазерного синтеза, на их состояние и каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана. В настоящей работе приведены результаты комплексного изучения каталитических и физико-химических характеристик наноразмерной системы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома ≤ 5.0 мас. %. Использование такой концентрации активного компонента позволяет, в том числе, исключить появ-

ление малоактивных в катализе грубодисперсных частиц $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и более однозначно судить о режиме активных центров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез алюмохромовых наночастиц $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Наночастицы $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 4.8 \pm 0.05$ мас. %), далее обозначенные как **4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$** , синтезировали путем лазерного испарения керамических мишеней $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Керамические мишени $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде таблеток (диаметр — 18 мм, толщина — 10 мм, плотность мишеней — 1.8 г/см^2) были приготовлены с использованием высокодисперсного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99%) в качестве исходного материала. Порошки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали прокаливанием псевдобемита ($\gamma\text{-AlOOH} \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$) в течение 4 ч при температуре 550°C . Для увеличения концентрации Cr в мишенях порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перед прессованием был модифицирован нитратом хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.7%) путем пропитки по влагоемкости водным раствором нитратной соли с концентрацией хрома 5.0 мас. %. Затем порошок $\text{Cr} : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ загружали в пресс-форму для вакуумного пресса и запрессовывали с усилием $\sim 13\text{--}15$ т. После этого таблетки $\text{Cr} : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ прокаливали в тигле при 1250°C в течение 4 ч до образования $\text{Cr} : \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Лазерное испарение происходило при фокусировке на мишени непрерывного излучения CO_2 -лазера ($\lambda_{\text{изл}} = 10.6 \text{ мкм}$) в пятно диаметром 0.4–0.5 мм, где образовывалась зона кипения, а также зона расплава диаметром 2–3 мм. Во всех экспериментах по получению нанопорошков выходная мощность лазера составляла 103 Вт (плотность мощности — $5.5 \times 10^4 \text{ Вт/см}^2$). Подробное описание экспериментальной установки, используемой для лазерного испарения наноматериалов различного химического состава, можно найти в работах [23, 24]. Исследуемые нанопорошки были синтезированы в аргоне (99.998%) и аргоне с добавлением кислорода (99.7%), водорода (99.999%) и метана в концентрациях 20, 30 и 13 об. % соответственно. После воздействия лазерного излучения на поверхность мишени производился ее нагрев и испарение материала мишени с последующей конденсацией паров в низкотемпературной зоне камеры. Затем газопылевой поток с наночастицами 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ пропускали через фильтр, где происходило их осаждение и последующий сбор порошков для дальнейших исследований их физико-химических и каталитических свойств. В течение всей процедуры лазерного синтеза давление газовой смеси в испарительной камере составляло 0.1 атм.

2.2. Физико-химические методы исследования

Химический состав исследуемых наноразмерных порошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ находили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛС) на анализаторе ARL Advant'x ("Thermo Electron Corporation", США) с Rh анодом рентгеновской трубки.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8 ("Bruker", Германия) с использованием источника CuK_α ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$) и сканированием в диапазоне углов отражения $2\theta = 15^\circ\text{--}75^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз проводили путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с данными ICDD, база данных PDF 2.

Морфологию синтезированных образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 ("Jeol", Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 1.4 Å. Образцы наносили на медную сетку путем диспергирования твердой фазы суспензии в спирте с помощью ультразвукового диспергатора. Изучение морфологии образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного в атмосфере аргона с добавлением метана ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) выполняли при помощи сканирующего микроскопа Regulus SU8230 FESEM ("Hitachi", Япония) с применением детекторов Upper (U) и PDBSE, регистрирующих вторичные (SE) и обратно рассеянные электроны (BSE).

Для изучения зарядовых состояний ионов Cr^{q+} ($q = 3, 6$) использовали метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Регистрацию спектров ЭСДО исследуемых образцов в видимой и УФ-области осуществляли на спектрофотометре UV 2501 PC ("Shimadzu", Япония) с приставкой диффузного отражения ISR 240 A. Все образцы помещали в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 мм. Спектры ЭСДО в УФ-видимой области регистрировали относительно стандарта отражения BaSO_4 в диапазоне 190–900 нм ($11000\text{--}54000 \text{ см}^{-1}$). Спектры УФ-вид ЭСДО представлены в координатах функции Кубелки–Мунка $F(R)$ в зависимости от волнового числа (см^{-1}).

По причине сильно отличающейся окраски наноразмерного образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированного в атмосфере аргона с добавкой метана ($\text{Ar} + \text{CH}_4$), от других исследуемых в серии нанопорошков для него дополнительно были записаны спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Регистрацию спектров КРС проводили на Рамановском спектрометре T64000 Horiba Jobin Yvon ("Horiba", Япония), оснащенном оптическим микроскопом Olympus и охлаждаемым жидким азотом матричным детектором CCD. В каче-

стве источника возбуждающего света применяли одномодовый Ar-лазер ($\lambda = 514.5$ нм).

Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали методом БЭТ-анализа с использованием низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматическом волюметрическом приборе Digisorb-2600 ("Micromeritics", США). Все образцы подвергали предварительной термообработке в вакууме при 200°C и остаточном давлении 10^{-4} мм рт. ст. в течение 5 ч.

2.3. Методика каталитических испытаний

Наноразмерные катализаторы 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ar, Ar + O_2 , Ar + H_2 , Ar + CH_4) были испытаны в реакции дегидрирования изобутана на лабораторной автоматизированной установке в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Образец массой навески 0.35 г загружали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 15 мм и высотой 120 мм. Температуру в середине слоя катализатора измеряли термопарой, установленной в кармане для термопары (внешний диаметр – 6 мм), расположенном коаксиально с реактором. Активность свежих катализаторов оценивали при атмосферном давлении и температуре 550°C. Перед испытанием каталитических свойств свежие образцы нагревали в токе азота (скорость потока – 16.7 мл/мин) до температуры реакции и выдерживали в азоте в течение 1 ч для десорбции воды с поверхности катализатора. После этого в реактор подавали изобутан со скоростью потока 16.7 мл/мин. Отбор пробы из реактора для анализа проводили на 10-ой минуте от начала подачи изобутана в реактор. Время отбора пробы выбрано исходя из результатов специальных экспериментов, показавших, что в пределах ошибки эксперимента в период времени реакции от 5 до 12–15 мин существенных изменений каталитических показателей не наблюдается. После дегидрирования для удаления коксовых отложений катализаторы регенерировали в воздушно-азотной смеси с объемным соотношением 1 : 1 (общий расход – 16.7 мл/мин) при температуре реакции. Между дегидрированием и регенерацией реактор продували азотом. Продолжительность стадий дегидрирования, продувки и регенерации составляла 10, 10 и 30 мин соответственно. Время регенерации выбрано на основе анализа содержания CO и CO_2 в продуктах регенерации, образующихся в процессе выгорания углеродистых отложений. В последующих циклах дегидрирование–регенерация каталитические свойства образцов тестировали при температуре 560°C. Исходные газы и продукты реакции анализировали на хроматографе CHROMOS GC-1000 ("Хромос", Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с SiO_2 длиной 25 м. Пробы для

анализа отбирали в режиме реального времени непосредственно из газового потока на выходе из реактора. Полученные хроматограммы обрабатывали на компьютере с использованием внутренней нормализации. Газохроматографический анализ позволяет определять содержание метана, этана, этилена, пропана, пропена, *n*-бутана, изобутана, изобутилена и линейных бутенов. Присутствия других углеродсодержащих продуктов в газовом потоке не наблюдалось. Анализ H_2 , CO и CO_2 в продуктах реакции и регенерации в непрерывном режиме проводили на газоанализаторе ТЕСТ-1.2 (ООО "БОНЭР", Россия) с применением оптических абсорбционных инфракрасных и электрохимических сенсоров. Анализ выходных концентраций CO и CO_2 этими датчиками позволил рассчитывать количество коксовых отложений. Конверсию изобутана, селективность образования изобутилена и выходы изобутилена рассчитывали на молярной основе с учетом отложений кокса. Эксперименты проводили в кинетической области протекания процесса. Размер зерен и отсутствие пор в исследуемых катализаторах исключают возникновение внутридиффузионных торможений. Влияние процессов переноса на наружной поверхности зерен катализатора проверяли, меняя линейную скорость потока изобутана при постоянном времени контакта. В специальных экспериментах для наноразмерных катализаторов 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (навески образца 0.35 и 0.175 г, 560°C) было показано, что изменение линейной скорости потока изобутана не оказывает существенного воздействия на каталитическую активность образцов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФЛА концентрация Cr в приготовленных нанопорошках 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляла 4.8 ± 0.05 мас. %. В зависимости от состава атмосферы во время испарения все порошки имеют разную окраску от светло-зеленой для нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в присутствии кислорода в испарительной камере (Ar + O_2), до серого и черного для образцов 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных при испарении с добавлением водорода (Ar + H_2) и метана (Ar + CH_4) соответственно.

На рис. 1 и 2 представлены рентгенограммы и снимки электронной микроскопии исследуемых нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Из данных РФА следует, что для каждого образца фазовый состав соответствует преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с началом перехода в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В образце 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированном при добавлении кислорода (Ar + O_2) наблюдается присутствие фазы Cr_2O_3 . Для всех других нанопорошков хром, по всей видимости, находится в рентгеноаморфной фазе, поскольку

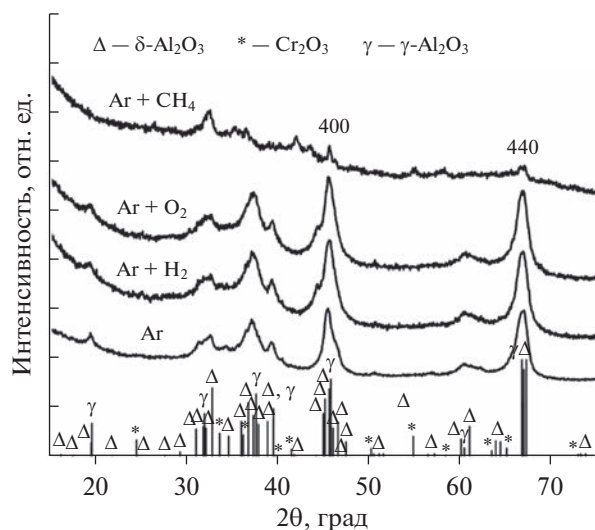


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$).

не происходит изменения параметров решетки, соответствующей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Снимки ПЭМВР и СЭМ демонстрируют, что приготовленные образцы представляют собой ограненные сферически-симметричные наночастицы со средним размером $d_m = 15$ нм. На снимках СЭМ образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) (рис. 2г) также видны частицы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами 10–20 нм, находящиеся в окружении углеродной шубы (показано стрелками). Исследования термических свойств показали, что данная шуба полностью удаляется с поверхности наночастиц при их термообработке в атмосфере кисло-

рода при температуре 490–540°C. Ранее в нашей работе [19] для наноразмерных алюмохромовых систем, полученных также путем лазерного испарения, но с меньшим общим содержанием Cr в них (0.96% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$), методом ПЭМВР было установлено наличие на поверхности наночастиц катализаторов наноразмерных кластеров Cr_2O_3 .

Следует отметить, что сигнал от хрома отсутствовал в спектрах ЭСДО, зарегистрированных для 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$). Наиболее вероятно это обусловлено цветом катализатора. Как уже отмечалось выше, визуально этот образец обладает значительно отличающейся от других исследуемых нанопорошков черной окраской, что говорит о его высокой оптической плотности, препятствующей детектированию полезного сигнала от соответствующих состояний хрома. Такой цвет образца также связан с имеющейся на поверхности нанопорошка 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) углеродной шубой. Для выявления природы углеродной шубы, образующейся на этом катализаторе, были зарегистрированы спектры КРС (рис. 3). Как видно на рис. 3, основная их особенность — присутствие пиков при 1400 и 1580 cm^{-1} . Данные пики относятся к D- и G-полосам. Положение их максимумов, полуширина и соотношение интенсивностей между собой указывают, что образующаяся в процессе конденсации наночастиц шуба представляет собой аморфный углерод.

Спектры ЭСДО (рис. 4) исследуемых наноразмерных катализаторов 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$) демонстрируют наличие четырех полос с максимумами при 16500, 22500, 27100 и 36600 cm^{-1} . На основании анализа полученных спектроскопических данных можно сделать вывод, что в приготовленных нанопорошках 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

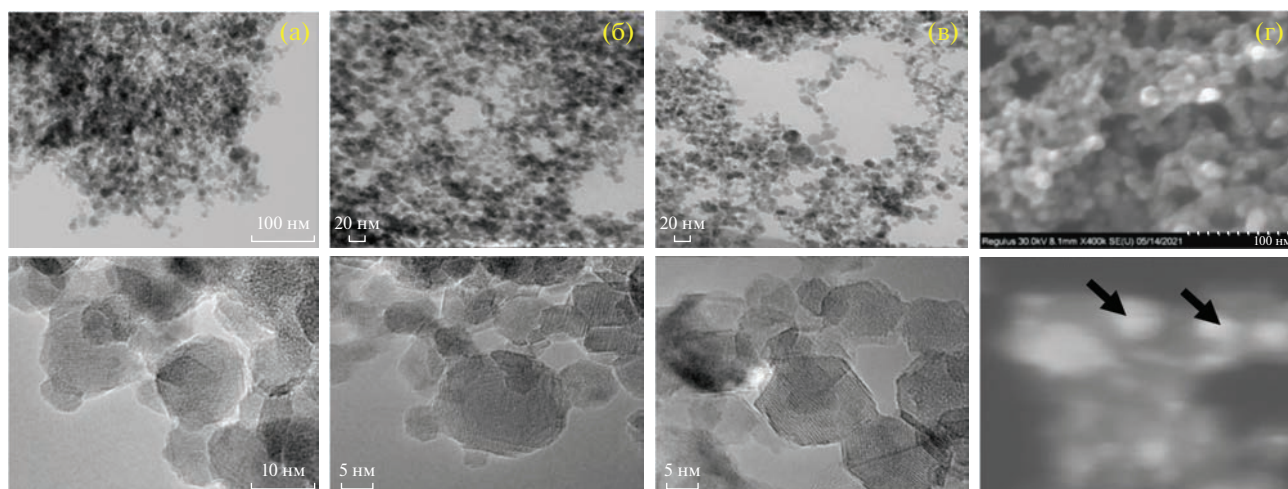


Рис. 2. Снимки ПЭМВР (а–в) и СЭМ (г) нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных лазерным испарением в различных газовых атмосферах: Ar (а), $\text{Ar} + \text{O}_2$ (б), $\text{Ar} + \text{H}_2$ (в), $\text{Ar} + \text{CH}_4$ (г).

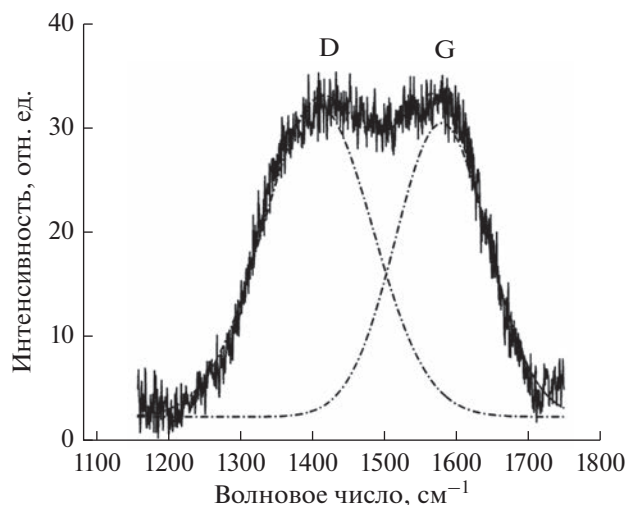


Рис. 3. Спектр КР нанопорошка 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$).

хром стабилизируется в основном в зарядовых состояниях Cr^{6+} и Cr^{3+} в различной координации.

Полосы поглощения при 16500 и 22500 cm^{-1} в спектрах ЭСДО относятся к $d-d$ -переходам в ионах Cr^{3+} , находящихся в октаэдрической кислородной координации в матрице наноразмерного Al_2O_3 (электронные переходы ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$). Полосы при 27100 и 36600 cm^{-1} соответствуют полосам переноса заряда лиганд–металл для ионов Cr^{6+} в тетраэдрической координации ионов кислорода. Увеличение интенсивности и изменение соотношения полос при 27100 и 36600 cm^{-1} в спектрах ЭСДО для нанопорошка, полученного

лазерным испарением в присутствии O_2 , свидетельствует о возрастании концентрации Cr^{6+} в тетраэдрической координации. Таким образом, многообразие различных соединений хрома в исследуемых нанокатализаторах, по всей видимости, является одной из основных причин их разной окраски.

Влияние среды, в которой готовили катализаторы методом лазерного испарения, на их каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана было изучено в экспериментах с серией образцов состава 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в различных средах: Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$. В табл. 1 представлены основные каталитические показатели в реакции дегидрирования свежеприготовленных образцов, синтезированных при 550°C, а также значения площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) катализаторов. Видно, что $S_{\text{уд}}$ практически не меняется в зависимости от используемой газовой атмосферы при испарении. Исключением является образец 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$), приготовленный в атмосфере метана, для которого величина $S_{\text{уд}}$ оказывается заметно меньшей (см. табл. 1). Это объясняется наличием углеродной шубы на его поверхности.

Согласно данным табл. 1 среда, в которой осуществляется синтез катализаторов, существенно влияет на их каталитические свойства в реакции дегидрирования изобутана. Наибольшие значения активности и селективности образования целевого продукта зафиксированы для образца, синтезированного в смеси $\text{Ar} + \text{H}_2$. Так, через 10 мин от начала подачи изобутана его конверсия составила 23.6%, селективность по изобутилену — 91.1%. Образцы, приготовленные в атмосфере чистого аргона и смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$, характеризуются близки-

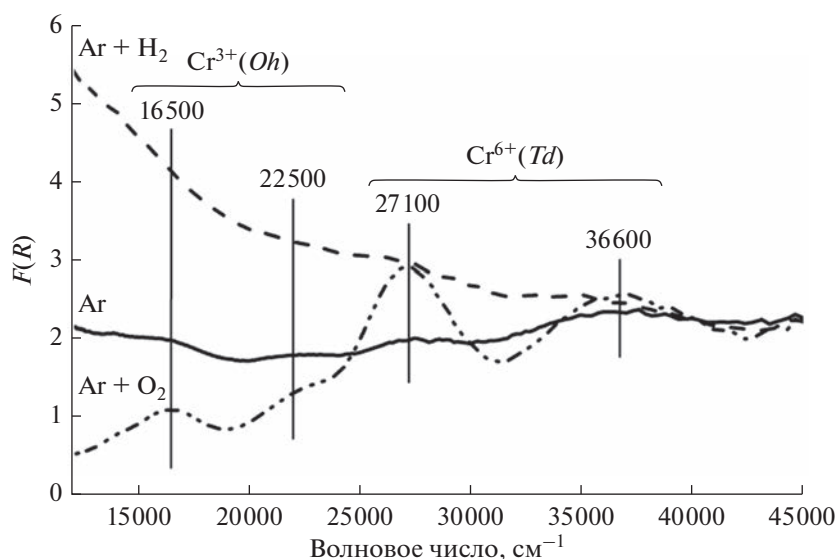


Рис. 4. Спектры ЭСДО нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в атмосферах Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$.

Таблица 1. Каталитические характеристики и удельная площадь поверхности свежеприготовленных образцов 4.8% CrO_x/Al₂O₃, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O₂, Ar + H₂, Ar + CH₄), в реакции дегидрирования изобутана*

Состав катализатора	Среда	$S_{уд}$, м ² /г	Конверсия i -C ₄ H ₁₀ , %	Селективность образования i -C ₄ H ₈ , мол. %	Выход i -C ₄ H ₈ , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO _x /Al ₂ O ₃	Ar	133	19.0	89.8	17.0	9.8	0.51	0.31
	Ar + O ₂	135	18.5	89.7	16.6	10.0	0.57	0.35
	Ar + H ₂	137	23.6	91.1	21.5	8.6	0.80	0.48
	Ar + CH ₄	106	10.8	86.0	9.3	13.6	9.92	6.17

* Условия реакции: температура – 550°C, объемный расход изобутана – 1 л/ч.

Таблица 2. Каталитические характеристики катализаторов 4.8% CrO_x/Al₂O₃, синтезированных в различных средах (Ar, Ar + O₂, Ar + H₂, Ar + CH₄), в реакции дегидрирования изобутана в 5-ом цикле регенерация–дегидрирование*

Состав катализатора	Среда	Конверсия i -C ₄ H ₁₀ , %	Селективность образования i -C ₄ H ₈ , мол. %	Выход i -C ₄ H ₈ , мол. %	Селективность образования продуктов крекинга, мол. %	Выход кокса, мол. %	Содержание кокса в катализаторе, мас. %
4.8% CrO _x /Al ₂ O ₃	Ar	32.4	90.2	29.2	9.4	0.5	0.34
	Ar + O ₂	29.1	89.9	24.7	10.1	0.57	0.35
	Ar + H ₂	39.0	90.7	35.4	8.9	1.1	0.65
	Ar + CH ₄	18.8	85.6	16.1	14.2	0.4	0.24

* Условия реакции: температура – 550°C, объемный расход изобутана – 1 л/ч.

ми значениями конверсии изобутана (~19%) и селективности по изобутилену (~90%). Самые низкие показатели наблюдались в присутствии катализатора, полученного в атмосфере аргона в смеси с метаном. Конверсия изобутана в данном случае была не выше 11%, селективность по изобутилену составила 86 мол. %. Кроме того, для него отмечались значительно более высокие показатели выхода кокса и содержания его в катализаторе через 10 мин от начала подачи сырья в реактор по сравнению с другими исследованными образцами (табл. 1). Этот факт, а также цвет свежеприготовленного образца, близкий к черному, указывают на то, что уже в условиях синтеза в атмосфере аргона в смеси с метаном на поверхности катализатора протекает процесс коксообразования. В результате часть центров на поверхности катализатора, активных в дегидрировании изобутана, блокируется отложениями кокса, с чем может быть связана его низкая начальная активность. После регенерации катализатора до полного выгорания коксовых отложений в последующих циклах испытаний каких-либо особенных отличий в зауглероживании этого образца по сравнению с остальными катализаторами данной серии не наблюдалось. Однако по своим каталитическим свой-

ствам он по-прежнему уступал образцам, синтезированным в других средах (табл. 2).

Дальнейшее изучение каталитических свойств полученной серии образцов проводили в условиях чередования циклов дегидрирование–регенерация (восстановление–окисление) при 560°C. Регенерацию катализаторов осуществляли при температуре реакции. В табл. 2 представлены основные каталитические характеристики исследуемой серии образцов в 5-м цикле. При повышении температуры реакции до 560°C активность катализаторов ожидаемо выросла. Однако характер зависимости каталитических свойств образцов от состава среды, в которой проводили их синтез, не изменился по сравнению со свежеприготовленными. Так, по-прежнему наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности по изобутилену (90.7%) наблюдались в присутствии катализатора, синтезированного в смеси аргона с водородом; наименьшие показатели (18.8 и 85.6% соответственно) зафиксированы для образца, приготовленного в атмосфере аргона в смеси с метаном.

Катализаторы исследуемой серии за исключением образца, полученного в атмосфере Ar + CH₄, характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; наноразмерный катализатор 4.8% CrO_x/Al₂O₃ (Ar) стабилен по

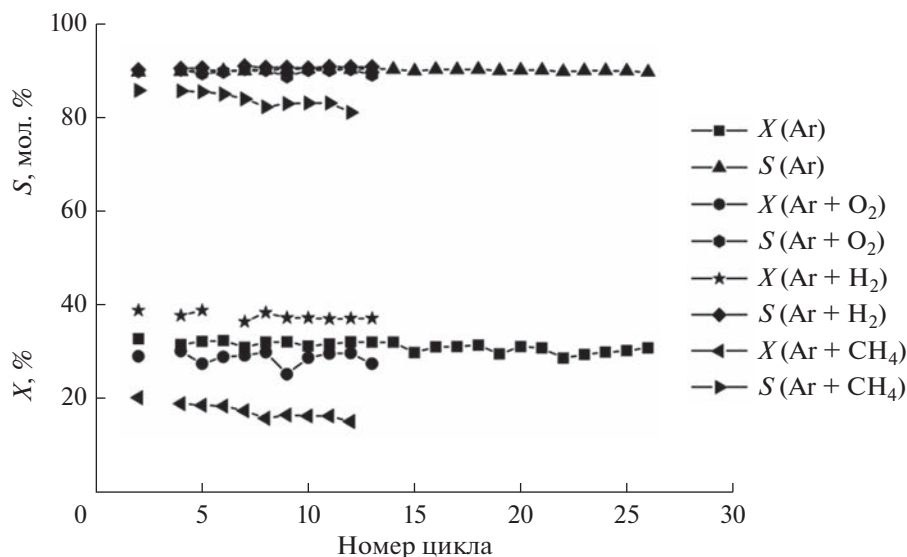


Рис. 5. Изменение конверсии изобутана (X) и селективности образования изобутилена (S) в присутствии катализаторов 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных в разных средах (Ar , $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$), от цикла к циклу в реакции дегидрирования изобутана в неподвижном слое. Условия тестирования катализаторов: $T = 560^\circ\text{C}$, объемный расход изобутана — 1 л/ч.

меньшей мере до 26 циклов дегидрирование—регенерация (рис. 5). Образец 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) начинает плавно терять активность и селективность уже в первых циклах, а к 12-ому циклу падение конверсии изобутана и селективности образования изобутилена составляет 5 и 4 мол. % соответственно.

Устойчивость к дезактивации вследствие зауглероживания поверхности катализатора в более

длительных циклах была изучена в присутствии самого активного образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{H}_2$), синтезированного в атмосфере аргона в смеси с водородом. Время процесса дегидрирования без регенерации катализатора в эксперименте составило 60 мин, отбор проб контактного газа производили на 5, 15, 25, 35, 45, 60-ой минутах реакции. Полученные результаты представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, накопление кокса в образце в течение 15 мин от начала подачи в реактор изобутана практически не оказывает влияния на конверсию изобутана, выход изобутилена и селективность его образования. Затем начинается плавное снижение конверсии изобутана и выхода изобутилена, которое через 60 мин от начала реакции составляет 10 и 9% соответственно; селективность по изобутилену за это время уменьшается менее чем на 3%. Содержание кокса в катализаторе увеличивается от 0.65 мас. % через 10 мин от начала подачи изобутана в реактор до 2.5 мас. % через 60 мин.

Таким образом, среда, в которой проводится синтез катализаторов методом лазерного испарения, оказывает существенное влияние на их каталитические свойства и стабильность. Наиболее активные, селективные и стабильные катализаторы были приготовлены методом лазерного испарения в атмосфере аргона в смеси с водородом ($\text{Ar} + \text{H}_2$).

Известно, что в синтезе оксидных алюмохромовых катализаторов, получаемых традиционными методами, последней стадией является высокотемпературная прокалка. В этих каталитических системах помимо Cr_2O_3 присутствуют и высокова-

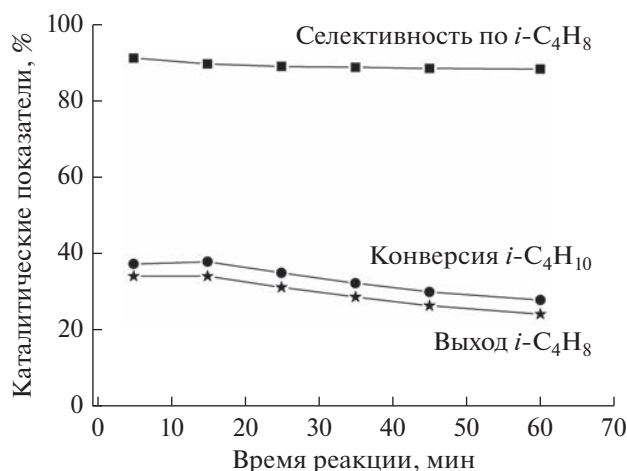


Рис. 6. Влияние продолжительности реакции дегидрирования на каталитические свойства образца 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного в среде ($\text{Ar} + \text{H}_2$). Условия тестирования катализатора: $T = 560^\circ\text{C}$, объемный расход изобутана — 1 л/ч, время реакции — 60 мин, отбор проб контактного газа на 5, 15, 25, 35, 45, 60-ой минутах реакции.

лентные соединения хрома. Последние также образуются в процессе регенерации катализаторов от отложений кокса. При промышленной эксплуатации в каждом реакционном цикле перед подачей сырья такой катализатор предварительно восстанавливают водородом или топливным газом. При использовании водорода происходит восстановление ионов Cr^{5+} и Cr^{6+} до Cr^{3+} и образуется H_2O , а в случае топливного газа — еще CO и CO_2 . В отсутствие стадии предварительного восстановления катализаторов начальная активность ниже. Это связано с тем, что в течение первых нескольких минут происходит восстановление высоковалентных соединений хрома при взаимодействии с алканом, то есть восстанавливающим агентом выступает углеводородное сырье. Это, соответственно, ведет к частичной его потере. Образующиеся пары воды обратимо блокируют активные центры катализатора, понижая его начальную активность [25]. Восстановленные водородом катализаторы имеют высокие начальные значения каталитических характеристик, при этом полностью исключается появление CO и CO_2 в продуктах реакции за счет отсутствия стадии восстановления ионов Cr^{6+} углеводородами реакционной среды и заметно уменьшается содержание CO и CO_2 в газах после регенерации катализаторов от углеродистых отложений, так как степень зауглероживания у восстановленных катализаторов ниже, чем у окисленных [26].

В литературе представлен ряд работ, посвященных изучению влияния различных восстанавливающих агентов, используемых на стадии предвосстановления, на состояние и каталитические свойства алюмохромовых катализаторов. Так, согласно данным [26, 27] предварительное восстановление алюмохромовых катализаторов в метане и/или водороде не приводило к существенному изменению их активности и селективности в реакциях дегидрирования алканов. Предвосстановление в атмосфере CO способствовало повышению активности катализатора по сравнению с предварительным восстановленным в атмосфере водорода, однако и выход кокса несколько увеличился. В работе [28] было показано, что предварительное восстановление алюмохромовых катализаторов водородом уменьшало их активность в реакции дегидрирования изобутана по сравнению с катализатором, восстановленным изобутаном. Авторы предполагают, что снижение активности в данном случае происходило из-за реструктурирования частиц оксида хрома, расположенных на поверхности катализаторов, в крупнокристаллические агрегаты. Другой причиной являлось формирование на поверхности катализаторов большого количества различных гидроксильных групп [29]. Следует подчеркнуть, что в литературе в основном представлены работы о влиянии со-

става восстановительной среды на свойства уже готовых катализаторов. В наших исследованиях состав газовой среды варьировался на стадии получения катализаторов. Мы полагаем, что природа веществ в составе газовой атмосферы при лазерном синтезе может оказывать существенное воздействие на процесс формирования необходимых каталитически активных центров в катализаторах уже на этапе их синтеза. Как было сказано выше, нами было установлено, что при лазерном синтезе наноразмерных катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в инертной атмосфере (гелий) наряду с наночастицами Al_2O_3 формируются высокодисперсные кластеры Cr_2O_3 , расположенные на поверхности Al_2O_3 -частиц, которые являются основными каталитически активными центрами в реакции дегидрирования изобутана [19]. При лазерном синтезе катализаторов в среде водорода вероятнее всего более эффективно происходит восстановление высоковалентных состояний хрома, расположенных на поверхности получаемых наночастиц $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, до состояний Cr^{3+} (Cr_s^{3+} -центры) с последующим формированием Cr_2O_3 -частиц, проявляющих каталитическую активность. Помимо этого, активно протекают процессы восстановления монокроматов и ди- (поли-) хроматов алюминия, также находящихся на поверхности наночастиц катализаторов, до Cr_2O_3 -частиц, объединяемых впоследствии в Cr_2O_3 -нанокластеры.

Присутствие метана в атмосфере при лазерном синтезе катализаторов ведет к изначально существенному зауглероживанию их поверхности, что негативно сказывается на каталитических свойствах образцов. Это подтверждается данными исследований катализатора 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) методом КРС. Появление углеродной шубы на поверхности наночастиц обусловлено термическим разложением метана на сажу и водород при температурах лазерного синтеза катализаторов. В результате образования углеродной шубы на поверхности катализатора затрудняется доступ к каталитически активным центрам реагирующих молекул изобутана. Кроме того, часть молекул углерода может вступать в реакцию с активными центрами хрома, что приведет к формированию других более сложных центров на поверхности получаемых наночастиц, которые уже не будут каталитически активными в реакции дегидрирования изобутана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены комплексные исследования каталитических характеристик в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен и физико-химических свойств наноразмерных порошков $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n = 4.8 \pm 0.05$ мас. %). Нанопорошки

4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ были синтезированы методом лазерного испарения излучением непрерывного CO_2 -лазера в различных газовых атмосферах в испарительно-конденсационной камере — аргона (Ar), аргона с добавлением кислорода ($\text{Ar} + \text{O}_2$), водорода ($\text{Ar} + \text{H}_2$) и метана ($\text{Ar} + \text{CH}_4$). По данным РФА фазовый состав катализаторов соответствовал преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с началом перехода в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Снимки ПЭМВР и СЭМ демонстрируют, что исследуемые образцы представляют собой ограниченные сферически-симметричные наночастицы со средним размером $d_m = 15$ нм. Методом ЭСДО было показано, что варьирование атмосферы буферного газа в процессе лазерного испарения позволяет контролировать соотношение основных видов зарядовых состояний хрома $\text{Cr}^{6+}(T_d)/\text{Cr}^{3+}(O_h)$.

В результате проведенных каталитических исследований нанопорошков 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ было продемонстрировано влияние газовой среды при испарении на каталитические свойства образцов (активность, селективность, конверсию и стабильность в реакции). Так, для наноразмерного катализатора 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного в восстановительной атмосфере в среде аргона с добавлением водорода ($\text{Ar} + \text{H}_2$), наблюдаются наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности образования изобутилена (90.7%). Самые низкие показатели (18.8 и 85.6% соответственно) зафиксированы для образца, приготовленного в атмосфере $\text{Ar} + \text{CH}_4$, что вызвано изначальной закоксованностью его поверхности, возникающей в результате термического разложения метана в процессе лазерного синтеза. Все образцы за исключением 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; образец 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ar) стабилен по меньшей мере до 26 циклов дегидрирование—регенерация.

Таким образом, по совокупности результатов настоящего исследования показано, что формирование наиболее каталитически активных и селективных центров хрома в исследуемых наноразмерных катализаторах, полученных методом лазерного испарения, происходит для системы 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированной в атмосфере аргона с добавлением водорода ($\text{Ar} + \text{H}_2$). Высказана гипотеза, что газовая атмосфера, в которой протекает процесс лазерного синтеза наноразмерных катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 4.8 ± 0.05 мас. %, существенно влияет на формирование высокодисперсных кластеров Cr_2O_3 , выступающих в роли каталитически активных центров в реакции дегидрирования изобутана. Наиболее эффективное формирование этих центров происходит при получении катализаторов в восстановительной атмосфере с добавлением водорода. Кроме того, на примере образца 4.8%

$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ar} + \text{CH}_4$), приготовленного в газовой среде с добавлением метана, показано, что выбор углеводорода в качестве восстанавливающего агента ведет к зауглероживанию поверхности наноразмерных катализаторов уже на стадии синтеза и к затруднению доступа к ней реагирующих молекул в процессе дегидрирования изобутана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-19-00429.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Вл.Н. Снытникову за синтез лазерным испарением наноразмерных алюмохромовых катализаторов. Авторы благодарны к.х.н. А.А. Жданову за исследование химического состава образцов, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой за исследование фазового состава образцов методом РФА, к.х.н. А.В. Ищенко и к.х.н. Е.А. Супруну за исследование морфологии образцов методами ПЭМВР и СЭМ, а также к.ф.-м.н. Т.В. Лариной за исследование электронной структуры исследуемых наноразмерных катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10613.
2. Fridman V.Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 382. № 2. P. 139.
3. Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 929.
4. Пахомов Н.А. // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53.
5. Sanfilippo D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. V. 111. I. 1–2. P. 13.
6. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А. // Катализ в промышленности. № 3. 2012. С. 65.
7. Байрамгулова Р.И., Трапезникова Е.Ф. // Сетевое издание “Нефтегазовое дело”. 2019. № 4. С. 173.
8. Болдырева Н.Н., Чесноков В.В., Довлитова Л.С., Чичкань А.С. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 436.
9. Bellussi G., Bohnet M., Bus J., Drauz K., Greim H., Klaus-Peter J., Karst U., Kleemann A., Kreysa G., Laird T., Meier W., Ottow E., Röper M., Scholtz J., Sundmacher K., Ulber R., Wietelmann U. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
10. Sangalov Yu.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. Polymers Derived from Isobutylene. Synthesis, Properties, Ap-

- lication (New Concepts in Polymer Science). CRC Press, 2001, 386 p.
11. Fridman V.Z., Xing R. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 530. P. 154.
 12. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Вестник КузГТУ. 2008. № 6. С. 50.
 13. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. // Вестник КузГТУ. 2009. № 3. С. 49.
 14. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K., Guerrero-Perez M.O., Banares M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4371.
 15. Nazimov D.A., Klimov O.V., Trukhan S.N., Cherepanova S.V., Prosvirin I.P., Noskov A.S. // Energy Technol. 2019. V. 7. P. 1800735.
 16. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Larina T.V., Snytnikov V.N. // Mat. Chem. Phys. 2019. V. 234. P. 403.
 17. Kostyukov A.I., Baronskiy M.G., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zaitseva N.A., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. // Mater. Charact. 2020. V. 169. P. 110664.
 18. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Snytnikov V.N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2067. P. 012007.
 19. Kostyukov A.I., Zaitseva N.A., Baronskiy M.G., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N. // J. Nanopart. Res. 2022. V. 24. P. 144.
 20. Kurland H.-D., Grabow J., Muller F.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 2559.
 21. Müller L., Hornig P., Grabow J., Müller F.A. // Nanoscale Adv. 2022. V. 4. P. 182.
 22. Kostyukov A.I., Snytnikov V.N., Yelisseyev A.P., Zhuzhgov A.V., Kostyukova N.Y., Ishchenko A.V., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. // Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. P. 2733.
 23. Kostyukov A.I., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N., Rakhmanova M.I., Snytnikov V.N. // Quantum Electron. 2022. V. 52. P. 149.
 24. Kostyukov A.I., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N., Ishchenko A.V., Rakhmanova M.I., Krylov A.S., Alekseyevsky A.S. // Opt. Mater. 2020. V. 104. P. 109843.
 25. Тюрчев И.Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана. Москва, Ленинград: Химия, 1980. 182 с.
 26. Hakuli A., Kytökiä A., Krause A.O.I., Suntola T. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 393.
 27. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., Indovina V., Ciminno A. // Appl. Catal. 1993. V. 106. P. 125.
 28. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 3862.
 29. Airaksinen S.M.K., Krause A.O.I., Sainio J., Lahtinen J., Chao K., Guerrero-Pérez M.O., Banãres M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4371.

Isobutane Dehydrogenation on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanoparticles, Prepared by Laser Synthesis in Various Gases

M. G. Baronskiy¹*, N. A. Zaitseva¹, A. I. Kostyukov¹, A. V. Zhuzhgov¹, and V. N. Snytnikov¹, **

¹Borckov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Ave. Akad. Lavrentyeva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: baronskiyng@mail.ru

**e-mail: snyt@catalysis.ru

The catalytic properties of $n\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles ($n = 4.8 \pm 0.05$ wt %) tested in the isobutane dehydrogenation reaction which were obtained by laser synthesis in various gases are studied in detail for the first time. Laser synthesis of 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders was carried out by the vaporization of 5.0% Cr : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic targets using cw CO_2 laser irradiation in an inert, oxidizing and reducing gaseous environment in a vaporization chamber: in an Ar medium; Ar with addition of O_2 , H_2 and CH_4 at concentrations of 20, 30, and 13 vol. %, respectively. The role of the gas medium during the synthesis of 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders in their catalytic properties (activity, selectivity, conversion, and stability in the reaction) was determined. A comprehensive study of the physicochemical properties of the obtained nanocatalysts was carried out using XRD, TEM, UV-Vis DRS, and Raman techniques. According to XRD data the phase composition is predominantly consists of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with the beginning of the transition to $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. According to the TEM results, the shape of nanoparticles is spherically symmetric with an average particle size $d_m = 15$ nm. Using the UV-Vis DRS method, charge states of Cr^{q+} ($q = 3, 6$) in different coordination ($\text{Cr}^{6+}(\text{T}_d)$ and $\text{Cr}^{3+}(\text{O}_h)$) and its different ratios depending on the gas atmosphere used in the process of laser vaporization were revealed in the obtained 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowders. Nanosized 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared in an atmosphere (Ar + H_2) demonstrated the highest values of isobutane conversion (39%) and isobutylene selectivity (90.7%); the lowest corresponding values of conversion (18.8%) and selectivity (85.6%) were typical for the sample obtained in the atmosphere (Ar + CH_4). Thus, the most active and selective in the isobutane dehydrogenation reaction was the 4.8% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst synthesized in the (Ar + H_2) medium, and the presence of methane during vaporization led to the initial surface carbonization, which prevents the access of reacting molecules to it.

Keywords: $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, nanoparticles, Cr_2O_3 nanoclusters, isobutane dehydrogenation, isobutylene, active sites, laser vaporization, gas phase, hydrogen, CO_2 laser

УДК 542.943-92'7:546.655:546.56

СИНЕРГИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ МЕДИ И ЦЕРИЯ В ОКИСЛЕНИИ СО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ Cu/Ce/ZSM-5

© 2023 г. И. А. Иванин^{а, *}, Т. В. Кручинин^а, О. В. Удалова^б, М. А. Тедеева^а, М. И. Шилина^{а, **}

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

^бФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, пр. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ivanin.post@gmail.com

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Методом пропитки по влагоемкости синтезирована серия моно- и биметаллических медь-цериевых катализаторов на основе цеолита ZSM-5 с различным содержанием алюминия ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ и 55). Содержание меди составляло 0–4.3 мас. %, содержание церия менялось от 0 до 6 мас. %. Полученные композиты исследованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО, а также протестированы в каталитическом окислении СО кислородом. В исследованных системах наблюдается ярко выраженный эффект синергизма меди и церия, обусловленный окислительно-восстановительным взаимодействием между металлами. При повышении доли церия в биметаллических системах (изменении соотношения Cu : Ce от 6 до 1) каталитическая активность композитов монотонно увеличивается. В присутствии наиболее активных катализаторов температура 50% конверсии СО составляет около 100°C. Уменьшение содержания алюминия в цеолите способствует росту каталитической активности. Показано, что ключевую роль в катализе играют ионы Cu^+ , связанные с поверхностью частиц CeO_2 .

Ключевые слова: катализ, ZSM-5, медь, церий, окисление СО, синергизм

DOI: 10.31857/S0453881123050040, **EDN:** TTGUWV

1. ВВЕДЕНИЕ

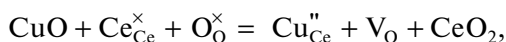
Реакция окисления монооксида углерода представляет интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки. Окисление СО в CO_2 предлагается как наиболее эффективный путь удаления примесей из различных газовых смесей, включая автомобильные выхлопы; применяется в газовых масках и газовых сенсорах [1, 2]. Кроме того, окисление СО часто рассматривается как “прототипическая”, модельная ре-

акция при изучении процессов гетерогенного катализа [1, 3].

Недостатком широко применяемых в каталитическом окислении катализаторов на основе благородных металлов [4–7] является их высокая стоимость, в связи с чем представляют интерес каталитические системы на основе оксидов переходных металлов [1, 8, 9]. Как правило, для описания реакции окисления монооксида углерода кислородом на гетерогенных катализаторах используется несколько основных механизмов [10]. Так, механизм Или–Ридила включает окисление молекулы СО из газовой фазы кислородом, адсорбированным на поверхности катализатора. Согласно механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, реакция происходит между кислородом и СО, совместно адсорбированными на поверхности, что подразумевает конкуренцию между O_2 и СО за центры адсорбции. Однако для окисдных катали-

Сокращения и обозначения: РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; ДО – диффузное отражение; ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения; ИКС – инфракрасная спектроскопия; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ВЕТ – метод Брунауэра–Эммета–Тейлора; T_{50} – температура достижения 50% конверсии СО; п. п. – полоса поглощения; ППЗ – полоса переноса заряда.

тических систем наиболее часто рассматривается механизм Марса–ван Кревелена, заключающийся в реакции СО с атомами кислорода кристаллической решетки оксида. При этом образуются кислородные вакансии, которые восполняются кислородом из газовой фазы. В таком случае адсорбция и активация кислорода и СО происходят на центрах разной природы: СО — на катионах металла, O_2 — на кислородных вакансиях. Оксид церия CeO_2 , обладающий высокой кислородной емкостью, обусловленной способностью к легкому образованию кислородных вакансий, привлекает внимание как компонент оксидных катализаторов. Особый интерес представляют системы $Co_3O_4-CeO_2$ и $CuO-CeO_2$, в которых осуществляется взаимодействие между оксидными фазами [11–15]. Внедрение катионов двухвалентных металлов, таких как медь, в решетку CeO_2 , приводит к образованию кислородных вакансий:



где $Ce_{Ce}^{\times}$ и $O_O^{\times}$ — катион церия и анион кислорода соответственно, занимающие свои позиции в решетке CeO_2 , $Cu_{Ce}^{''}$ — двухвалентный катион меди с двумя электронами, занявший место церия, и V_O — кислородная вакансия. При этом динамическая кислородная емкость оксида церия растет за счет увеличения подвижности кислорода благодаря появлению дополнительных вакансий [16]. Взаимодействие в системах $CuO-CeO_2$ способствует не только возрастанию количества дефектов и кислородных вакансий, росту концентраций Cu^{+} и Ce^{3+} [17], но также повышению содержания адсорбированного (слабо связанного, подвижного) кислорода [12, 14, 15, 17, 18]. Все это в совокупности приводит к увеличению каталитической активности в окислении СО.

Использование цеолитов, модифицированных переходными металлами, позволяет создать принципиально новые типы активных центров, не характерных для оксидных систем. Это связано с тем, что алюмосиликатный каркас цеолита стабилизирует изолированные катионы и оксокатионы металлов [19–21]. Модифицированные цеолиты, содержащие два разных металла, могут отличаться от смешанных оксидов и механизмом синергического эффекта в катализе. В работе [22] было показано, что процессы поликонденсации в порах цеолита ZSM-5, модифицированного медью и платиной, приводят к формированию ассоциированных ионов Cu^{2+} и полиядерных гидроксо/оксокомплексов ионов Cu^{2+}/Pd^{2+} . Присутствие второго металла существенно влияет на окислительно-восстановительные, кислотные и каталитические свойства исследуемого материала. В нашей недавней работе [20] продемонстрирована возмож-

ность создания активных и стабильных катализаторов окисления СО на основе цеолита ZSM-5, модифицированного кобальтом и церием. Обнаруженный эффект синергизма обусловлен образованием смешанных Со–Се-оксокатионов в каналах цеолита. Представляет интерес проверить, может ли подобный механизм иметь место в аналогичных медь–цериевых системах.

В работе [23] синергизм меди и церия в катализе окисления СО на $Cu-Ce/ZSM-5$ объясняют обычным для оксидных систем внедрением катионов Cu^{2+} в решетку оксида церия; такие катионы способны к более легкому восстановлению по сравнению с CuO . Кроме того, отмечается, что присутствие церия на поверхности цеолита может способствовать более высокой дисперсии меди, препятствуя формированию крупных частиц CuO из-за спекания [24]. Указанные факторы могут благоприятствовать высокой каталитической активности. Тем не менее, для медьсодержащих цеолитов хорошо известно, что в зависимости от содержания металла, способа его введения, структуры и силикатного модуля цеолита, катионы меди могут находиться на поверхности цеолита в виде изолированных ионов Cu^{2+} и Cu^{+} , катионных оксокомплексов различной нуклеарности, а также оксидных частиц [25–32]. Оксокатионные структуры с мостиковыми атомами кислорода способны достаточно легко восстанавливаться при термовакuumной обработке, а также под действием H_2 и СО [27–30, 32]. Присутствие второго металла может воздействовать на расположение меди в ионообменных позициях цеолита [25]; с другой стороны, для биметаллических систем на основе цеолитов обсуждается возможность формирования смешанных оксокатионов $[Cu-O-M]^{2+}$, где М — переходный металл [33].

Цель настоящей работы — на примере серии модифицированных катионами меди и церия цеолитов ZSM-5 разного состава выяснить влияние соотношения введенных добавок на активность полученных катализаторов в окислении СО и выявить природу ключевых активных центров. В биметаллических системах $Cu/Ce/ZSM-5$ ярко выраженный синергизм каталитического действия металлов отмечен при введении уже небольших добавок церия ($Cu : Ce = 6$). С повышением содержания церия до соотношения $Cu : Ce = 1$ температура достижения 50% конверсии СО (T_{50}) снижается и стремится к предельному значению, близкому к $100^{\circ}C$, что отличает наблюдаемую закономерность от найденной ранее для систем $Co/Ce/ZSM-5$ [20, 21]. С помощью методов рентгеновской фотополнозонной спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлена природа формирующихся активных центров. Различные зависимости каталитической активности от

состава катализаторов объясняются разной природой активных центров в системах Cu/Ce/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

Цеолит NH₄ZSM-5 (“Zeolyst”, SiO₂/Al₂O₃ = 30 и 55; удельная поверхность — 405 и 425 м²/г соответственно) прессовали в таблетки, которые затем измельчали в гранулы. Использовали гранулы диаметром 0.4–0.8 мм. Для получения протонной формы (HZSM-5) исходный цеолит прокачивали при 550°C в токе воздуха в течение 8 ч. Гексагидрат нитрата церия(III) Ce(NO₃)₃·6H₂O (99%, “Aldrich”) и моногидрат ацетата меди Cu(CH₃COO)₂·H₂O (≥ 98%, “Aldrich”) применяли без дополнительной очистки.

2.2. Приготовление катализаторов

Синтез монометаллических образцов Cu/ZSM-5 осуществляли методом пропитки по влагеомкости. Навеску ацетата меди растворяли при нагревании на водяной бане в небольшом количестве дистиллированной воды, приготовленным раствором пропитывали гранулы прокаленного цеолита. Сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого образцы прокачивали в токе воздуха при 550°C в течение 3 ч. Синтез монометаллических образцов Ce/ZSM-5 проводили аналогично, но вместо ацетата меди использовали нитрат церия.

Биметаллические катализаторы Cu/Ce/ZSM-5 готовили методом последовательной пропитки по влагеомкости: гранулы прокаленного HZSM-5 вначале пропитывали раствором нитрата церия, сушили при комнатной температуре в течение суток, затем в печи при 120°C в течение 8 ч. После этого выполняли пропитку раствором ацетата меди и термообработку как описано выше для получения Cu/ZSM-5.

Содержание меди в полученных образцах составляло 0–4.3 мас. %, содержание церия менялось от 0 до 6 мас. %. Состав катализаторов отражен в его обозначении. Например, 2.6Cu/6Ce/Z-55 содержит 2.6 мас. % меди и 6 мас. % церия, нанесенные на цеолит HZSM-5 с SiO₂/Al₂O₃ = 55.

2.3. Анализ образцов

Содержание меди в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ICE 3000 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Измеренные значения совпадали с рассчитанными количествами меди, взятыми для приготовления. Содержание церия, определенное ранее в работах [20, 21] в аналогичных образ-

цах, полученных методом пропитки по влагеомкости, также совпадало по данным ААС с рассчитанным количеством церия, взятого для приготовления.

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Удельную поверхность образцов определяли на приборе Autosorb 1-C/TCD/MS (“Quantachrome”, США) по адсорбции азота при –196°C. Перед измерениями образцы прогревали 3 ч в вакууме при 300°C. Значения удельной площади поверхности, объема и внутренней поверхности пор рассчитывали по адсорбционной ветви с помощью встроенного программного обеспечения с использованием методов Брунауэра–Эммета–Тейлора (BET, ISO 9277:2010) и $V-t$ (t -plot, ISO 15901-3:2013).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Исследования методом РФЭС осуществляли на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical Ltd.”, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α-излучения (1486.6 эВ). Регистрацию спектров производили при комнатной температуре. Спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Калибровку шкалы проводили по положению линии C1s (284.8 эВ). Спектры Cu2p и O1s аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца, в качестве эталона выбрали значения энергии связи из литературных данных для оксидных наночастиц на поверхности ZSM-5 [33, 35]. Значение Cu⁺/Cu²⁺ вычисляли по относительным площадям линий с энергиями связи 933.4 и ~935 эВ, соответствующим Cu⁺ и Cu²⁺ [35]. В качестве эталона спектра Ce⁴⁺ был спектр CeO₂, предварительно зарегистрированный в тех же условиях и хорошо соответствующий литературным данным [36, 37]. По этому спектру определили, что относительная площадь линии при энергии связи около 916 эВ, которая характерна только для Ce⁴⁺, составляет 16.0% от площади всей линии Ce3d. Используя это соотношение, долю Ce⁴⁺ в образцах вычисляли по следующей формуле:

$$v(\text{Ce}^{4+}) = \frac{X}{16.0} \times 100\%,$$

где X — относительная площадь линии при энергии связи 916 эВ (%).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Регистрацию спектров ЭПР проводили на спектрометре Bruker EMX-500 (“Bruker”, Германия). Навески образцов (0.035–0.04 г) без предварительной обработки помещали в кварцевые ампулы диаметром 3 мм. Спектры регистрировали при комнатной температуре. Мощность микроволнового излучения подбирали так, чтобы она не приводила к насыщению сигнала. Содержание парамагнитных ионов Cu²⁺ в образцах определяли с помощью программного обеспечения Xenon для спектрометра ЭПР Bruker EMX путем двойного

интегрирования полученных спектров и сравнения со стандартным образцом аланина, содержащим известное число парамагнитных центров. Чтобы охарактеризовать образцы, вычисляли долю парамагнитных ионов Cu^{2+} по отношению к общему содержанию атомов меди, найденному по данным ААС.

Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО). Электронные спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре UV-3600 Plus (“Shimadzu”, Япония), оснащённом интегрирующей сферой ISR-603. Образцы носителя и катализаторов изучали в естественно гидратированном состоянии при атмосферных условиях. Перед исследованием все образцы растирали в агатовой ступке до однородного состояния. Спектры поглощения в единицах Кубелки–Мунка [38] регистрировали в области длин волн 200–1000 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя изучаемых образцов BaSO_4 .

ИК-спектроскопические исследования. Анализ методом Фурье ИК-спектроскопии диффузного отражения (ДО) выполняли на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия), снабжённом приставкой ДО, в диапазоне $6000\text{--}900\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры ДО образцов с гранулами 0,4–0,8 мм регистрировали в кварцевых кюветах, оснащённых отростком с оптическим окошком из фторида кальция, при комнатной температуре. Образцы подвергали предварительной термической обработке: нагревали на воздухе при 400°C в течение 120 мин, затем охлаждали, подсоединяли к вакуумной установке и нагревали до 280°C при вакуумировании до остаточного давления 1×10^{-3} кПа, выдерживали при этой температуре в течение 120 мин. После охлаждения закрытую кювету отсоединяли от вакуумной установки и регистрировали опорный спектр. Далее образцы снова подсоединяли к вакуумной установке и подавали в кювету определённый объём СО при измеренном давлении (5–20 мкмоль/г для адсорбции малых количеств СО), либо отбирали газ при равновесном давлении (0,13 кПа). Отбор СО проводили с использованием низкотемпературной ловушки из жидкого N_2 для предотвращения возможного попадания примесей воды и CO_2 . После регистрации спектра образец вакуумировали и повторяли адсорбцию СО, переходя от меньших количеств СО к большим.

2.4. Каталитические испытания

Реакцию каталитического окисления монооксида углерода осуществляли в проточном режиме в кварцевом реакторе при температурах $50\text{--}250^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении циклами нагревания–охлаждения. Порцию катализатора 250 мг (гранулы 0,4–0,8 мм) смешивали с 250 мг кварцевого

песка и помещали на сетку реактора с внутренним диаметром 6 мм. Карман с термопарой располагался в слое катализатора. Температуру регулировали с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия) и измеряли с помощью прибора “Овен” (Россия). Образцы предварительно прогревали в потоке He при 450°C в течение 60 мин, после чего охлаждали до 50°C . Затем подавали в реактор поток реакционной газовой смеси и проводили тестирование каталитической активности. Температуру изменяли с шагом 20°C и выдерживали при каждом значении в течение 20 мин. Точность поддержания заданной температуры составляла 1°C . Температуру повышали до достижения 100% конверсии и затем также снижали с шагом в 20°C . После уменьшения конверсии до значений ниже 20% повторяли цикл нагревания–охлаждения. Для определения каталитических характеристик использовали данные, полученные во втором цикле охлаждения.

Состав исходной газовой смеси (об. %): 1 CO , 1 O_2 , 98 He . Скорость потока газа составляла 10 мл/мин. Анализ состава газовой смеси на выходе реактора осуществляли с помощью хроматографа Кристалл 2000 (“Хроматэк”, Россия) с детектором по теплопроводности. Для оценки каталитической активности образцов использовали две характеристики: температуру достижения 50% конверсии СО (T_{50} , $^\circ\text{C}$) и кажущуюся скорость реакции (r , моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) при определенной температуре. Кажущуюся скорость реакции вычисляли по формуле:

$$r = \frac{N_{\text{CO}} X_{\text{CO}}}{m_{\text{кат}}},$$

где N_{CO} – скорость потока СО на входе реактора (моль/с), X_{CO} – конверсия СО, $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора в реакторе. В свою очередь конверсию СО находили по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{вх}} - [\text{CO}]_{\text{вых}}}{[\text{CO}]_{\text{вх}}} \times 100\%,$$

где $[\text{CO}]_{\text{вх}}$ и $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ – концентрации СО (об. %) на входе и выходе реактора соответственно.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Текстуальные характеристики

В табл. 1 представлены данные о текстурных характеристиках образцов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота. Видно, что введение 2,6% меди приводит к уменьшению общей ($S_{\text{общ}}$) и внутренней ($S_{\text{внутр}}$) удельной поверхности по сравнению с исходным цеолитом. Одновременно сокращается объём микропор ($V_{\text{микро}}$). Это говорит о том, что медь занимает позиции преимущественно в каналах цеолита. Как было

Таблица 1. Текстульные характеристики катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S_{\text{общ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внутр}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
HZSM-5 (Z-55)	440	403	0.169
2.6Cu/Z-55	415	378	0.159
2.6Cu/3Ce/Z-55	411	367	0.154
2.6Cu/6Ce/Z-55	386	351	0.148

показано нами ранее [20, 21], модифицирование цеолита ZSM-5 церием (2–4 мас. %), в отличие от меди, практически не влияет на $S_{\text{внутр}}$ и $V_{\text{микро}}$. Однако эти показатели для биметаллических образцов, как видно из табл. 1, уменьшаются с введением церия: чем больше доля церия, тем сильнее сокращаются внутренняя поверхность и объем микропор.

Наблюдаемая закономерность может объясняться совместным проникновением металлов в каналы цеолита и образованием катионных и оксокатионных структур, содержащих медь и церий. Другой возможной причиной может быть блокирование каналов цеолита формирующимися на его поверхности оксидными частицами.

3.2. Электронные состояния металлов по данным РФЭС и ЭПР

РФЭС-спектроскопия. Образцы 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/2Ce/Z-55, 2.6Cu/4Ce/Z-55 были выбраны для исследования состава поверхности и электронного состояния металлов методом РФЭС, который позволяет получить информацию о составе и химическом состоянии атомов в поверхностном слое образца, глубину которого обычно оценивают величиной до 10 нм [39]. Количественные результаты РФЭС приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, концентрация меди на поверхности всех образцов заметно превышает ее объемное содержание, то есть поверхности Cu-содержащих катализаторов обогащены медью. В присутствии церия доля меди на поверхности повышается и растет с увеличением содер-

жания церия в биметаллических образцах. Это может объясняться тем, что церий занимает часть обменных позиций в каналах цеолита и препятствует проникновению туда ионов меди. С другой стороны, ионы меди могут связываться с поверхностными наночастицами диоксида церия CeO_2 или внедряться в его кристаллическую решетку, что также приводит к возрастанию поверхностной концентрации Cu.

В отличие от меди значения поверхностного и объемного содержания церия в образце 2.6Cu/2Ce/Z-55 близки. Однако при дальнейшем увеличении количества Ce до 4 мас. % его поверхностная концентрация повышается (табл. 2).

РФЭС-спектры $\text{O}1s$ приведены на рис. 1. Выделяются компоненты α (~530 эВ), β (~531 эВ), γ (532.7–532.9 эВ), δ (>534.8 эВ). Согласно литературным данным, компоненту α относят к O^{2-} (O_α) в кристаллической решетке оксида, β – к адсорбированному кислороду (O_β) [34]. В РФЭС-спектрах всех образцов наибольшей интенсивностью обладает компонента γ , соответствующая атомам кислорода цеолита ZSM-5 [34]. Компонента δ с наиболее высокой энергией связи может быть отнесена к атомам кислорода поверхностных гидроксогрупп [35]. Видно, что компоненты, соответствующие O_α и O_β , растут с увеличением содержания церия. Количественное содержание данных форм кислорода на поверхности приведено в табл. 2. Появление решеточного кислорода O_α при введении церия связано, по-видимому, с формированием на поверхности цеолита наночастиц CeO_2 и, возможно, других оксидных фаз. Одновременно наблюдается повышение содержания адсорбированного кислорода O_β , особенно при переходе от 0 к 2 мас. % Ce. Как было сказано в Разделе 1, различные механизмы окисления CO включают участие решеточного и адсорбированного кислорода. Согласно данным, приведенным ниже в Разделе 3.5, каталитическая активность действительно растет в ряду 2.6Cu/Z-55 < 2.6Cu/2Ce/Z-55 < 2.6Cu/4Ce/Z-55 одновременно с увеличением содержания O_α и O_β .

Таблица 2. Содержание металлов и различных форм кислорода на поверхности моно- и биметаллических катализаторов Cu/Ce/ZSM-5 по данным РФЭС

Образец	Относительное атомное содержание $\times 100$			
	Cu/Si	Ce/Si	O_β/O	O_α/O
2.6Cu/Z-55	5.3 (2.5)	0	0.9	0.7
4Ce/Z-55*	0	4.0 (1.8)	3.2	2.1
2.6Cu/2Ce/Z-55	6.7 (2.5)	0.8 (0.9)	3.2	2.1
2.6Cu/4Ce/Z-55	9.3 (2.5)	3.1 (1.8)	3.9	3.8

* Данные работы [20].

Примечание. В скобках приведены соответствующие объемные содержания металлов.

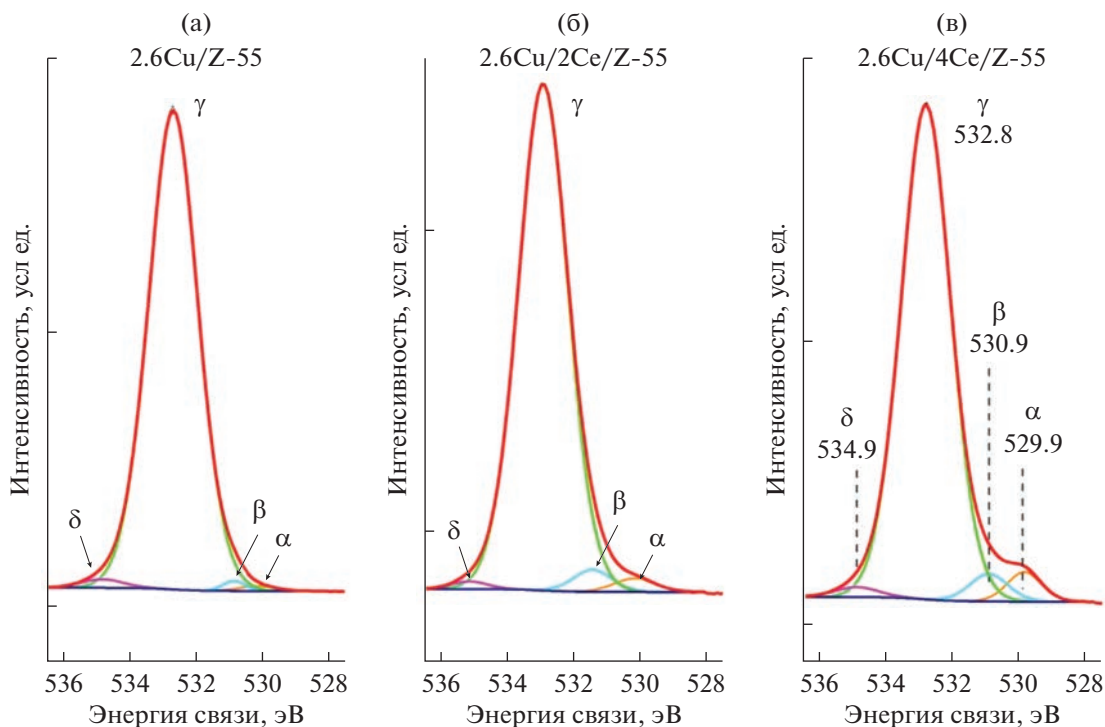


Рис. 1. РФЭ-спектры O1s образцов 2.6Cu/Z-55 (а); 2.6Cu/2Ce/Z-55 (б); 2.6Cu/4Ce/Z-55 (в).

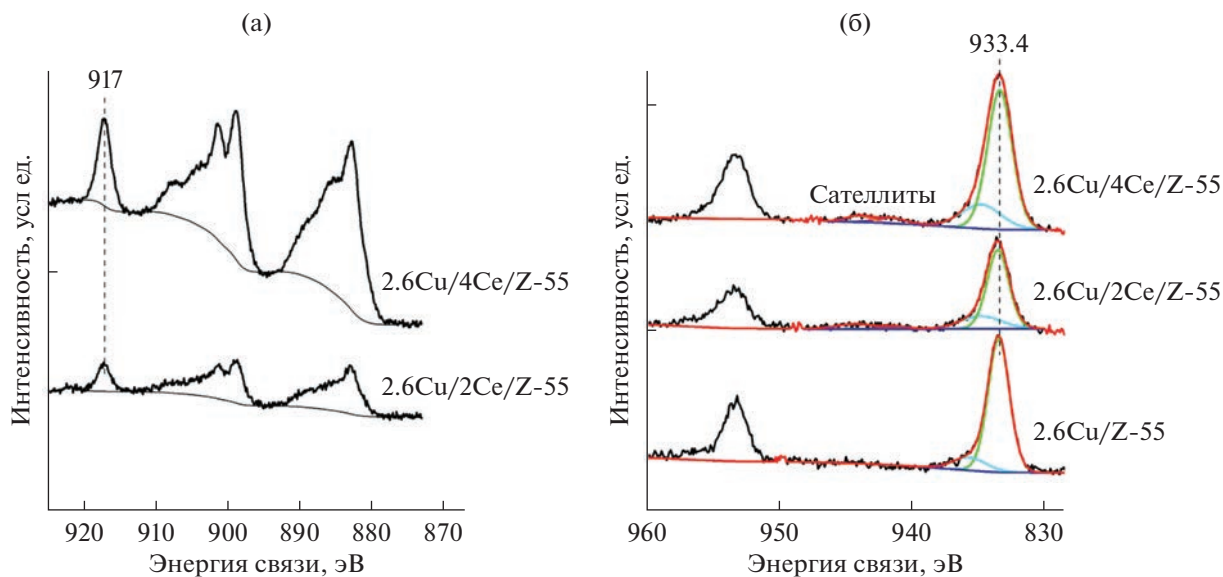


Рис. 2. РФЭ-спектры Ce3d (а) и Cu2p (б) образцов 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/2Ce/Z-55 и 2.6Cu/4Ce/Z-55.

РФЭ-спектры Ce3d и Cu2p представлены на рис. 2а и 2б. Анализ спектров показывает, что в образцах присутствует как Ce³⁺, так и Ce⁴⁺, доли атомов церия в соответствующих электронных состояниях приведены в табл. 3. Доля Ce⁴⁺ оказывается максимальной в образце 2.6Cu/2Ce/Z-55, составляя 69%. Монометаллический образец 4Ce/Z-55 содер-

жит только около 50% Ce⁴⁺. Это говорит о наличии окислительно-восстановительного взаимодействия между медью и церием. Влияние меди на состояние церия сильнее проявляется в случае образца с более высоким атомным отношением Cu/Ce.

В представленных на рис. 2б спектрах Cu2p можно выделить компоненты с энергиями связи

Таблица 3. Степени окисления металлов в образцах катализаторов по данным РФЭС

Образец	Атомное отношение Cu/Ce на поверхности (в объеме)	Доли атомов в различной степени окисления, %			
		Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺
4Ce/Z-55*	—	51	49	—	—
2.6Cu/Z-55	—	—	—	87	13
2.6Cu/2Ce/Z-55	8.4 (3)	31	69	69	31
2.6Cu/4Ce/Z-55	3 (1.5)	37	63	73	27

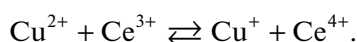
* Данные работы [20].

Прочерки означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Cu либо Ce).

933.4 и ~935 эВ, относящиеся, соответственно, к Cu⁺ и Cu²⁺ [35]. Известно, что сателлиты с энергией связи 941–944 эВ характерны только для Cu²⁺ [40]. Их низкая интенсивность в приведенных спектрах указывает на высокое содержание Cu⁺, особенно в монометаллическом образце 2.6Cu/Z-55. В табл. 3 приведены рассчитанные из спектров доли меди в разных степенях окисления, однако эти данные могут не отражать истинное электронное состояние металла, поскольку под действием рентгеновского излучения в РФЭС ионы меди способны легко восстанавливаться. Тем не менее, в биметаллических образцах, как видно из табл. 3, восстановление Cu²⁺ происходит в меньшей степени. Вероятно, в присутствии церия электронное состояние ионов меди оказывается более стабильным.

Спектроскопия ЭПР. Для того чтобы лучше понять электронное состояние меди, образцы катализаторов исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Ионы Cu²⁺ являются парамагнитными центрами, которые проявляются в спектрах ЭПР, в том числе и при комнатной температуре, в то время как ионы Cu⁺ не дают сигнала ЭПР. Некоторые Cu²⁺-содержащие оксокаатионы также ЭПР-невидимы [27, 41, 42]. В отличие от РФЭС, метод ЭПР спектроскопии позволяет определить количество ионов Cu²⁺ во всем объеме образца. Доли ЭПР-активной Cu²⁺ по отношению к общему содержанию меди приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что в образцах, приготовленных на основе низкокремнистого цеолита Z-30, практически вся медь находится в виде изолированных катионов Cu²⁺, в то время как в катализаторах на основе цеолита Z-55 доля ЭПР-активной Cu²⁺ составляет не более 75% и монотонно снижается с ростом содержания церия в образцах. Это может быть связано как с повышением доли меди в оксокаатионных комплексах при увеличении соотношения (Cu + Ce)/Al, так и с протеканием окислительно-восстановительных процессов:



Возрастание доли Ce⁴⁺, определяемого методом РФЭС в биметаллических образцах (особенно с более высоким отношением Cu/Ce) по сравнению с монометаллическим 4Ce/Z-55 (табл. 3) указывает на факт такого взаимодействия на внешней поверхности. Однако, учитывая уменьшение объемного содержания ЭПР-активных ионов Cu²⁺ в присутствии церия, нельзя исключать протекания подобного процесса и внутри каналов цеолита.

При приготовлении биметаллических катализаторов некоторая часть ионов Ce³⁺ проникает внутрь каналов цеолита и занимает обменные позиции, формируя там оксо- или гидроксокаатионы, в то время как другая часть остается на внешней поверхности и формирует наночастицы CeO₂ [20]. Введенные затем катионы меди Cu²⁺ могут занять оставшиеся свободными ионообменные позиции цеолита, образовать фазу CuO на поверхности носителя, а также внедриться в решетку CeO₂, создавая дефекты.

3.3. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)

В отличие от РФЭС, метод ЭСДО, как и ЭПР, позволяет характеризовать среднее состояние металлов во всем объеме катализатора [38], а не только в той его части, которая локализована на его внешней поверхности. На рис. 3 представлены результаты исследования моно- и биметалли-

Таблица 4. Содержание Cu²⁺ в образцах по данным ЭПР

Образец	M/Al*	Cu ²⁺ _{ЭПР} /Cu, %
2.6Cu/Z-55	0.70	74
2.6Cu/1Ce/Z-55	0.82	69
2.6Cu/4Ce/Z-55	1.19	62
2.6Cu/6Ce/Z-55	1.43	55
2.6Cu/Z-30	0.39	~100
2.6Cu/3Ce/Z-30	0.60	~100

* Атомное отношение суммарного содержания введенных металлов к содержанию алюминия в цеолите (Cu + Ce)/Al.

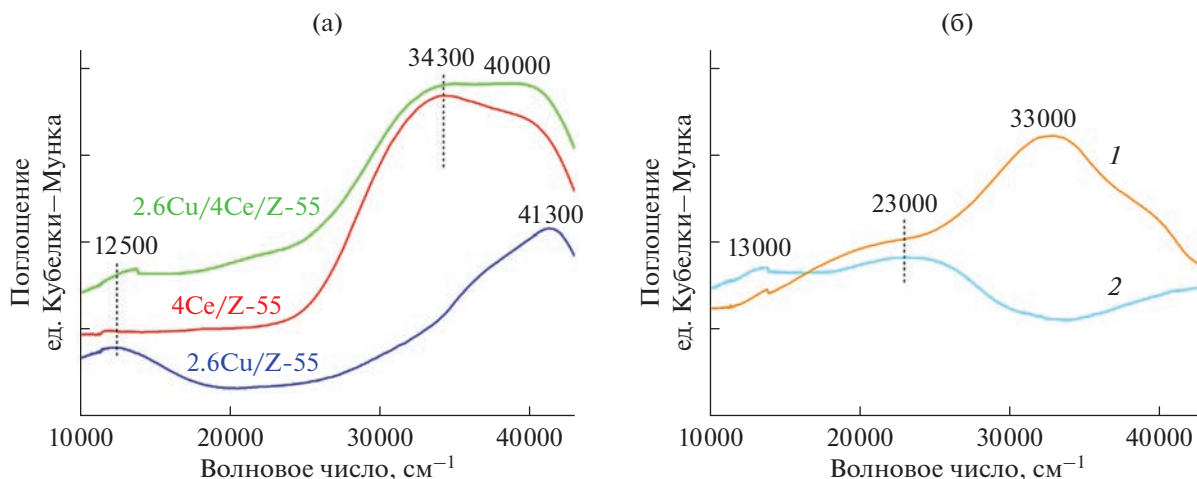


Рис. 3. Электронные спектры ДО образцов 2.6Cu/Z-55, 4Ce/Z-55, 2.6Cu/4Ce/Z-55 (а); разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических образцов 2.6Cu/Z-55 (1) и 4Ce/Z-55 (2) из спектра биметаллического образца 2.6Cu/4Ce/Z-55 (б).

ческих образцов методом электронной спектроскопии ДО. Спектры моно- и биметаллических образцов 2.6Cu/Z-55, 4Ce/Z-55 и 2.6Cu/4Ce/Z-55 показаны на рис. 3а. Полосы поглощения, которые по литературным данным наблюдаются в электронных спектрах медь- и церийсодержащих цеолитов и систем CuO/CeO₂, с соответствующими отнесениями приведены в табл. 5.

Полоса поглощения (п. п.) в районе 12500 см⁻¹ в спектре монометаллического медьсодержащего образца 2.6Cu/Z-55 (рис. 3а) соответствует $d \rightarrow d$ -переходам ионов Cu²⁺, находящихся в октаэдрическом окружении. Полоса около 41300 см⁻¹, регистрируемая в высокочастотной области спектра, относится к полосе переноса заряда (ППЗ) между атомами кислорода цеолитной решетки и ионом

Таблица 5. Отнесение полос поглощения в электронных спектрах по литературным данным

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Ссылки
12000–12700	$d \rightarrow d$ -переходы Cu ²⁺ в октаэдрическом окружении	[23, 25, 28, 41, 42]
13500–15600	$d \rightarrow d$ -переходы Cu ²⁺ в искаженно-октаэдрическом, плоскоквдратном и квадратно-пирамидальном окружении; присутствие других лигандов помимо H ₂ O	[25, 42, 43]
15000–17000 22500	Интервалентные переходы Cu ²⁺ –Cu ⁺	[28]
18000–23000	ППЗ цепочечных структур ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ ...Cu ²⁺ ...O ²⁻ в каналах цеолита	[28]
17500–25000 22500	ППЗ Cu ⁺ [Cu–O–Cu] ²⁺	[42, 43] [42]
27400–32000	Оксокатионы и CuO _x -подобные кластеры различного размера и нуклеарности в каналах цеолита	[28, 41, 42]
33100	[Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺	[42]
38500–38800	[Cu(II)(OH) _n] ^{2m-n}	[41, 42]
>40000	ППЗ O _{цеол} → Cu ²⁺	[23, 41, 42]
28600–29000	CeO ₂ в агрегированном состоянии или в виде наночастиц	[43, 44]
34500–35700 >40000	ППЗ O → Ce ⁴⁺ ППЗ O → Ce ³⁺ или $f \rightarrow d$ -переходы Ce ³⁺	

меди $O_{\text{цеол}} \rightarrow Cu^{2+}$. Асимметричность наблюдаемой п. п. может быть связана с вкладом ППЗ в полиядерных комплексах $Cu(II)$. Таким образом, медь в монометаллическом образце 2.6Cu/Z-55 в основном находится в виде изолированных ионов Cu^{2+} в ионообменных позициях цеолита. Некоторое количество меди, по-видимому, представлено ассоциированными Cu^{2+} в составе полиядерных комплексов, также расположенных в каналах цеолита. Это согласуется с данными ЭПР, по которым около 74% меди в данном образце является ЭПР-видимой.

Образец 4Ce/Z-55 отличается отсутствием поглощения в видимой области, при этом в УФ-области спектра наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения ($34000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$), представляющая собой суперпозицию полос, относящихся к разным состояниям церия (табл. 5). Можно сделать вывод о присутствии в 4Ce/Z-55 как Ce^{4+} , так и Ce^{3+} , что соотносится с данными РФЭС. Отсутствие полос поглощения в районе 29000 см^{-1} , характерных для объемной фазы и агрегатов наночастиц CeO_2 , возможно говорит о высокой степени дисперсности церия на поверхности катализатора.

В спектре 2.6Cu/4Ce/Z-55 заметны особенности, характерные для спектров монометаллических медь- и церийсодержащих образцов. Однако электронное состояние металлов в биметаллических катализаторах меняется. Различия можно увидеть при анализе разностных спектров (рис. 3б), полученных вычитанием спектров монометаллических систем из спектра биметаллического образца. На спектре 1, соответствующем разности спектров 2.6Cu/4Ce/Z-55 и 2.6Cu/Z-55, заметна интенсивная полоса 33000 см^{-1} , обусловленная, по-видимому, наличием Ce^{4+} (табл. 5). Таким образом, в присутствии меди в биметаллическом катализаторе церий оказывается преимущественно в степени окисления +4, что согласуется и с данными РФЭС (табл. 3). С другой стороны, в той же области спектра могут наблюдаться и полосы переноса заряда в полиядерных оксокомплексах меди в каналах цеолита. Маловероятно, что введение церия способствует формированию подобных структур, учитывая, что по данным РФЭС в присутствии церия медь в значительной степени выходит на поверхность. Однако нельзя исключать, что вклад в данную высокочастотную п. п. вносит медь, входящая в состав смешанных оксокаатионов с церием.

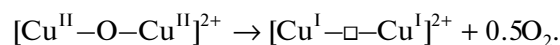
На разностном спектре 2 (рис. 3б), полученном вычитанием спектра 4Ce/Z-55 из спектра образца 2.6Cu/4Ce/Z-55, имеется полоса $d \rightarrow d$ -переходов ионов Cu^{2+} (около 13000 см^{-1}). Небольшой сдвиг в сторону уменьшения длины волны по сравнению со спектром монометаллического об-

разца 2.6Cu/Z-55 возможно связан с изменением (искажением геометрии) координационного окружения ионов меди, что может происходить по причине взаимодействия с церием. В обоих разностных спектрах 1 и 2 (рис. 3б) проявляется новая широкая полоса в районе 23000 см^{-1} . Она соответствует частицам, которые отсутствуют в монометаллических образцах и образуются при взаимодействии меди и церия. В этой области спектра могут наблюдаться полосы поглощения Cu^+ (табл. 5).

Таким образом, в биметаллическом образце происходит изменение координационного окружения ионов меди и окислительно-восстановительное взаимодействие меди и церия, приводящее к появлению ионов Cu^+ и повышению содержания Ce^{4+} . В пользу этого также говорит уменьшение содержания ионов Cu^{2+} в образцах по данным ЭПР, а также увеличение отношения Ce^{4+}/Ce^{3+} (по крайней мере, в поверхностном слое образцов до 10 нм) по данным РФЭС. Более детальную информацию об электронном и координационном состоянии ионов меди можно получить методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

3.4. ИК-спектроскопия адсорбированного СО

По данным электронной спектроскопии (Раздел 3.3) в образцах катализаторов, находящихся на воздухе при комнатной температуре, т.е. в условиях естественной гидратации, ионы Cu^{2+} в каналах цеолита находятся преимущественно в октаэдрическом окружении, что, по-видимому, связано с присутствием в их координационной сфере молекул воды [27, 28]. При термообработке на воздухе происходит дегидратация; при последующем термовакуумировании, необходимой стадии для исследований катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных зондовых молекул, часть меди (II), находящейся в форме оксокаатионов $[Cu_2O]^{2+}$, может претерпевать самовосстановление до ионов меди (I), сопровождающееся отщеплением кислорода [27, 29, 30, 33]:



В результате основным электронным состоянием меди, наблюдаемым методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, будет Cu^+ , хотя по данным ЭПР и электронной спектроскопии в тех же образцах, не прошедших термовакуумную обработку, регистрируется наличие значительного количества ионов Cu^{2+} . Кроме того, известно, что комплексы $Cu^{2+}-CO$ обладают низкой стабильностью и поэтому могут обнаруживаться лишь при низких температурах или высоких давлениях СО [45, 46]. Карбонильные комплексы катионов

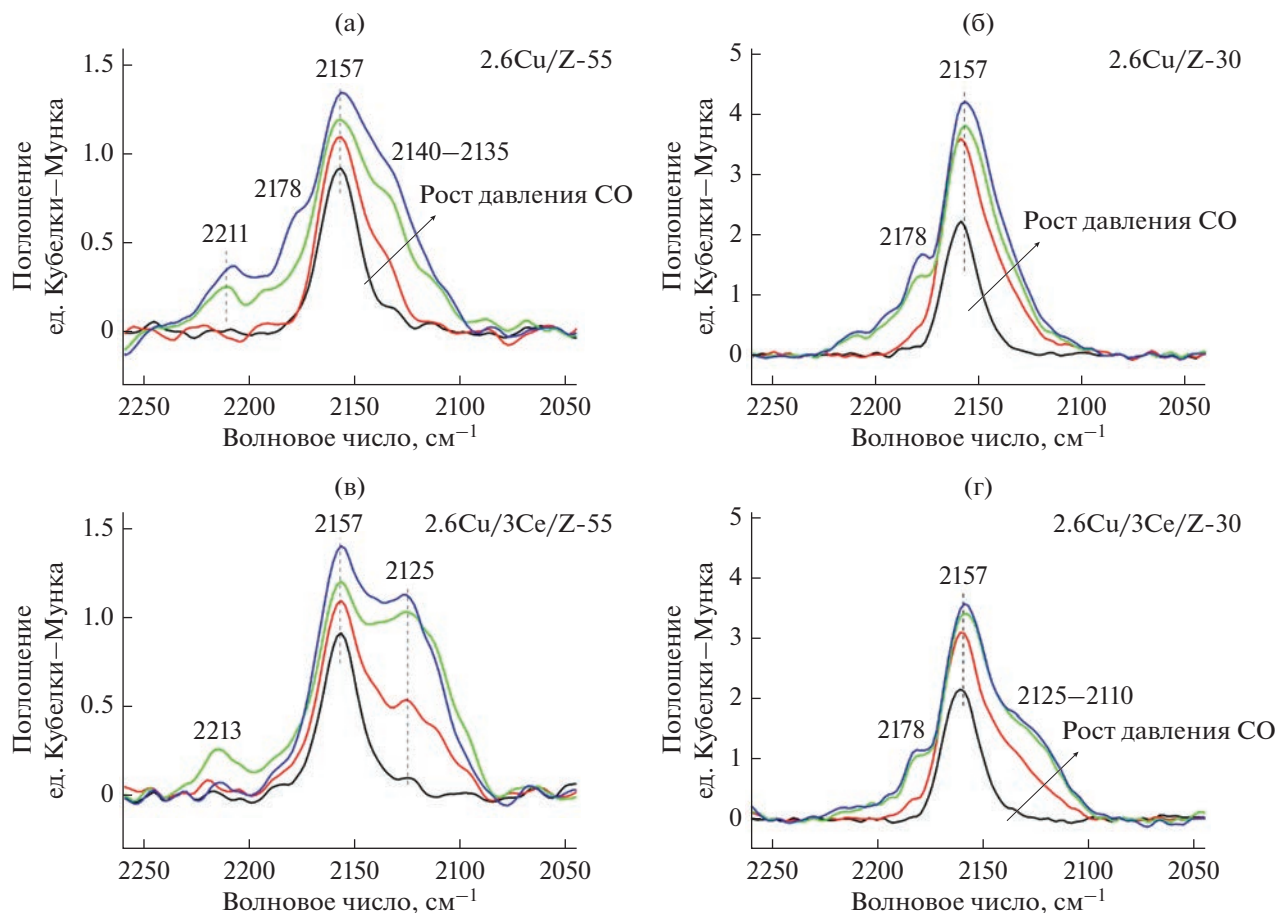


Рис. 4. ИК-спектры ДО монометаллических 2.6Cu/Z-55 (а), 2.6Cu/Z-30 (б), и биметаллических образцов 2.6Cu/3Ce/Z-55 (в) и 2.6Cu/3Ce/Z-30 (г) после адсорбции разных количеств СО (5, 10, 15 мкмоль/г) и при равновесном давлении СО 0.13 кПа.

церия характеризуются также слабой стабильностью и низкой интенсивностью соответствующих полос [20], поэтому проявление в ИК-спектрах карбониллов церия в присутствии карбониллов Cu^+ маловероятно.

На рис. 4а и 4б показаны спектры СО, адсорбированного на монометаллических образцах 2.6Cu/Z-55 и 2.6Cu/Z-30. После адсорбции самой малой порции СО (5 мкмоль/г) в спектрах обоих образцов заметна лишь одна полоса 2157 cm^{-1} , соответствующая комплексам СО с ионами Cu^+ , расположенными в ионообменных позициях цеолита [26, 45]. При увеличении дозы вводимого СО в спектрах обоих образцов появляются новые полосы, характеризующие, по-видимому, более слабые адсорбционные центры. В высокочастотной области (2211 cm^{-1}) проявляются п. п. СО, обусловленные присутствием Льюисовских центров цеолита (Al^{3+}) [47]. Плечо в районе 2178 cm^{-1} может относиться как к комплексам Cu^{2+} –СО, так и к симметричным колебаниям СО в бикарбонильном комплексе $\text{Cu}^+(\text{CO})_2$ [26, 45]. В низкоча-

стотной области спектра 2.6Cu/Z-55 (рис. 4а) отмечается появление плеча 2140–2130 cm^{-1} , интенсивность которого растет с увеличением давления СО. Это указывает на наличие на поверхности 2.6Cu/Z-55 еще одного типа центров, возможно ионов Cu^+ , ассоциированных с оксидными частицами или оксокомплексами [48]. В то же время в спектре более низкокремнистого цеолита 2.6Cu/Z-30 с тем же содержанием меди (рис. 4б) новых полос поглощения не наблюдается, что свидетельствует о более однородном распределении ионов меди в этом образце.

Таким образом, можно говорить о почти исключительном расположении меди в ионообменных позициях образца 2.6Cu/Z-30, что подтверждается и данными ЭПР (табл. 4). Из таблицы видно, что в композитах, приготовленных на основе цеолита Z-30, практически вся медь изначально находится в виде ионов Cu^{2+} . При термовакуумной обработке в результате процессов дегидратации, агрегации и самовосстановления они переходят в Cu^+ , по-прежнему оставаясь в ионооб-

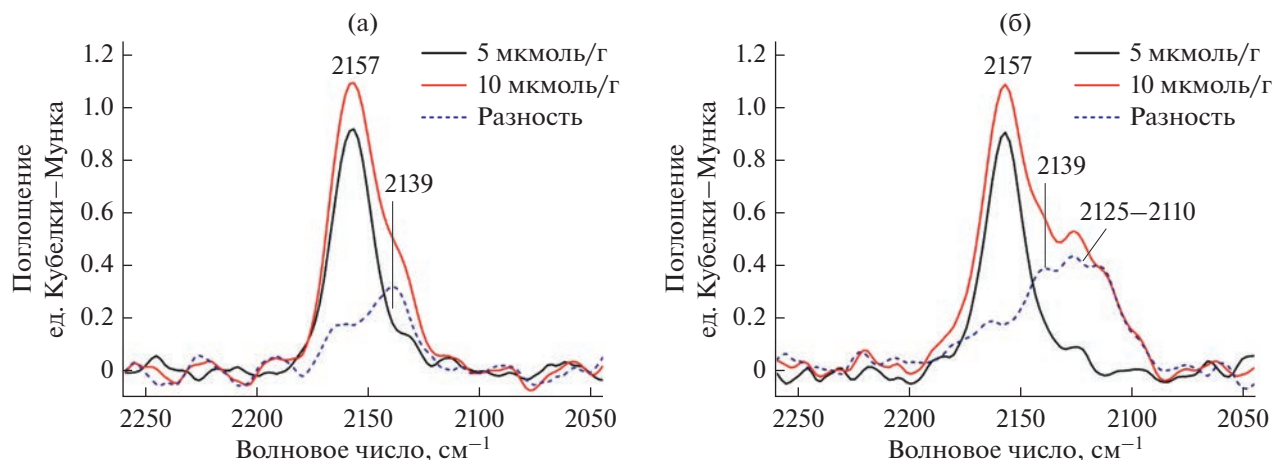


Рис. 5. ИК-спектры ДО образцов 2.6Cu/Z-55 (а) и 2.6Cu/3Ce/Z-55 (б) после адсорбции разных количеств СО (5 и 10 мкмоль/г) и их разностные спектры.

менных позициях, количество которых определяется содержанием атомов алюминия в цеолите. Более низкое отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к тому, что доля ионов меди, занимающих ионообменные позиции, оказывается выше.

Спектры СО, адсорбированного на биметаллических образцах 2.6Cu/3Ce/Z, приготовленных на основе цеолитов с разным силикатным модулем, приведены на рис. 4в и 4г. Наибольшую интенсивность в них также имеет п. п. 2157 см^{-1} , относящаяся к Cu^+ в ионообменных позициях. Однако в спектре 2.6Cu/3Ce/Z-55 (рис. 4в) также присутствует новая п. п. в районе 2125 см^{-1} , растущая с увеличением давления СО. В спектре 2.6Cu/3Ce/Z-30 (рис. 4г) новые п. п. в низкочастотной области также заметны, хотя и менее ярко выражены. При повышении дозы вводимого СО интенсивности этих полос возрастают в спектрах обоих образцов. В случае монометаллических катализаторов, как видно из рис. 4а и 4б, полосы в этой области вообще отсутствуют, что может указывать на формирование в присутствии церия новых типов адсорбционных центров меди.

Для более точного отнесения появляющихся новых полос поглощения в спектре 2.6Cu/3Ce/Z-55 проведен анализ разностных спектров (рис. 5а и 5б), полученных вычитанием спектров, зарегистрированных при малом количестве вводимого СО (5 мкмоль/г), из тех, что соответствуют большему количеству адсорбированного СО (10 мкмоль/г).

На разностном спектре монометаллического образца 2.6Cu/Z-55 (рис. 5а) видна п. п. 2139 см^{-1} . Согласно [48], полосы поглощения в этой области не характерны для цеолитов с низким содержанием меди и с большей вероятностью наблюдаются при превышении обменной емкости ($\text{Cu}/\text{Al} > 0.5$ для 2.6Cu/Z-55). Авторы [48] относят такую п. п. к “ассоциированным” ионам Cu^+ . По-

добная полоса проявляется и в спектрах медь-модифицированного силикалита-1 [49]. С другой стороны, полоса в этой области (2138 см^{-1}) характерна для трикарбонильного комплекса $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ [26, 45]. Однако образование трикарбонила Cu^+ регистрируется только при низких температурах [45] и в условиях нашего эксперимента маловероятно. В разностном спектре биметаллического образца 2.6Cu/3Ce/Z-55 (рис. 5б) наряду с вышеупомянутой полосой 2139 см^{-1} явно видны новые п. п. в области 2125–2110 см^{-1} , которые обычно относят к Cu^+ на различных оксидных поверхностях [46, 50]. Так, для CuO , подвергнутого окислительной обработке, характерна частота колебаний адсорбированного СО 2120 см^{-1} , в спектрах $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечены полосы в диапазоне 2138–2110 см^{-1} , а в спектрах Cu/ZrO_2 — полосы $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ в области 2120–2097 см^{-1} [46, 50].

Влияние церия на электронное состояние меди хорошо видно при сравнении спектров моно- и биметаллических образцов на основе цеолитов с разным силикатным модулем, записанных при одинаковом количестве адсорбированного СО (рис. 6). Здесь же приведены разностные спектры, полученные вычитанием спектров монометаллических образцов из таковых биметаллических композитов.

На обоих разностных спектрах (рис. 6а и 6б) вне зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ заметна одна широкая новая полоса с максимумом около 2119 см^{-1} . Однако доля ионов Cu^+ , характеризующихся этой полосой в спектре, оказывается выше в случае образца 2.6Cu/3Ce/Z-55 по сравнению с композитом 2.6Cu/3Ce/Z-30 с более низким силикатным модулем, в чем можно убедиться, сравнивая рис. 6а и 6б. То есть, доля ионов Cu^+ , появляющихся в присутствии церия и рас-

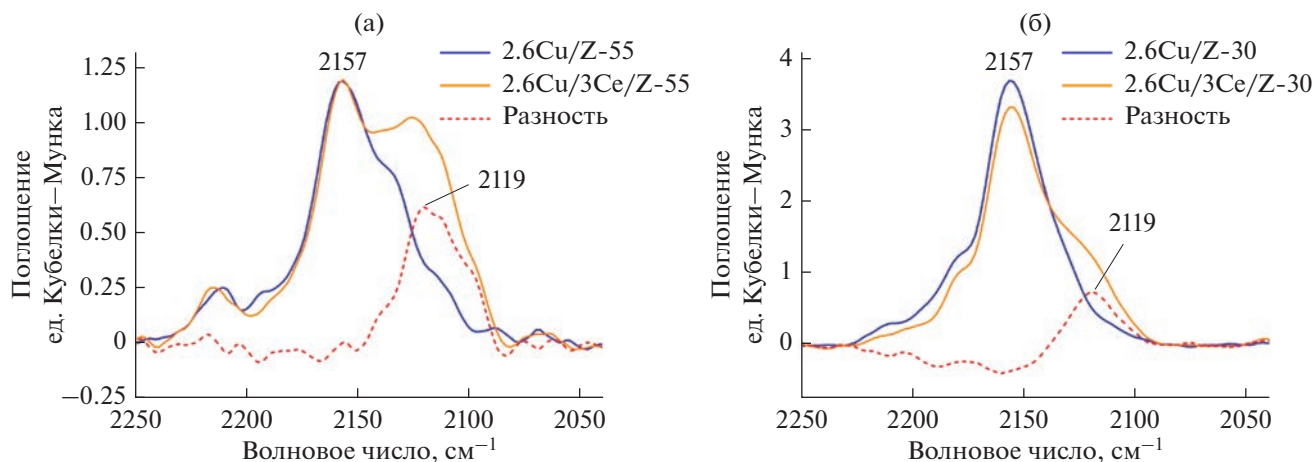


Рис. 6. ИК-спектры ДО после адсорбции порции СО (20 мкмоль/г) на образцах: 2.6Cu/Z-55, 2.6Cu/3Ce/Z-55 и их разность (а); 2.6Cu/Z-30, 2.6Cu/3Ce/Z-30 и их разность (б).

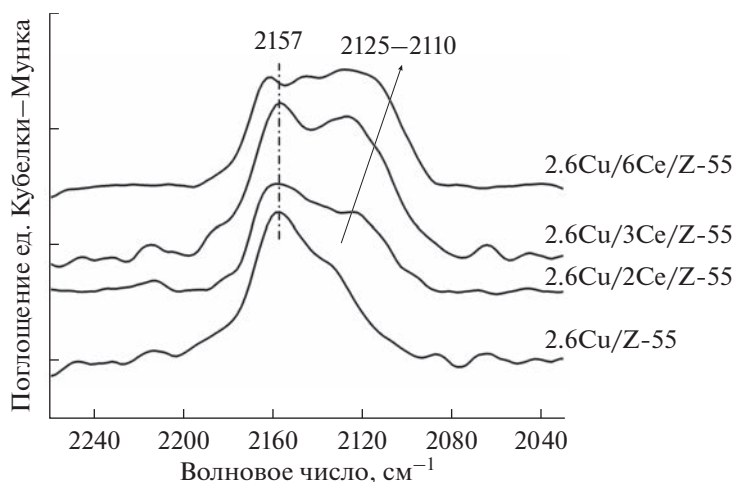


Рис. 7. ИК-спектры ДО образцов Cu/Ce/Z-55 после адсорбции СО при равновесном давлении 0.13 кПа и последующем вакуумировании до 1×10^{-2} кПа.

положенных предположительно на оксидной поверхности, увеличивается при уменьшении количества атомов алюминия в цеолите. Рассмотрим зависимость интенсивности данной полосы от содержания церия.

На рис. 7 приведены спектры 2.6Cu/Ce/Z-55 образцов, в состав которых входит церий в различных количествах, после адсорбции СО и последующего вакуумирования до остаточного давления 1×10^{-2} кПа. Низкочастотные полосы в области 2125–2110 см⁻¹ присутствуют в спектрах всех биметаллических композитов после вакуумирования. При этом их интенсивность растет с повышением содержания церия от 2 до 6 мас. %. В спектре образца 2.6Cu/6Ce/Z-55 относительная интенсивность этих п. п. оказывается даже выше,

чем у основной полосы поглощения 2157 см⁻¹, соответствующей Cu⁺ в ионообменных позициях.

Таким образом, с увеличением доли церия в биметаллических композитах возрастает количество ионов Cu⁺, связанных с поверхностью оксидных частиц (по-видимому, CeO₂). Это согласуется с данными РФЭС, которые свидетельствуют, что рост содержания церия приводит к появлению на поверхности катализаторов решеточного кислорода оксидных фаз, и, кроме того, к выходу атомов меди на поверхность (табл. 2).

Как будет показано ниже, одновременно с появлением ионов Cu⁺, связанных с поверхностью формирующихся оксидных частиц, повышается и каталитическая активность образцов в окислении СО, что обусловлено возникновением нового типа активных центров. Отметим, что пробопод-

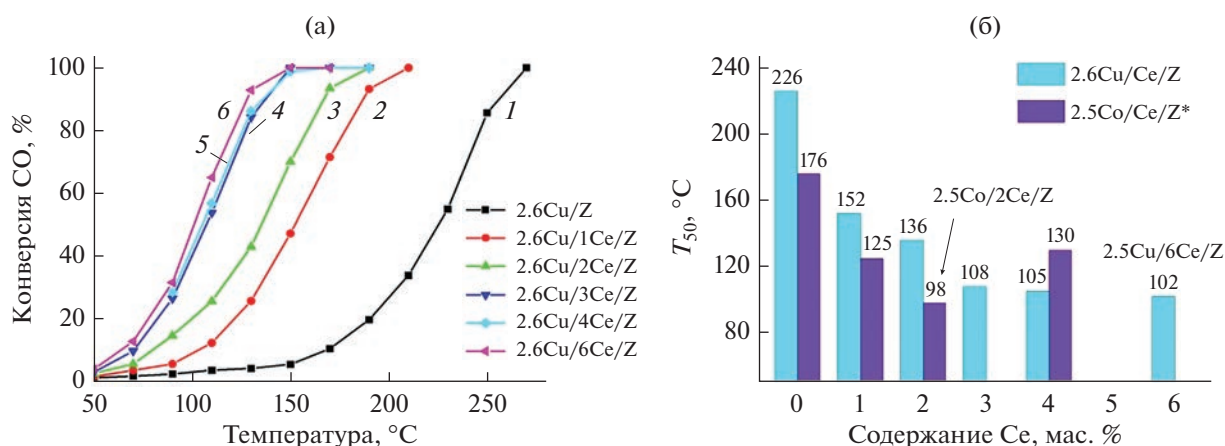


Рис. 8. а – Конверсия СО в зависимости от температуры на катализаторах: 1 – 2.6Cu/Z-55; 2 – 2.6Cu/1Ce/Z-55; 3 – 2.6Cu/2Ce/Z-55; 4 – 2.6Cu/3Ce/Z-55; 5 – 2.6Cu/4Ce/Z-55; 6 – 2.6Cu/6Ce/Z-55; б – температуры 50% конверсии СО (T_{50}) в присутствии образцов 2.6Cu/Ce/Z-55 (светлые столбики), для сравнения приведены T_{50} для аналогичных кобальт-содержащих катализаторов (данные работы [20]).

готовка перед каталитическими испытаниями включает предварительное прокаливание образцов в инертной атмосфере при высокой температуре, что близко к условиям подготовки для спектральных исследований методом ИКС ДО. Можно ожидать, что новые адсорбционные центры, обнаруженные методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО в биметаллических композициях Cu/Ce/Z, действительно формируются в условиях каталитических испытаний и могут играть существенную роль в катализе.

3.5. Каталитическое окисление монооксида углерода

На рис. 8а представлены зависимости конверсии СО от температуры на катализаторах 2.6Cu/Ce/Z-55

с различным содержанием церия (0–6 мас. %). Кажущиеся скорости реакции окисления СО при 130°C, рассчитанные на 1 г катализатора и на 1 г меди, а также температуры достижения 50% конверсии СО приведены в табл. 6.

Монометаллический катализатор 2.6Cu/Z-55 малоактивен в окислении СО: конверсия 50% достигается на нем при 226°C. Монометаллические Ce-содержащие катализаторы проявляют еще более низкую активность: T_{50} на 4Ce/Z-55 составляет 240°C [20]. Однако введение уже 1 мас. % церия оказывает существенное влияние на каталитические свойства медьсодержащих биметаллических композитов. Из данных рис. 8а и табл. 6 видно, что на 2.6Cu/1Ce/Z-55 значение T_{50} составляет 152°C, т.е. в присутствии даже небольшого коли-

Таблица 6. Кажущиеся скорости окисления СО в смеси 1% СО, 1% O₂, 98% Не при 130°C (в расчете на г катализатора (r_{130}) и на г меди ($r_{130(\text{Cu})}$) и температуры 50%-конверсии СО (T_{50})

Катализатор	Cu : Ce (ат. : ат.)	M/Al	T_{50} , °C	$r_{130} \times 10^7$, моль г _{кат} ⁻¹ с ⁻¹	$r_{130(\text{Cu})} \times 10^6$, моль г _{Cu} ⁻¹ с ⁻¹
4Ce/Z-55*	—	0.5	240	<0.05	—
2.6Cu/Z-55	—	0.70	226	0.1	0.5
2.6Cu/1Ce/Z-55	6	0.82	152	0.8	3.0
2.6Cu/2Ce/Z-55	3	0.94	136	1.3	5.0
2.6Cu/3Ce/Z-55	2	1.07	108	2.5	9.7
2.6Cu/4Ce/Z-55	1.5	1.19	105	2.6	9.9
2.6Cu/6Ce/Z-55	1	1.43	102	2.9	11.1
4.3Cu/4Ce/Z-55	2.5	1.65	98	2.8	6.5
2.6Cu/Z-30	—	0.39	237	0.4	1.5
2.6Cu/3Ce/Z-30	2	0.60	155	0.7	2.7

* Данные работы [20].

Прочерки означают, что в составе соответствующих образцов присутствует только один металл (Cu либо Ce).

чества церия этот показатель снижается более чем на 70°C, что свидетельствует о наличии синергического эффекта меди и церия.

Из табл. 6 следует, что скорость окисления СО на биметаллическом катализаторе 2.6Cu/4Ce/Z-55 (2.6×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) более чем на порядок выше, чем на монометаллических образцах 2.6Cu/Z-55 и 4Ce/Z-55 с тем же содержанием металла (0.1×10^{-7} и 0.05×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$ соответственно). Данный факт указывает на формирование в биметаллических системах новых активных центров, которые отсутствуют в монометаллических катализаторах. Подобный эффект, наблюдавшийся ранее в кобальт-цериевых системах Co/Ce/ZSM-5, связан, как показано в [20, 21], с формированием в каналах цеолита смешанных оксокаатионов кобальта и церия. Представляло интерес проверить, возможно ли, что и в системах Cu/Ce/ZSM-5 синергизм металлов обусловлен аналогичной причиной.

Для проверки этого предположения мы сравнили каталитические активности обеих систем в зависимости от соотношения металлов в катализаторах. На рис. 8б приведены зависимости температуры 50% конверсии СО (T_{50}) на образцах ряда 2.6Cu/Ce/Z-55 и ряда 2.5Co/Ce/Z-55 с различным содержанием церия, в состав которых входит постоянное количество меди или кобальта (2.6 и 2.5 мас. % соответственно). Единственное, что отличает данные ряды — это природа активного компонента (медь или кобальт). Из рис. 8б видно, что увеличение количества церия в системах 2.6Cu/Ce/Z-55 приводит к монотонному снижению T_{50} и, соответственно, возрастанию каталитической активности. При этом наибольшее падение T_{50} (с 226 до 108°C) происходит при повышении содержания Ce с 0 до 3%; дальнейшее увеличение массовой доли Ce до 6% лишь немного (на 6°C) понижает T_{50} . Таким образом, с ростом количества церия T_{50} стремится к предельному значению около 100°C.

Системы на основе кобальта 2.5Co/Ce/Z-55 демонстрируют другую зависимость T_{50} от состава катализатора. Как видно из рис. 8б, она проходит через минимум, соответствующий композиту 2.5Co/2Ce/Z-55 с атомным отношением Co : Ce = 3 : 1. Увеличение количества церия с 2 до 4% приводит к повышению T_{50} , т.е. снижению каталитической активности [20]. Разные зависимости каталитической активности от количественного состава катализаторов Co/Ce/ZSM-5 и Cu/Ce/ZSM-5 указывают на то, что синергические эффекты металлов в этих системах не могут объясняться одной и той же причиной. Если в случае Co/Ce/ZSM-5 главную роль играют смешанные оксокаатионы металлов в каналах цеолита, то в катализаторах Cu/Ce/ZSM-5 за окисление СО отвечает, по-видимому, другой тип активных центров.

Это предположение подтверждают и данные по влиянию силикатного модуля цеолита на каталитическую активность в окислении СО. Если в случае Co/Ce/ZSM-5 активность катализаторов возрастала при переходе от цеолитов Z-55 к Z-30, поскольку с ростом числа ионообменных позиций в этом ряду увеличивалось и количество кобальтовых и смешанных Co—Ce-оксокаатионов [21], то для медьсодержащих аналогов мы наблюдаем другую зависимость. Из табл. 6 видно, что для образцов одинакового состава 2.6Cu/3Ce/Z, приготовленных на цеолитах с разным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, скорость реакции увеличивается более чем в 3 раза (от 0.7×10^{-7} до 2.5×10^{-7} моль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{с}^{-1}$) при переходе от цеолита Z-30 к Z-55. Таким образом, каталитическая активность Cu/Ce/ZSM-5 в окислении СО уменьшается с ростом количества ионообменных позиций в цеолите, что указывает на локализацию медь-цериевых активных центров преимущественно на внешней поверхности катализаторов.

Следует ожидать, что чем больше ионов меди займут позиции в каналах цеолита, тем меньшее их число сможет оказаться в контакте с оксидными частицами на поверхности. При этом для более полного взаимодействия ионов меди и оксида церия атомное соотношение меди и церия, как видно из табл. 6, должно быть близким к 1. Действительно, при увеличении содержания меди более чем в 1.5 раза (от 2.6 до 4.3 мас. %) при фиксированном содержании церия (4 мас. %) происходит лишь незначительное повышение кажущейся скорости реакции (ср. 2.6Cu/4Ce/Z-55 и 4.3Cu/4Ce/Z-55, табл. 6). При отнесении скорости реакции к количеству меди в катализаторе наблюдается ее снижение с 9.9×10^{-6} до 6.5×10^{-6} моль $\text{г}_{\text{Cu}}^{-1} \text{с}^{-1}$. Такой характер зависимости активности системы от доли меди может объясняться недостатком количества церия на поверхности катализатора для связывания возросшего числа ионов меди и формирования дополнительных активных центров.

Итак, для высокой каталитической активности необходимо присутствие на поверхности катализатора достаточного количества наночастиц CeO_2 , с которыми могут связываться ионы меди. О формировании наночастиц кристаллических оксидных фаз свидетельствуют данные РФЭС (табл. 2), которые показывают, что с увеличением содержания церия на поверхности биметаллических катализаторов наблюдается рост доли решеточного оксидного кислорода (O_α). Также повышается содержание адсорбированного кислорода (O_β), который может играть важную роль в процессах каталитического окисления. Наблюдаемое обогащение медью поверхности биметаллических систем при возрастании доли церия в катализаторах (табл. 2) также может объясняться взаимодействием

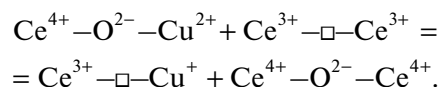
ионов меди с частицами CeO_2 . Наличие окислительно-восстановительного взаимодействия меди и церия подтверждается увеличением доли Ce^{4+} на поверхности биметаллических систем (табл. 3) и одновременным уменьшением количества ионов Cu^{2+} при введении церия (по данным метода ЭПР, табл. 4). Наряду с этим в спектрах ЭСДО биметаллических композитов регистрируется полоса поглощения 23000 см^{-1} (рис. 3б), свидетельствующая о формировании ионов Cu^+ .

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО, в отличие от вышеупомянутых методов, не позволяет, как уже отмечалось, проследить за изменениями электронного состояния $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ меди. Однако перестройки в координационном окружении катионов меди Cu^+ в присутствии церия явно проявляются в ИК-спектрах биметаллических катализаторов $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{Z}$ появлением новой п. п. при 2119 см^{-1} . Относительная интенсивность этой полосы увеличивается с ростом доли церия в катализаторе, а также при повышении отношения Si/Al в цеолите (т.е. уменьшении содержания алюминия в кристаллической решетке) (рис. 6, 7).

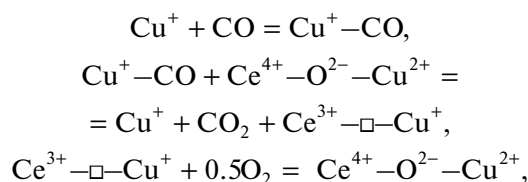
Таким образом, данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО в совокупности с результатами исследований катализаторов методами РФЭС, ЭПР и ЭСДО свидетельствуют о возрастании доли ионов Cu^+ , взаимодействующих с оксидными структурами церия, по всей видимости, наночастицами оксидов CeO_2 , формирующихся на поверхности катализаторов. В то же время нельзя исключить, что на электронное и координационное состояние меди может влиять и взаимодействие с оксо/гидроксокатионными структурами церия $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$, CeOH^{2+} , образующимися в каналах цеолита [20, 51]. Однако в условиях относительно низкого содержания церия в изученных катализаторах ($\text{Ce}/\text{Cu} \leq 1$) и высокого силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$) значимость таких взаимодействий не должна быть большой. Их вклад может повыситься с ростом доли гидроксокатионных структур церия в ионообменных позициях цеолита, что можно ожидать при увеличении количества церия (отношения Ce/Cu) и одновременном уменьшении Si/Al .

В биметаллических системах, рассмотренных в настоящей работе, где Cu/Ce менялось от 6 до 1 при одинаковом содержании меди, основной вклад в формирование активных центров в катализе вносит, по-видимому, взаимодействие катионов меди с наночастицами оксида церия. Доля последних возрастает при снижении Cu/Ce до 1. Одновременно растет и каталитическая активность композитов в окислении СО. Отметим, что предложенное объяснение согласуется с выводами работы [23], авторы которой связывают промотирующий эффект церия в системе $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ с

внедрением части ионов меди в решетку CeO_2 . Дефектная структура оксида церия, допированного ионами меди и частично восстановленного в каталитических условиях, содержит $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Можно предположить образование Cu^+ за счет взаимодействия Cu^{2+} с дефектами решетки CeO_2 :



Ионы Cu^+ являются центрами, на которых происходит адсорбция СО, способствующая его последующему окислению [17, 23]:



где $\square$ — кислородная вакансия.

Полученные нами результаты по каталитической активности можно сравнить с данными других исследований. Так, в работе [23] сообщалось, что T_{50} составила 189°C для катализатора, содержащего 2% Cu и 2% Ce на $\text{ZSM}-5$. В нашем случае наиболее близкий по составу образец $2.6\text{Cu}/2\text{Ce}/\text{Z}-55$ превосходит его по активности: $T_{50} = 136^\circ\text{C}$. Измеренная авторами [52] величина T_{50} для катализатора с 5.1% Cu , 15.7% Ce на цеолите 4А была равна 127°C , в то время как наиболее активный образец, изученный в настоящей работе, позволяет достичь 50% конверсии СО при температуре около 100°C . Отметим, что для катализаторов на основе благородных металлов (Pd , Pt) этот показатель находится в диапазоне более высоких температур ($160-200^\circ\text{C}$) [53–55].

Таким образом, системы $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ также могут рассматриваться как перспективные катализаторы полного окисления СО. Их высокая каталитическая активность связана с синергизмом действия меди и церия. В отличие от кобальт-цериевых систем, за каталитическую активность модифицированных медью и церием цеолитов при $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ отвечают активные центры, представленные катионами Cu^+ , связанными с поверхностью наночастиц CeO_2 . Однако при увеличении содержания церия в композитах $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{ZSM}-5$ вклад оксокатионных структур, формирующихся в каналах цеолита, в синергическое действие двух металлов в катализе окисления СО может возрастать.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия моно- и биметаллических образцов на основе цеолитов $\text{ZSM}-5$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ и 55), модифицированных медью и церием, была про-

тестирована в реакции окисления СО кислородом. В изученных системах наблюдается ярко выраженный синергический эффект. Зависимость каталитической активности от состава катализаторов, в которых атомное отношение Cu/Ce меняется от 6 до 1 при неизменном содержании меди, отличается от аналогичных кобальт-цериевых систем. С увеличением содержания церия от 1 до 6% температура 50% конверсии СО монотонно снижается, стремясь к предельному значению около 100°C. Катализаторы с Cu/Ce $\geq$ 1, приготовленные на основе цеолита с более высоким силикатным модулем, проявляют повышенную активность в окислении СО. Методами РФЭС, спектроскопии ЭПР, электронной спектроскопии ДО и ИК-спектроскопии адсорбированного СО показано, что в биметаллических системах происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между медью и церием, приводящее к образованию Cu⁺. Ключевую роль в окислении СО играют ионы Cu⁺, связанные с поверхностью частиц CeO₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7 и ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, тема №122040500058-1 (Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами). Исследования физико-химических свойств проводились при поддержке Программы развития МГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Дворяку и К.И. Маслакову за проведение исследований методами РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота. Авторы выражают благодарность Н.А. Чумаковой за помощь в проведении исследований методом ЭПР.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussain I., Jalil A.A., Hamid M.Y.S., Hassan N.S. // *Chemosphere*. 2021. V. 277. P. 130285.
- Dey S., Dhal G. // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2020. V. 3. P. 6.
- Freund H.J., Meijer G., Scheffler M., Schlögl R., Wolf M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 43. P. 10064.
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 208. P. 116.
- Liu X., Wang A., Wang X., Mou C.Y., Zhang T. // *Chem. Commun.* 2008. № 27. P. 3187.
- Zhang Y., Cattrall R.W., McKelvie I.D., Kolev S.D. // *Gold Bull.* 2011. V. 44. № 3. P. 145.
- Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 6. С. 1179.
- Mukri B.D. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 716.
- Royer S., Duprez D. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 1. P. 24.
- Cui X., Liu J., Yan X., Yang Y., Xiong B. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 570. P. 151234.
- Kang M., Song M.W., Lee C.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 251. № 1. P. 143.
- Cam T.S., Omarov S.O., Chebanenko M.I., Sklyarova A.S., Nevedomskiy V.N., Popkov V.I. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. P. 105373.
- Gao Y., Zhang Z., Li Z., Huang W. // *Chin. J. Catal.* 2020. V. 41. № 6. P. 1006.
- Liu Y., Mao D., Yu J., Zheng Y., Guo X. // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. № 24. P. 8383.
- Shang H., Zhang X., Xu J., Han Y. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017. V. 11. № 4. P. 603.
- Li P., Chen X., Li Y., Schwank J. // *Catal. Today*. 2019. V. 327. P. 90.
- Lykaki M., Pachatouridou E., Carabineiro S.A.C., Iliopoulou E., Andriopoulou C., Kallithrakas-Kontos N., Boghosian S., Konsolakis M. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 230. P. 18.
- Chen Y., Liu Y., Mao D., Yu J., Zheng Y., Guo X., Ma Z. // *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* 2020. V. 113. P. 16.
- Shilina M., Rostovshchikova T., Nikolaev S., Udalova O. // *Mat. Chem. Phys.* 2019. V. 223. P. 287.
- Shilina M., Udalova O., Krotova I., Ivanin I., Boichenko A. // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 2556.
- Иванин И.А., Кротова И.Н., Удалова О.В., Занавескин К.Л., Шилина М.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 757. (Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V., Zhanavskiy K.L., Shilina M.I. // *Kinetics and Catalysis*. 2021. V. 62. № 6. P. 798.)
- Яшник С.А., Болтенков В.В., Бабушкин Д.Э., Суровцова Т.А., Пармон В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 628.
- Bin F., Wei X., Li B., Hui K. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 162. P. 282.
- Pang L., Fan C., Shao L., Song K., Yi J., Cai X., Wang J., Kang M., Li T. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 253. P. 394.
- Dedecsek J., Wichterlowa B. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 10233.
- Zecchina A., Bordiga S., Turnes Palomino G., Scarano D., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 3833.
- Turnes Palomino G., Fiescaro P., Bordiga S., Zecchina A., Giamello E., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 4064.
- Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. // *Catal. Today*. 2005. V. 110. P. 310.
- Ikuno T., Grundner S., Jentys A., Li G., Pidko E., Fulton J., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 8759.

30. Llabres i Xamena F.X., Fiscaro P., Berlier G., Zecchina A., Turnes Palomino G., Prestipino C., Bordiga S., Giamello E., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. P. 7036.
31. Markovits M., Jentys A., Tromp M., Sanchez-Sanchez M., Lercher J. // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 1554.
32. Georgiev P.A., Drenchev N., Hadjiivanov K.I., Ollivier J., Unruh T., Albinati A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 26897.
33. Adeyiga O., Panthi D., Odoh S.O. // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 5671.
34. Zhu Z., Lu G., Zhang Z., Guo Y., Guo Y., Wang Y. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 6. P. 1154.
35. Wang T., Liu H., Zhang X., Guo Y., Zhang Y., Wang Y., Sun B. // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 158. P. 199.
36. Teterin Y.A., Teterin A.Y., Lebedev A.M., Utkin I.O. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998. V. 88. P. 275.
37. Bêche E., Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G. // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. № 3–4. P. 264.
38. Boehm H.-P., Knözinger H. *Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces / Catalysis: Science and Technology*. Eds. Anderson J.R., Boudart, M., Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. P. 39.
39. Stevie F.A., Donley C.L. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2020. V. 38. P. 063204.
40. Biesinger M.C., Lau L.W., Gerson A.R., Smart R.S.C. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 3. P. 887.
41. Chikunov A., Yashnik S., Taran O., Kurenkova A., Parnon V. // *Catal. Today*. 2021. V. 375. P. 458.
42. Gabrienko A., Yashnik S., Kolganov A., Sheveleva A., Arzumakov S., Fedin M., Tuna F., Stepanov A. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 3. P. 2037.
43. Araújo V.D., Bellido J.D.A., Bernardi M.I.B., Assaf J.M., Assaf E.M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 7. P. 5498.
44. Zhang Y., Xue M., Zhou Y., Zhang H., Wang W., Wang Q., Sheng X. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 29410.
45. Hadjiivanov K., Knözinger H. // *J. Catal.* 2000. V. 191. № 2. P. 480.
46. Hadjiivanov K., Vayssilov G. // *Adv. Catal.* 2002. V. 47. P. 307.
47. Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 6. С. 731.
48. Hadjiivanov K.I., Kantcheva M.M., Klissurski D.G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 22. P. 4595.
49. Hadjiivanov K., Knözinger H., Milushev A. // *Catal. Commun.* 2002. V. 3. P. 37.
50. Davydov A. *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. Ed. Sheppard N.T. England: Wiley, 2003. 669 p.
51. Kim C.W., Kang H.C., Heo N.H., Seff K. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. № 43. P. 24501.
52. Zhang D., Zhang H., Yan Y. // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. № 6. P. 1846.
53. Hazlett M.J., Mases-Debusk M., Parks II J.E., Allard L.F. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 202. P. 404.
54. Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 6. С. 1179.
55. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Figueroba A., Stadnichenko A.I., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Fedorova E.A., Muravev V.V., Svetlichnyi V.A., Bruix A., Neyman K.M. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 286. P. 119931.

Synergistic Effect of Catalytic Action of Copper and Cerium in the Oxidation of CO on Modified Zeolites Cu/Ce/ZSM-5

I. A. Ivanin¹*, T. V. Kruchinin¹, O. V. Udalova², M. A. Tedeeva¹, and M. I. Shilina¹**

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

²Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Kosygina street, 4, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ivanin.post@gmail.com

**e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

A series of mono- and bimetallic copper-cerium catalysts based on ZSM-5 zeolite with different aluminium content ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ and 55) was synthesised by incipient wetness impregnation. The copper content was 0–4.3 wt %, and cerium loading varied in the range from 0 to 6 wt %. The obtained composites have been investigated by low temperature N_2 sorption, XPS, EPR spectroscopy, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and tested in the reaction of catalytic oxidation of CO with oxygen. In the systems under study a pronounced synergistic effect of catalytic action of copper and cerium is observed, associated with the redox interaction between the metals. With an increase in the proportion of cerium in bimetallic systems from Cu : Ce = 6 to Cu : Ce = 1, the catalytic activity of the composites grows monotonically. The most active catalysts show 50% CO conversion at temperatures of 90–100°C. Decrease in the aluminium content in the zeolite contributes to higher catalytic activity. It has been shown that Cu^+ ions bound to the surface of CeO_2 particles play a key role in catalysis.

Keywords: catalysis, ZSM-5, copper, cerium, CO oxidation, synergism

УДК 544.478.02

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ CO_2 , ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЕКИНИ

© 2023 г. В. П. Пахарукова^{a, b, *}, О. А. Стонкус^a, Н. А. Харченко^{a, b},
В. Н. Рогожников^a, Ю. А. Чесалов^a, А. М. Горлова^{a, b}, А. А. Сараев^a, Д. И. Потемкин^{a, b}

^aФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: verapakh@catalysis.ru

Поступила в редакцию 31.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

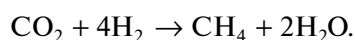
Методом Пекини приготовлены никельсодержащие катализаторы $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ и изучены их каталитические свойства в отношении реакции метанирования CO_2 . Показано, что катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, сопоставимую с активностью промышленного катализатора метанирования НИАП-07-05. Образцы катализаторов охарактеризованы с использованием комплекса рентгенографических методов исследования с проведением экспериментов на синхротронном излучении, методов электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что способ приготовления позволяет достигать высокой дисперсности никельсодержащих частиц, формирующихся при распаде получаемого в ходе синтеза твердого раствора замещения $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$. Однако из-за эффекта декорирования поверхность никельсодержащих частиц плохо доступна для реагентов. По этой причине катализаторы $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, полученные методом Пекини, уступают по активности нанесенным катализаторам $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.

Ключевые слова: метанирование CO_2 , никельсодержащий катализатор, оксид церия-циркония, анализ распределения атомных пар, электронная микроскопия, синхротронное излучение

DOI: 10.31857/S0453881123050064, **EDN:** NBGITO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатываются различные технологии по сокращению выбросов углекислого газа (CO_2) путем его переработки в ценные химические соединения и энергоносители. В частности, наблюдается большой интерес к каталитической реакции гидрирования CO_2 с получением метана:



Данный процесс лежит в основе одного из разработанных способов накопления и сохранения энергии [1–3]. Никельсодержащие катализаторы наиболее широко используются для метанирования CO_2 благодаря хорошим показателям по каталитической активности и селективности, доступности и низкой стоимости [4–8]. Было продемонстрировано, что наиболее эффективны катализаторы на основе легко восстанавливаемого оксидного носителя, в частности диоксида церия Ni/CeO_2 [9–14] и смешанных церий-циркониевых оксидов $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [15, 16]. В этих системах поверхность оксидного носителя непосредственно принимает участие в каталитической реакции за счет возможности восстановления с образованием кислородных вакансий, являющихся центрами активации молекул CO_2 [12, 17–19]. Активные центры в виде кислородных вакансий на поверхности оксидного носителя формируются и за счет взаимодействия металл–носитель с вхождением

Сокращения и обозначения: PDF – анализ распределения атомных пар (pair distribution function analysis); КР – комбинационное рассеяние; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ – термопрограммированное восстановление; ТПД – термопрограммированная десорбция; ОКР – область когерентного рассеяния; ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ЛК – лимонная кислота; ЭГ – этиленгликоль; $E_{\text{св}}$ – энергия связи; ПЭЯ – параметр элементарной ячейки.

Статья написана по результатам конференции “Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials” (Новосибирск, 31 октября–3 ноября 2022).

низковалентных катионов Ni^{2+} в структуру оксидного носителя $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [16, 20]. Для усиления выраженности взаимодействия металл–носитель и увеличения дисперсности активного компонента разрабатываются катализаторы метанирования оксидов углерода, представляющие собой смешанные оксиды $Ni-Ce-O$ [18, 21–24], $Ni-Ce-Zr-O$ [25]. Ранее нами были синтезированы катализаторы $Ni-Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с использованием метода полимерного предшественника (метода Пекини), и по результатам комплексной структурной диагностики установлено формирование твердого раствора замещения $Ni-Ce-Zr-O$ со структурой типа флюорита [26]. Было показано, что твердый раствор $Ni-Ce-Zr-O$ не стабилен, под воздействием температуры в восстановительной атмосфере происходит его расслоение с образованием частиц металлического никеля. Сопоставление результатов наших исследований нанесенных $Ni/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ катализаторов, полученных методами пропитки [27] и катализатора $Ni-Ce_{1-x}Zr_xO_2$, приготовленного методом Пекини [26], говорит о том, что применение метода Пекини позволяет существенно увеличить дисперсность частиц никеля.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств никельсодержащих катализаторов $Ni-Ce_{1-x}Zr_xO_2$, синтезированных методом Пекини, в реакции метанирования CO_2 . Образцы катализаторов охарактеризованы с использованием широкого комплекса физико-химических методов исследования, в частности методами порошковой дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Структурная диагностика ультрадисперсных компонентов материалов проведена рентгенографическим методом анализа распределения атомных пар (pair distribution function analysis – PDF) с проведением экспериментов на синхротронном излучении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Образцы катализаторов синтезированы методом Пекини согласно ранее опробованной схеме, позволившей получить твердые растворы $Ni-Ce-Zr-O$ [26]. Были приготовлены никельсодержащие катализаторы $Ni-Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с мольным соотношением $Ce : Zr = 3 : 1$ и содержанием никеля 9 вес. %, а также образец сравнения без никеля с соотношением $Ce : Zr = 3 : 1$ ($Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$).

В качестве солей-предшественников использованы нитраты $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$. Нитраты необходимых металлов растворяли в воде, в образовавшиеся растворы добавляли лимонную кислоту (ЛК) в мольном

соотношении ЛК : (сумма ионов металлов) равным 1 : 1. Далее в раствор при перемешивании прикапывали этиленгликоль (ЭГ) в мольном соотношении ЭГ : ЛК = 2 : 3. Раствор упаривали при 100°C для удаления избытка растворителя и формирования твердой полимерной матрицы. После охлаждения полимерная матрица была растерта в ступке до однородного порошка. Порошки помещали в стальную лодочку с крышкой и прокаливали. Образцы катализаторов $Ni-Ce_{1-x}Zr_xO_2$, прокаленные при температурах 450 и 500°C, обозначены как NCZ-450 и NCZ-500 соответственно. Образец сравнения $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ был прокален при температуре 450°C и обозначен как CZ-450.

Элементный состав всех синтезированных образцов, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, соответствовал заданному при синтезе в рамках ошибки определения.

Исследование каталитических свойств

Проведены сравнительные исследования активности в реакции метанирования CO_2 образцов NCZ-450 и NCZ-500 (9 вес. % Ni) по сравнению с нанесенным образцом эквивалентного состава 9 вес. % $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (Ni/CZ), приготовленным методом пропитки и ранее охарактеризованным в работе [16], а также с промышленным катализатором метанирования оксидов углерода НИАП-07-05 (38 вес. % NiO , 12 вес. % Cr_2O_3 и 50 вес. % Al_2O_3) с гораздо более высоким содержанием Ni.

Эксперименты осуществляли в проточном кварцевом трубчатом U-образном реакторе (внутренний диаметр – 3 мм) при атмосферном давлении в интервале температур 200–450°C. Загрузка катализатора составляла 125 мг, фракция 0.25–0.5 мм, скорость подачи реакционной смеси – $30000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ ч}^{-1}$. Состав подаваемой смеси (об. %): $4 CO_2 + 16 H_2 + 80 Ar$ (баланс). Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая находилась в непосредственном контакте со слоем катализатора и была помещена в его центр. Катализаторы предварительно нагревали в потоке He до 170°C и восстанавливали в потоке H_2/Ar в течение 1 ч при 400°C. Анализ смеси до и после реактора производили с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка – молекулярные сита CaA) и пламенно-ионизационным детектором (колонка – Porapak Q) с метанатором, что позволяет определять содержание CO , CO_2 , CH_4 вплоть до 1 ppm. Отклонения концентраций CO_2 и H_2 в исходной смеси от заданных не превышали ± 0.5 и 1 об. % соответственно. Равновесные составы рассчитывали с помощью программы HSC 7.0 в предположении,

что они содержали только газообразные вещества (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O).

*Исследование образцов
физико-химическими методами*

Порошковые дифракционные картины получены в геометрии на просвет с использованием MoK_α -излучения ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) на приборе STOE STADI MP (“STOE”, Германия) с детектором MYTHEN2 1K (“Dectris AG”, Швейцария). Измерения проведены сканированием в интервале углов 1° – 35° шагом 0.015° по 2θ . Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли с применением базы данных ICDD PDF-4+. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз определяли из уширения пиков по уравнению Шеррера с учетом инструментального уширения, измеренного по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c (LaB_6). Ошибка определения размера ОКР – 0.5 нм.

Рентгенографический метод распределения атомных пар был привлечен для диагностики образцов на атомарном уровне структуры и выявления возможных высокодисперсных компонентов, не детектируемых методом РФА. Функция распределения атомных пар, $G(r)$, отображает корреляции в упорядочении атомов. Положения пиков кривой $G(r)$ соответствуют межатомным расстояниям в исследуемом материале. Амплитуда пиков зависит от координационных чисел и рассеивающей способности атомов. Функция $G(r)$ рассчитывается путем Фурье-преобразования интерференционной части рассеяния рентгеновских лучей по общепринятой формуле:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (2)$$

где $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ – модуль волнового вектора, λ – длина волны излучения, $i(Q)$ – интерференционная (структурная) часть интенсивности рассеяния, r – расстояние.

На практике верхний предел интегрирования ограничен экспериментально достигнутым значением модуля волнового вектора $Q_{\max}$. При сильном уменьшении значения $Q_{\max}$ ухудшается разрешение функции $G(r)$ из-за уширения пиков и их перекрывания с возникающими волнами обрыва. Для получения большего значения $Q_{\max}$ рентгенографические измерения проводят в максимально большом диапазоне углов в жестком излучении. В настоящей работе рентгенографические данные были получены в геометрии на отражение на станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” на 2-м канале ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Ново-

сибирск) [28, 29]. Эксперименты выполнены с использованием излучения с $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ в интервале углов 3° – 138° по 2θ с шагом 0.1° . Вместо кристалла-анализатора выступала приемная щель 0.5 мм. Экспериментальные данные соответствуют значению $Q_{\max} = 16.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Расчет функций $G(r)$ осуществляли с помощью программы PDFgetX2 [30]. Обработка исходных кривых рассеяния рентгеновских лучей включала введение поправок на фон, поглощение, поляризацию, исключение некогерентного комптоновского рассеяния, выделение интерференционной части интенсивности рассеяния с последующим Фурье-преобразованием [31]. Расчет модельных функций $G(r)$ производили с применением программы PDFfit2 [32] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD [33]. Программа PDFfit2 имеет опцию расчета и включения волн обрыва в модельные функции $G(r)$ на основании заданного значения $Q_{\max}$.

Образцы были исследованы методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в темнопольном режиме с использованием HAADF (High-angle annular dark-field) детектора для регистрации электронов, рассеянных под большими углами. Эксперименты проводили на микроскопе Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный анализ выполняли по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием спектрометра Super-X EDX (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды). Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на стандартные медные сетки, покрытые пористой углеродной пленкой.

Химический состав поверхности образцов исследовали методом РФЭС с применением спектрометра фирмы “SPECS SurfaceNanoAnalysisGmbH” (Германия), оснащенного полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.61 \text{ эВ}$). Калибровку шкалы энергий связи ($E_{\text{св}}$) производили по линии $\text{Ce}3d_{3/2}$ -u” церия ($E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$). Относительные содержания элементов в зоне анализа определяли по интегральным интенсивностям линий с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов [34]. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальный спектр разлагали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Данные обрабатывали с помощью пакета программ CasaXPS [35].

Исследования методом РФЭС проводили в режиме *pseudo in situ* для катализатора NCZ-450 после окислительной и восстановительной обра-

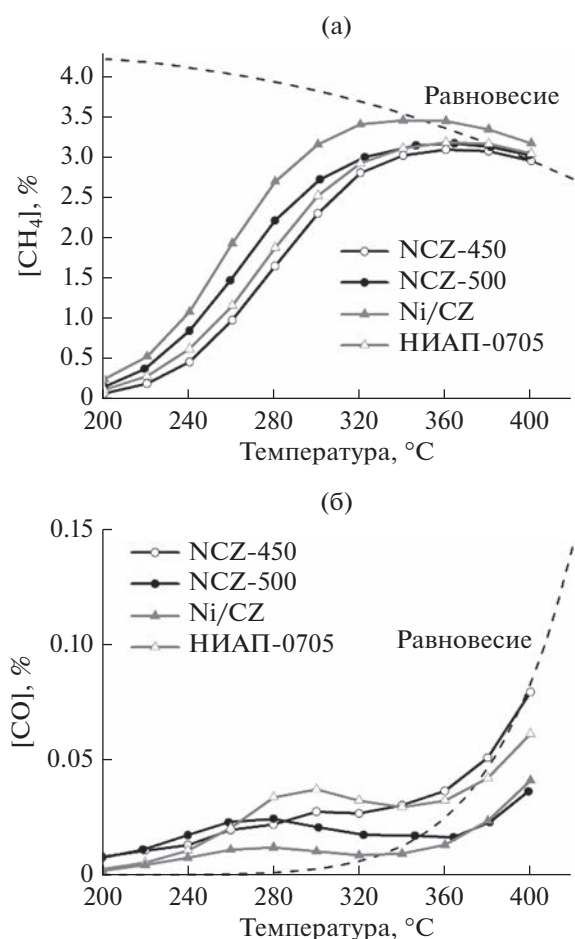


Рис. 1. Зависимости выходных концентраций CH_4 (а) и CO (б) при метанировании CO_2 от температуры на исследуемых катализаторах NCZ-450, NCZ-500 и на образцах сравнения Ni/CZ и НИАП-07-05.

боток при температуре 400°C и давлении 1000 мбар в течение 30 мин в атмосфере кислорода и водорода соответственно. Спектрометр оснащен специальной ячейкой высокого давления, позволяющей обрабатывать образцы и переносить их в камеру анализатора без контакта с воздухом.

Изучение катализаторов методом хемосорбции CO осуществляли на ТПВ/ТПД-анализаторе ChemBET Pulsar ("Quantachrome Inst.", США). Для этого 0.05 г образца помещали в кварцевую трубку, нагревали в потоке H_2 до 400°C (скорость нагрева — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдерживали при этой температуре 60 мин. По поглощению водорода судили о полном восстановлении катализатора. Далее в токе He образец охлаждали до 30°C и проводили импульсное титрование смесью 10% CO в He до его полного насыщения. Из полученных данных рассчитывали площадь поверхности и размер частиц Ni в предположениях сферической формы частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме металла.

Исследование образцов катализаторов методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполняли на спектрометре T64000 ("Horiba Jobin Yvon", Япония). Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния при температуре окружающей среды с использованием для возбуждения Ag^+ лазера; длина волны — 514.5 нм . Спектральное разрешение — не менее 2 см^{-1} . Мощность лазерного луча на образце составляла около 2 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические свойства

На рис. 1 представлены зависимости концентраций продуктов реакции метанирования CO_2 от температуры. Видно, что для всех катализаторов концентрация метана увеличивается с повышением температуры, достигает максимума и далее уменьшается, совпадая с равновесной. Концентрация CO возрастает с температурой, но не превышает 0.1 об. %. При $T < 350^\circ\text{C}$ концентрация CO больше равновесного значения. Это указывает на то, что CO является одним из промежуточных продуктов реакции. При $T > 350^\circ\text{C}$ концентрация CO приближается к равновесной. Катализаторы обеспечивают образование метана с высокой селективностью за счет быстрого метанирования CO как возможного промежуточного продукта. Полученные методом Пекини катализаторы NCZ-450 и NCZ-500 показали довольно высокую активность в исследуемой реакции, близкую к таковой промышленного катализатора НИАП-07-05, содержащего почти в 4 раза больше никеля. Однако NCZ-450 и NCZ-500 проявляют меньшую активность по сравнению с нанесенным образцом Ni/CZ с эквивалентным содержанием никеля, приготовленным методом пропитки.

Физико-химические свойства

Порошковые дифракционные картины образцов NCZ-450 и NCZ-500 до проведения реакции представлены на рис. 2а. В табл. 1 приведены определенные значения параметра элементарной ячейки (ПЭЯ) зафиксированных кристаллических фаз и средние размеры ОКР (D^{OKP}). На всех рентгенограммах наблюдаются интенсивные рефлексы, характерные для оксида с кубической структурой типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Значение ПЭЯ данного смешанного оксида в образце CZ-450 без никеля ($a = 5.352\text{ Å}$) соответствует заданному катионному составу $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ($\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$) согласно линейной зависимости параметра от степени катионного замещения в твердых растворах $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [16]. На рентгенограмме NCZ-450, в состав которого входит никель, отсутствуют дополнительные рефлексы от никельсодержащих кристаллических фаз. ПЭЯ смешанно-

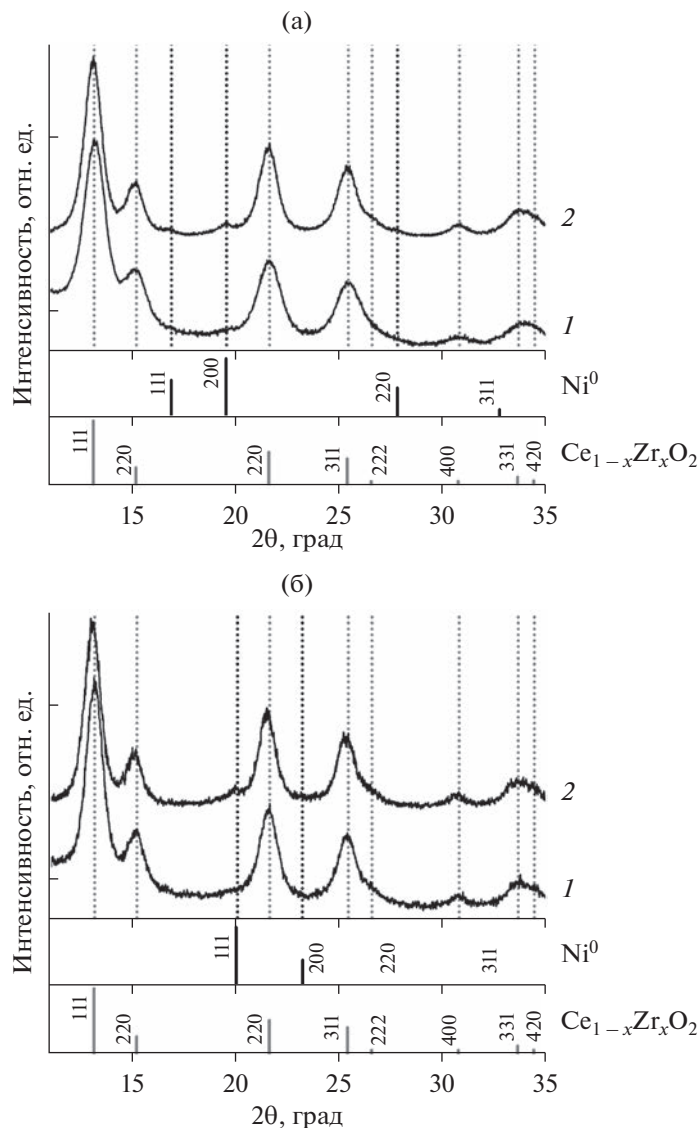


Рис. 2. а – Порошковые дифракционные картины исходных катализаторов NCZ-450 (1) и NCZ-500 (2); б – порошковые дифракционные картины катализаторов NCZ-450 (1) и NCZ-500 (2) после каталитических испытаний.

го оксида со структурой флюорита ($a = 5.345 \text{ \AA}$) меньше по сравнению с ПЭЯ оксида в образце сравнения CZ-450 ($a = 5.352 \text{ \AA}$). Уменьшение ПЭЯ, а также отсутствие детектируемых методом РФА никельсодержащих кристаллических фаз указывают на то что, в образце NCZ-450 никель не сегрегируется в виде индивидуальных соединений никеля, а включен в состав смешанной оксидной фазы Ni–Ce–Zr–O. Значение ПЭЯ смешанного оксида в образце NCZ-450 ($a = 5.345 \text{ \AA}$) близко к таковому для ранее полученного и охарактеризованного твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O ($a = 5.344 \text{ \AA}$) [26]. Предложенная схема синтеза [26] дает воспроизводимые результаты. В образце NCZ-500, прокаленном при более высокой температуре, методом РФА зафиксирована кристалличе-

ская фаза оксида никеля NiO (PDF#00-047-1049, $a = 4.177 \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). На рентгенограмме имеются характерные для нее уширенные рефлексы низкой интенсивности. Фаза NiO высокодисперсная, средний размер ОКР составляет всего 3.5 нм. Кроме того, определенное значение ПЭЯ для смешанного оксида со структурой флюорита в данном образце ($a = 5.350 \text{ \AA}$) близко к таковому для немодифицированного смешанного оксида $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ($a = 5.352 \text{ \AA}$). По-видимому, повышение температуры термообработки на воздухе с 450 до 500 С приводит к расслоению твердого раствора Ni–Ce–Zr–O с образованием высокодисперсных частиц оксида никеля (рис. 2а, табл. 1).

Порошковые дифракционные картины образцов NCZ-450 и NCZ-500 после испытаний в реак-

Таблица 1. Фазовый состав и структурные характеристики кристаллических фаз в исходных и испытанных катализаторах по данным порошковой дифракции также размеры частиц Ni^0 в испытанных катализаторах по данным хемосорбции CO

Образец	До каталитических испытаний				После каталитических испытаний				
	оксид со структурой типа флюорита		NiO		оксид со структурой типа флюорита		Ni ⁰		
	ПЭЯ a , Å	$D^{\text{ОКР}}$, нм	ПЭЯ a , Å	$D^{\text{ОКР}}$, нм	ПЭЯ a , Å	$D^{\text{ОКР}}$, нм	ПЭЯ a , Å	$D^{\text{ОКР}}$, нм	$D^{\text{хем}}$, нм
CZ-450	5.352(1)	5.5	—	—	—	—	—	—	—
NCZ-450	5.345(1)	4.0	—	—	5.353(1)	4.0	—	—	19.0
NCZ-500	5.350(1)	4.0	4.182(1)	3.5	5.352(1)	4.0	3.526(1)	5.0	45.0

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

ции метанирования представлены на рис. 2б. Установлено, что в образце NCZ-500 в восстановительных условиях каталитической реакции происходит восстановление частиц оксида никеля NiO с образованием частиц металлического никеля Ni^0 . На рентгенограмме NCZ-500 фиксируются рефлексы от кристаллической фазы Ni^0 (PDF #00-004-085, $a = 3.524$ Å, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Определенный средний размер ОКР фазы Ni^0 составляет 5 нм (табл. 1). На рентгенограмме образца NCZ-450 после каталитических испытаний не появляются рефлексы от никельсодержащих фаз, но отмечено увеличение ПЭЯ смешанного оксида до значения $a = 5.353$ Å, близкого к таковому оксида $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ без никеля. Рост параметра смешанного оксида указывает на выход катионов никеля меньшего размера из структуры смешанного оксида. Отсутствие рефлексов от никельсодержащих фаз может быть обусловлено их высокой дисперсностью. Таким образом, анализ данных порошковой дифракции говорит о возможности формирования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O в образце NCZ-450. Однако твердый раствор не стабилен. Термическая обработка катализатора в восстановительных условиях реакции метанирования приводит к его расслоению с выходом никеля из его состава.

Проведено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния катализатора NCZ-450, который, согласно данным порошковой дифракции, представляет собой твердый раствор замещения Ni–Ce–Zr–O. Исследован также образец сравнения без никеля CZ-450. Результаты представлены на рис. 3. Спектры образцов содержат основную интенсивную характерную для флюоритной фазы моду F_{2g} (475 см^{-1}), поперечную акустическую моду второго порядка 2TA (297 см^{-1}) и дефектно-индуцированную моду D при 605 см^{-1} . Для никельсодержащего образца NCZ-450 наблюдаются сдвиг и сильное уширение моды F_{2g} по сравнению с CZ-450. Это указывает на сильное искажение кристаллической структуры

оксида со структурой флюорита, которое может быть обусловлено встраиванием в структуру катионов никеля. Такое искажение закономерно из-за различий в характерной координации и радиусов катионов никеля, церия и циркония. Катионам Ni^{2+} ($r = 0.69$ Å) присуща октаэдрическая координация анионами кислорода в структуре NiO, а катионы Ce^{4+} ($r = 0.97$ Å) и Zr^{4+} ($r = 0.84$ Å) в структуре CeO_2 имеют кубическую координацию. Кроме того, спектр образца CZ-450 отличается значительным увеличением интенсивности моды D, которая зависит от концентрации точечных дефектов в структуре в виде кислородных вакансий [36, 37]. Для смешанных оксидов на основе диоксида церия со структурой флюорита соотношение интенсивностей мод $I(D)/I(F_{2g})$ используется в качестве индикатора плотности кислородных вакансий [37–39]. Увеличение интенсивности D моды в спектре никельсодержащего катализатора NCZ-450 указывает на существенное повышение содержания в структуре смешанного оксида вакансий по кислороду. Появление вакансий по кислороду закономерно при внедрении низковалентных катионов Ni^{2+} в структуру $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Таким образом, данные спектроскопии комбинационного рассеяния также свидетельствуют в пользу образования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O в образце NCZ-450 с дефектной, “напряженной” кристаллической структурой.

Образец NCZ-450, не содержащий детектируемых методом РФА никельсодержащих кристаллических фаз, был дополнительно исследован комплексом методов, способных идентифицировать состояние и структуру высокодисперсных или структурно-разупорядоченных компонентов.

Анализ полученных изображений СПЭМ с картами распределения элементов в выбранной области по данным ЭДС (рис. 4) подтвердил отсутствие в исходном образце NCZ-450 сегрегированных частиц индивидуальных соединений никеля. Наблюдаемое равномерное распределение никеля на атомарном уровне свидетельствует в пользу

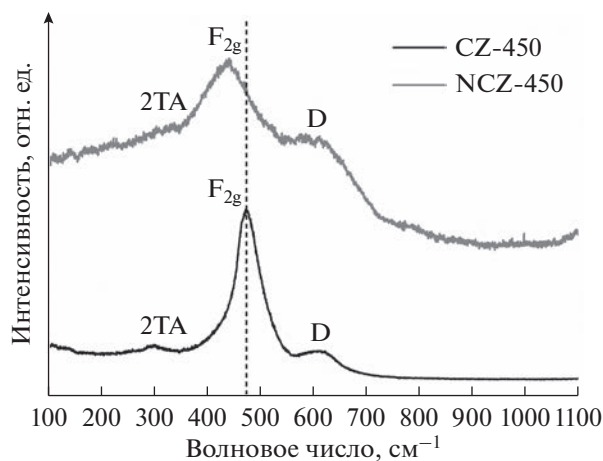


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния катализатора NCZ-450 и образца сравнения CZ-450 без никеля.

формирования в образце NCZ-450 твердого раствора Ni–Ce–Zr–O. Исследование NCZ-450 после каталитических испытаний методами электронной микроскопии подтвердило предположение о распаде твердого раствора Ni–Ce–Zr–O в восстановительных условиях реакции метанирования. Анализ распределения элементов по данным ЭДС выявил отдельные никельсодержащие частицы размером от 2 до 7 нм наряду с небольшим количеством включений никеля атомарного масштаба (рис. 5).

Проведена диагностика катализатора NCZ-450 с использованием рентгенографического метода анализа распределения атомных пар с целью идентификации возможных высокодисперсных соединений. На рис. 6а показана экспериментальная функция *распределения* атомных пар исходного катализатора. Все координационные пики на кривой *G(r)* соответствуют локальному упо-

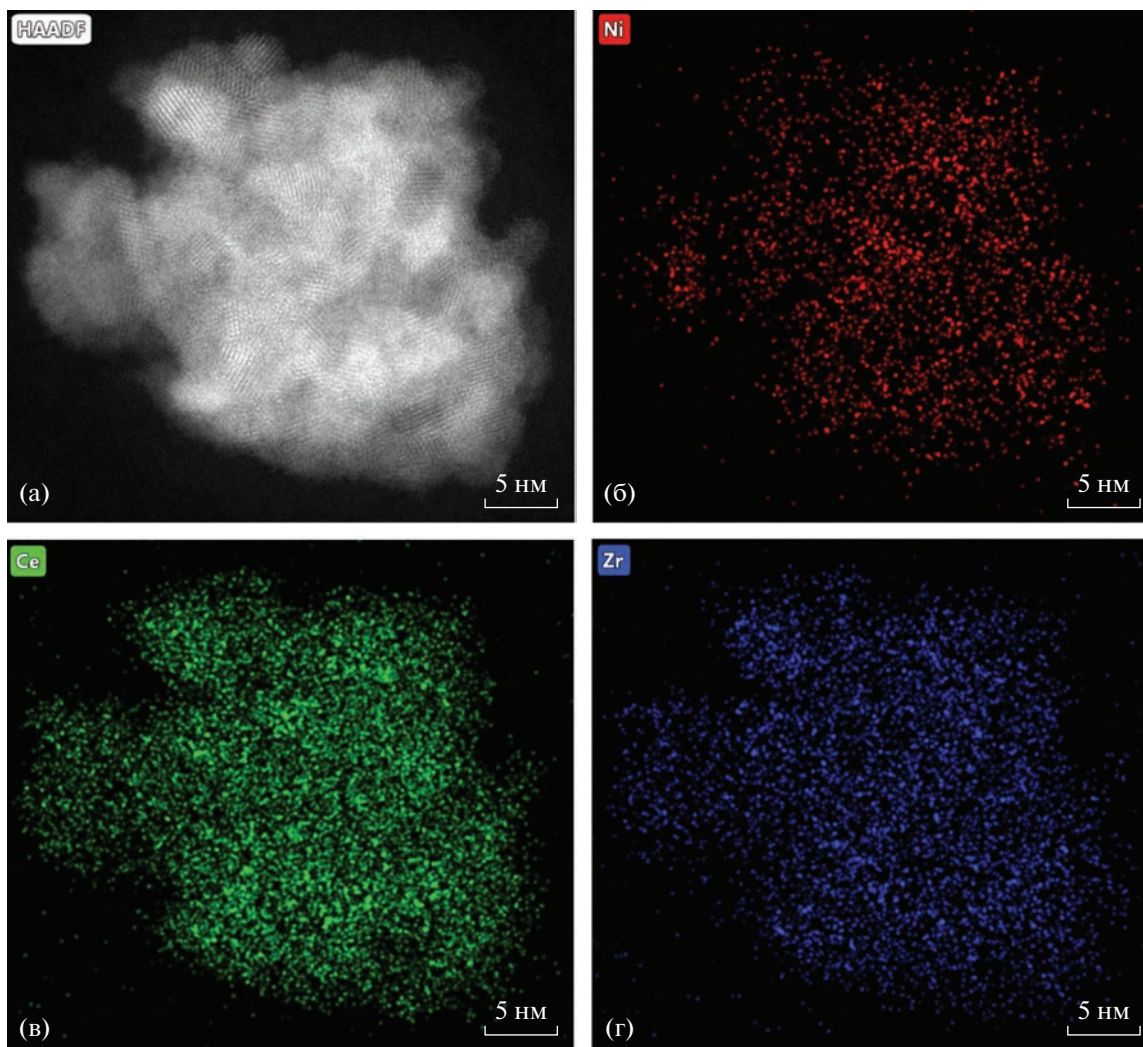


Рис. 4. СПЭМ-изображение исходного образца NCZ-450 (а) и карты распределения элементов в анализируемой области согласно данным ЭДС (б, в, г).

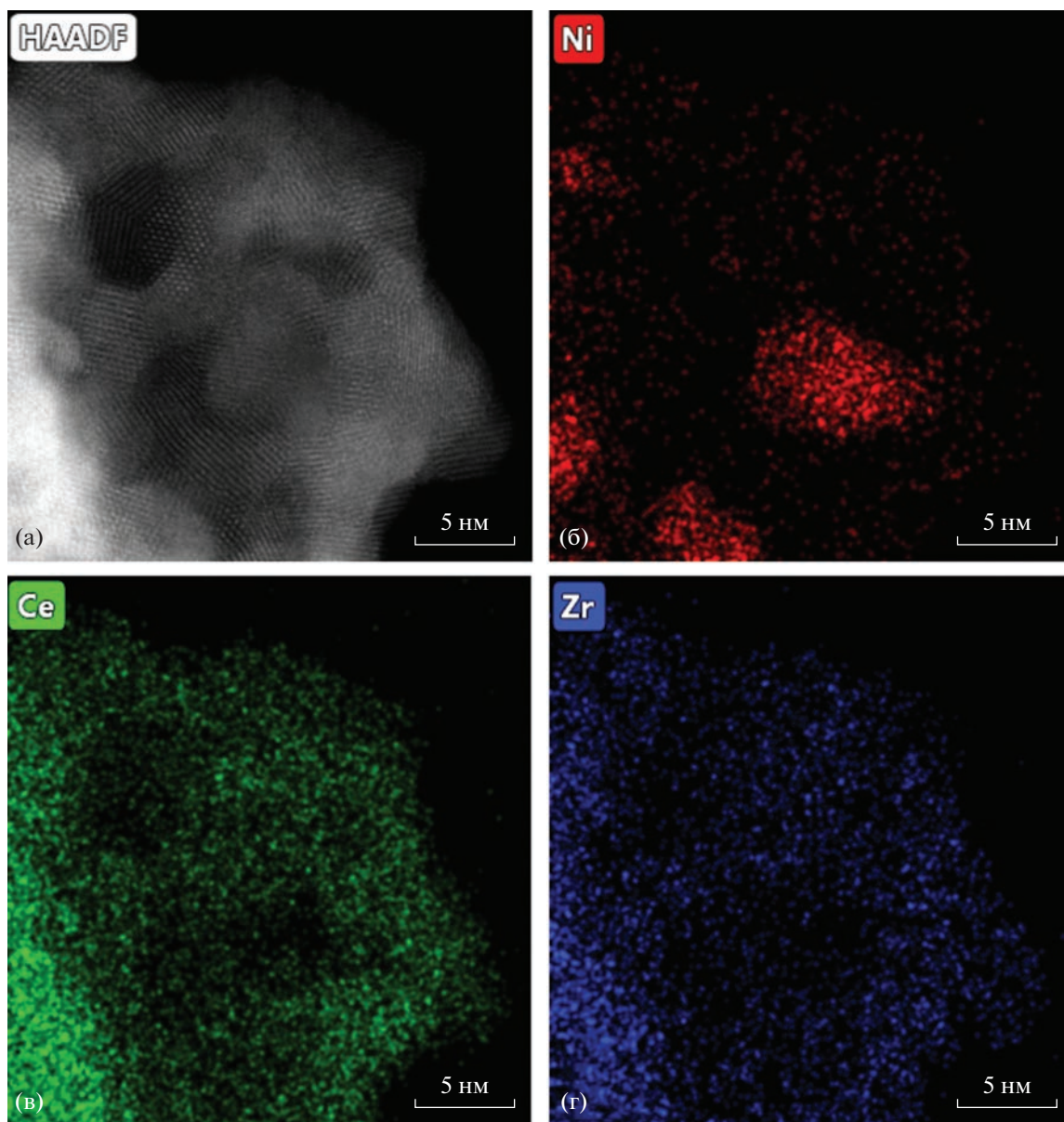


Рис. 5. СПЭМ-изображение образца NCZ-450 после испытаний в реакции метанирования (а) и карты распределения элементов в анализируемой области согласно данным ЭДС (б, в, г).

рядочению атомов, характерному для оксида со структурой типа флюорита (рис. 6а). Дополнительных координационных пиков от никельсодержащих фаз не зафиксировано. Рассчитана функция $G(r)$ для модели частиц твердого раствора замещения $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ со структурой типа флюорита, которая хорошо совпадает с экспериментальной кривой. Таким образом, анализ ближнего порядка атомов тоже свидетельствует в пользу отсутствия в исходном катализаторе NCZ-450 индивидуальных никельсодержащих соединений и образования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O. На рис. 6б приведена экспериментальная функция $G(r)$ для катализатора, испытан-

ного в реакции метанирования CO_2 . Координационные пики на кривой $G(r)$ также соответствуют локальному упорядочению атомов, характерному для оксида со структурой типа флюорита. Однако при анализе кривой $G(r)$ обнаружено появление дополнительного пика на расстоянии $r = 2.5 \text{ \AA}$. Это значение близко к межатомному расстоянию в структуре металлического никеля Ni^0 . Сопоставление экспериментальной функции с модельной, рассчитанной для твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ без никеля, хорошо иллюстрирует наличие на экспериментальной кривой дополнительных пиков на расстояниях 2.5, 4.3 и 6.6 $\text{ \AA}$ (рис. 6б). Все эти межатомные расстояния характерны для структуры

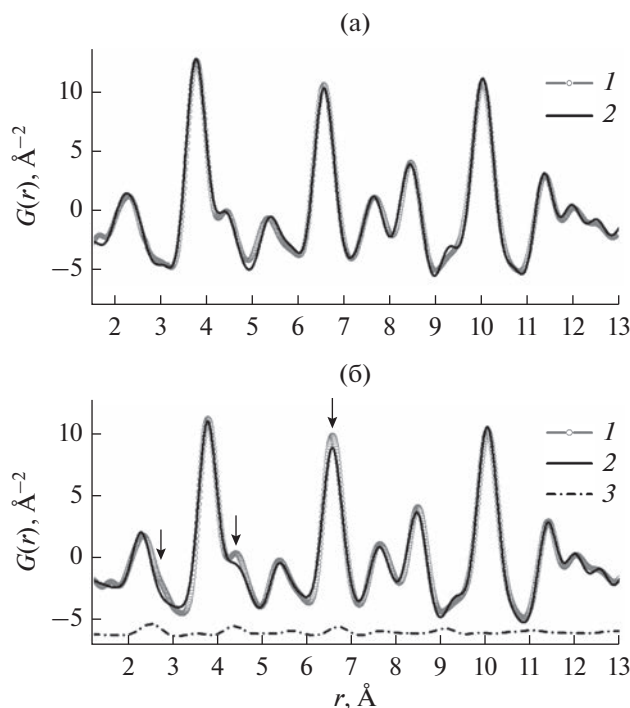


Рис. 6. а – Экспериментальная функция распределения атомных пар $G(r)$ исходного катализатора NCZ-450 (1) в сопоставлении с модельной функцией $G(r)$, рассчитанной для частиц твердого раствора $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ размером 4.0 нм (2); б – экспериментальная функция $G(r)$ испытанного катализатора NCZ-450 (1) в сопоставлении с модельной функцией $G(r)$, рассчитанной для частиц твердого раствора $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ размером 4.0 нм (2) и частиц Ni^0 размером 3.0 нм (3).

металлического никеля Ni^0 . Таким образом, диагностика испытанного катализатора на атомарном уровне структуры позволила установить, что зафиксированные методом электронной микроскопии ультрадисперсные никельсодержащие частицы являются частицами металла Ni^0 .

Методом РФЭС в режиме *pseudo in situ* проведено исследование состава поверхности катализатора NCZ-450 после окислительной обработки в атмосфере кислорода и восстановительной обработки в водородсодержащей атмосфере. На рис. 7 представлены полученные спектры $\text{Ni}2p_{3/2}$. Спектр катализатора после окислительной обработки соответствует никелю в состоянии Ni^{2+} . Наблюдается основной пик с энергией связи в районе 854.3 эВ, а также core-level сателлиты в районе 856.2 и 861.1 эВ. Наличие данных сателлитов, определяемых многоэлектронными процессами, характерно для соединений Ni^{2+} [40, 41]. Такие сателлиты присутствуют в спектрах NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiSiO_3 [42–44]. В спектре катализатора после восстановления имеется основной интенсивный пик с энергией связи ($E_{\text{св}}$) в районе 852.3 эВ с дополнительными пиками в районе 856.8 и

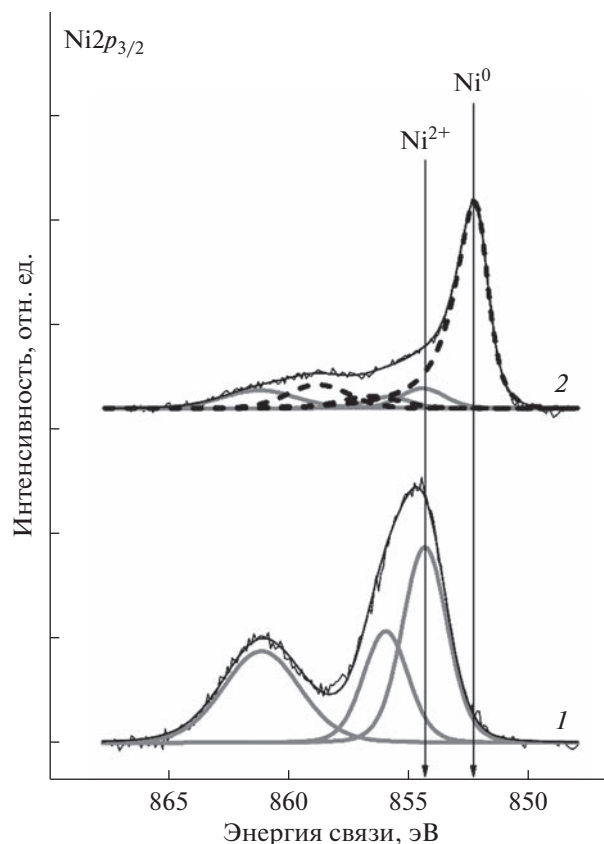


Рис. 7. Спектры $\text{Ni}2p_{3/2}$ катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной (1) и восстановительной (2) средах.

858.9 эВ. Данная структура спектра соответствует никелю в металлическом состоянии Ni^0 [43]. Установлено, что доля никеля в металлическом состоянии составляет 79% (табл. 2). Таким образом, с использованием метода РФЭС показано, что в ходе восстановительной обработки на поверхности катализатора, действительно, образуются частицы металлического никеля Ni^0 . В спектре также наблюдаются пики в районе 854.3 и 856.2 эВ, что может говорить о наличии в образце катионов никеля Ni^{2+} . Не исключено, что небольшая доля катионов никеля Ni^{2+} может сохраняться в структуре смешанного оксида.

На рис. 8а приведены спектры $\text{Zr}3d$ катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной и восстановительной средах. Все они хорошо описываются одним дублетом $\text{Zr}3d_{5/2}-\text{Zr}3d_{3/2}$ с энергией связи $\text{Zr}3d_{5/2}$ в районе 182.0–182.2 эВ, что соответствует цирконии в состоянии Zr^{4+} . Для стехиометрического оксида ZrO_2 значение энергии связи $\text{Zr}3d_{5/2}$ лежит в диапазоне 182.2–183.3 эВ [45–47].

На рис. 8б также представлены спектры $\text{Ce}3d$ катализатора NCZ-450 после обработки в окис-

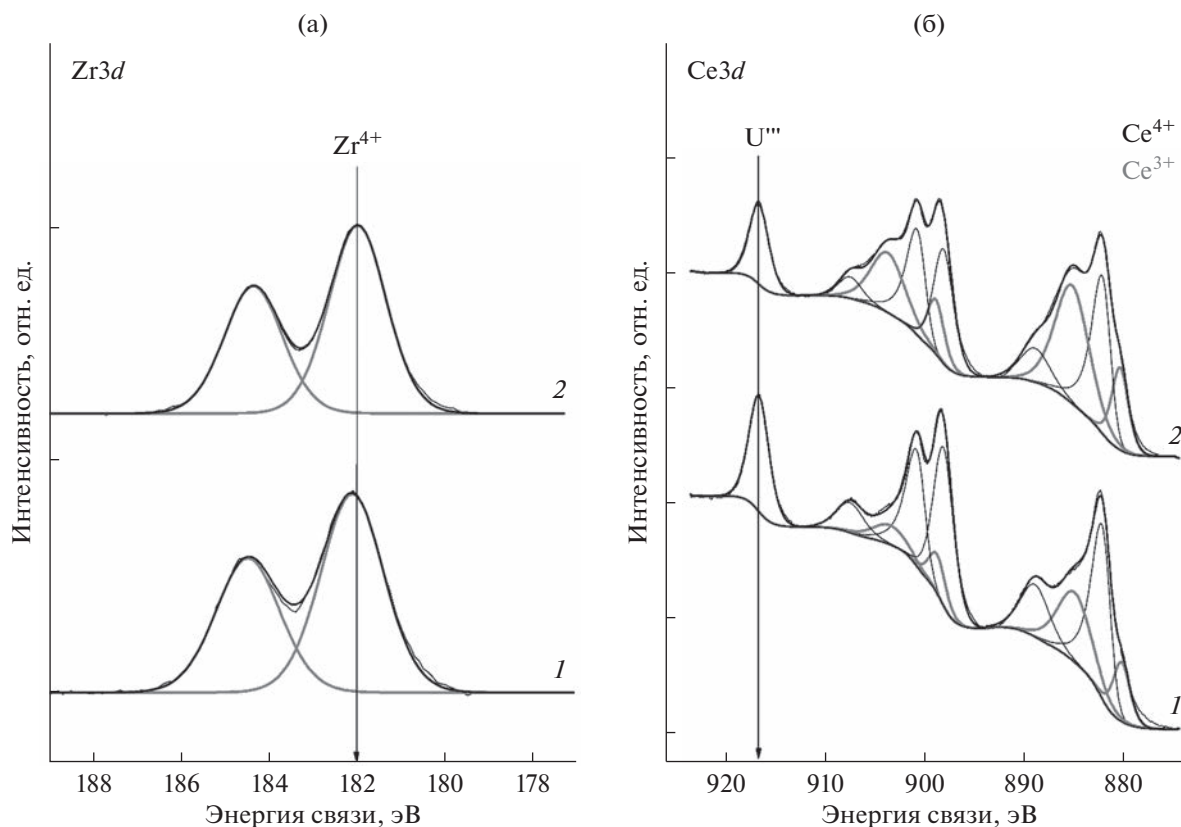
Таблица 2. Состав поверхности катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной и восстановительной водородсодержащей средах

Обработка	$[\text{Ni}]/([\text{Ce}]+[\text{Zr}])$	$[\text{O}]/([\text{Ce}]+[\text{Zr}])$	Ni^0 , %	Ce^{3+} , %
Окислительная	0.074	2.47	0	25
Восстановительная	0.046	1.90	79	44

лительной и восстановительной средах. Как известно, спектры $\text{Ce}3d$ имеют сложную форму. Во-первых, в результате спин-орбитального взаимодействия $3d$ -уровень церия расщепляется на два подуровня $\text{Ce}3d_{5/2}$ и $\text{Ce}3d_{3/2}$, что приводит к появлению в спектре дублета с соотношением интегральных интенсивностей линий 3 : 2. Во-вторых, каждая компонента дублета расщепляется на 3 линии в случае CeO_2 (v/u , v''/u'' , v'''/u''') или на две линии в случае Ce_2O_3 (v'/u' , v_0/u_0). Определив относительные интенсивности данных компонент, можно оценить долю ионов Ce^{3+} [48, 49]. Доля катионов Ce^{3+} для катализатора после обработки в кислороде составляет 25%. При нагреве катализатора в атмосфере водорода восстановление оксида NiO до металла Ni^0 сопровождается частичным восстановлением поверхности оксида

$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ с существенным увеличением содержания катионов Ce^{3+} до 44% (табл. 2.) По всей видимости, имеет место спилловер-эффект, когда легкие активированные адсорбированные частицы водорода ($\text{H}_{\text{адс}}$) диффундируют с поверхности металлических частиц Ni^0 на поверхность носителя с ее восстановлением, как было ранее показано в исследовании нанесенных никельсодержащих катализаторов [16].

На основании данных хемосорбции CO определены площадь поверхности и размер металлических частиц Ni^0 , сформировавшихся в катализаторах NCZ-450 и NCZ-500 после каталитических испытаний в реакции метанирования CO_2 (табл. 1). Средний размер частиц Ni^0 , рассчитанный по результатам хемосорбции, оказался очень большим – 19 и 45 нм для катализаторов NCZ-450

**Рис. 8.** Спектры $\text{Zr}3d$ (а) и $\text{Ce}3d$ (б) катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной (1) и восстановительной (2) средах.

и NCZ-500 соответственно. В тоже время по данным порошковой дифракции, рентгенографического метода анализа распределения атомов и электронной микроскопии испытанный катализатор NCZ-450 содержит ультрадисперсные частицы Ni^0 размером менее 3 нм. В образце NCZ-500 после каталитических испытаний методом порошковой дифракции показано образование кристаллитов Ni^0 со средним размером 5 нм, что также было подтверждено методом электронной микроскопии (снимки не представлены). Такие сильные различия указывают на плохую доступность поверхности частиц Ni^0 для газообразных реагентов. По всей видимости, высокодисперсные частицы металла Ni^0 в образцах NCZ-450 и NCZ-500 после каталитических экспериментов сильно декорированы частицами смешанного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. В образце NCZ-450 в восстановительных условиях каталитической реакции образующиеся при распаде твердого раствора $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ высокодисперсные частицы Ni^0 остаются частично инкапсулированными в объеме носителя $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. На это указывают данные РФЭС, которые свидетельствуют о существенном уменьшении относительного содержания атомов никеля ($[\text{Ni}]/([\text{Ce}]+[\text{Zr}])$) на поверхности катализатора NCZ-450 после его восстановительной обработки (табл. 2). По-видимому, декорирование частицами носителя обуславливает стабильность образующихся при восстановлении частиц Ni^0 к спеканию. Катализатор NCZ-450 был исследован методом порошковой дифракции после обработки в течении 16 ч в водороде при 450°C. Кристаллическая фаза Ni^0 не была зарегистрирована. Это говорит о том, что ультрадисперсные кристаллиты Ni^0 устойчивы к спеканию, долгая выдержка образца в восстановительных условиях не приводит к их укрупнению.

Таким образом, использование метода Пекини позволяет добиться высокой дисперсности соединений никеля в катализаторах $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Однако образующиеся при распаде твердого раствора $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ никельсодержащие частицы частично декорированы частицами смешанного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, что ухудшает доступность поверхности частиц для молекул газообразных реагентов. По этой причине образцы NCZ-450 и NCZ-500 уступают по активности нанесенному катализатору Ni/CZ эквивалентного состава (рис. 1), содержащему после каталитических испытаний по данным хемосорбции и микроскопии частицы Ni^0 размером около 10 нм [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структурных особенностей и каталитических свойств в реакции метанирования CO_2 никельсодержащих катализаторов

$\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, синтезированных методом Пекини. Показано, что метод Пекини позволяет получить оксидный прекурсор, представляющий собой твердый раствор замещения $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$. Данный твердый раствор не стабилен при повышенных температурах. Установлено, что атомы никеля выходят из его состава при нагреве материала в окислительной воздушной среде до температуры 500°C и при нагреве в восстановительной водородсодержащей среде до температуры 400°C с сегрегированием ультрадисперсных частиц оксида NiO и Ni^0 соответственно. Образцы проявляют хорошую активность в реакции метанирования CO_2 , сопоставимую с таковой промышленного катализатора НИАП-07-05, но уступают нанесенным системам. Хотя метод приготовления обеспечивает формирование ультрадисперсных соединений никеля, только часть поверхности никельсодержащих частиц доступна для реагентов вследствие их декорирования частицами смешанного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методами электронной микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией выполнены с применением оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

В работе также использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailer M., Lisboa P., Romeo L.M., Espatolero S. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 69. P. 292.
2. Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 276.
3. Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V 132. P. 110057.
4. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 7. P. 3703.
5. Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Z., Junmei C., Kawi S. // *Catal. Today*. 2020. V. 356. P. 471.
6. Fan W.K., Tahir M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. P. 105460.
7. Lee W.J., Li C., Prajitno H., Yoo J., Patel J., Yang Y., Lim S. // *Catal. Today*. 2021. V. 368. P. 2.
8. Лу Ч., Бянь Л., Чжу Ц., Ван В. // *Кинетика и катализ*. 2014. V. 55. № 2. P. 226. (Li Z., Bian L., Zhu Q., Wang W. // *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. № 2. P. 217.)

9. Le T.A., Kim M.S., Lee S.H., Kim T.W., Park E.D. // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 89.
10. Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 7. P. 5527.
11. Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. // J. Rare Earths. 2015. V. 33. № 6. P. 619.
12. Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P.V., Paukshtis E.A., Sobyenin V.A., Parmon V.N. // Top. Catal. 2016. V. 59. № 15–16. P. 1424.
13. Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 20. P. 9978.
14. Лу Ч., Лу Б., Лу Ч. // Кинетика и катализ. 2015. V 56. № 3. P. 326. (Li Z., Li B., Li Z., Rong X. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 3. P. 329.)
15. Pan Q., Peng J., Sun T., Gao D., Wang S., Wang S. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 123. P. 166.
16. Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Saraev A.A., Gorlova A.M. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 37. P. 20538.
17. Martin N.M., Velin P., Skoglundh M., Bauer M., Carlsson P.-A. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 5. P. 1086.
18. Rombi E., Cutrufello M.G., Atzori L., Monaci R., Ardu A., Gazzoli D., Deiana P., Ferino I. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 515. P. 144.
19. Znak L., Stołecki K., Zieliński J. // Catal. Today. 2005. V. 101. № 2. P. 65.
20. Ashok J., Ang M.L., Kawi S. // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 304.
21. Atzori L., Cutrufello M.G., Meloni D., Onida B., Gazzoli D., Ardu A., Monaci R., Sini M.F., Rombi E. // Front. Chem. Sci. Eng. 2021. V. 15. № 2. P. 251.
22. Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 27. P. 8539.
23. Shan W. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 24. № 1. P. 1.
24. Bendieb Aberkane A., Yeste M.P., Djazi F., Cauqui M.A. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 15. P. 2627.
25. Nie W., Zou X., Chen C., Wang X., Ding W., Lu X. // Catalysts. 2017. V. 7. № 12. P. 104.
26. Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Харченко Н.А., Рогожников В.Н., Горлова А.М., Потемкин Д.И. // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 9. 97829:1–11. (Pakharukova V.P., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Rogozhnikov V.N., Gorlova A.M., Potemkin D.I. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 9. P. 1424.)
27. Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Stonkus O.A., Gorlova A.M., Nikitina N.A., Suprun E.A., Brayko A.S. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 18. P. 3207.
28. Шмаков А.Н., Мытниченко С.В., Цыбуля С.В., Соловьева Л.П., Толочко Б.П. // Журн. структурной химии. 1994. Т. 35. № 2. С. 85. (Shmakov A.N., Mytnichenko S.V., Tsybulya S.V., Solovyeva L.P., Tolochko B.P. // J. Struct. Chem. 1994. V. 35. № 2. P. 224.)
29. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkhaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
30. Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L. // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. № 4. P. 678.
31. Egami T., Billinge S.J.L. Underneath the Bragg Peaks: Structural analysis of complex materials. Pergamon: New York, 2012.
32. Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
33. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-for-WWW), Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, Germany, 2007.
34. Scofield J.H. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
35. Fairley N. www.casaxps.com
36. Hernández-Alonso M.D., Belén Hungría A., Martínez-Arias A., Coronado J.M., Carlos Conesa J., Soria J., Fernández-García M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 13. P. 3524.
37. McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 4. P. 2435.
38. Lin S., Hao Z., Shen J., Chang X., Huang S., Li M., Ma X. // J. Energy Chem. 2021. V. 59. P. 334.
39. Zou W., Ge C., Lu M., Wu S., Wang Y., Sun J., Pu Y., Tang C., Gao F., Dong L. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 119. P. 98335.
40. Alders D., Voogt F.C., Hibma T., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 11. P. 7716.
41. Van Veenendaal M.A., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 16. P. 2459.
42. Carley A.F., Jackson S.D., O'Shea J.N., Roberts M.W. // Surf. Sci. 1999. V. 440. № 3. P. L868.
43. Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
44. Lorenz P., Finster J., Wendt G., Salyn J.V., Žumadilov E.K., Nefedov V.I. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1979. V. 16. № 3. P. 267.
45. Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N., Tsybul'nikov P.G., Tsybulya S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V. // Dalt. Trans. 2015. V. 44. № 35. P. 15499.
46. Tsunekawa S., Asami K., Ito S., Yashima M., Sugimoto T. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1651.
47. Jeon T.S., White J.M., Kwong D.L. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 3. P. 368.
48. Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 12. P. 5728.
49. Christou S.Y., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G., Efsthathiou A.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 106. № 1–2. P. 103.

Nickel Based $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ Catalysts Prepared by Pechini Method for CO_2 Methanation

V. P. Pakharukova^{1, 2, *}, O. A. Stonkus¹, N. A. Kharchenko^{1, 2}, V. N. Rogozhnikov¹, Yu. A. Chesalov¹, A. M. Gorlova^{1, 2}, A. A. Saraev¹, and D. I. Potemkin^{1, 2}

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova Street 2, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: verapakh@catalysis.ru*

Nickel-based $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts were prepared by Pechini method and their catalytic performance towards CO_2 methanation reaction was studied. It was shown that the catalysts exhibit high catalytic activity comparable to the activity of industrial methanation catalyst NIAP-07-05. The catalysts were characterized using a complex of X-ray diffraction methods with experiments on synchrotron radiation, high-resolution electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the preparation method makes it possible to achieve a high dispersion of nickel-containing particles formed during the decomposition of the $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ substitutional solid solution obtained during the synthesis. However, due to the decorating effect, the surface of nickel-containing particles is poorly accessible to reagents. For this reason, the $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts obtained by the Pechini method are less active than the supported $\text{Ni}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ catalysts.

Keywords: CO_2 methanation, nickel-based catalyst, cerium-zirconium oxide, atomic pair distribution analysis, electron microscopy, synchrotron radiation

УДК 544.478

ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА И O_3 -КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ n - C_4H_{10}

© 2023 г. Д. А. Бокарев^а, И. В. Парамошин^а, С. А. Канаев^а, А. Ю. Стахеев^а, *^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследована активность оксидов переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), нанесенных на γ - Al_2O_3 , в реакции разложения озона. Каталитические характеристики образцов, обладающих высокой (NiO/Al_2O_3), низкой (Cr_2O_3/Al_2O_3) и промежуточной (MnO_x/Al_2O_3) активностью в разложении озона, изучены в процессе озон-каталитического окисления (ОЗКО) n -бутана. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ключевое значение в процессе ОЗКО имеет оптимальная активность оксида переходного металла в разложении O_3 . При низкой скорости разложения озона, окисление углеводорода ограничено скоростью образования атомарного кислорода, в случае слишком высокой — конверсия углеводорода снижается из-за “нецелевого” процесса рекомбинации атомарного кислорода. Наилучшие каталитические характеристики в окислении n - C_4H_{10} установлены для катализатора на основе оксида Mn, обладающего оптимальной активностью в разложении O_3 .

Ключевые слова: озон-каталитическое окисление (ОЗКО), оксиды переходных металлов, гетерогенные катализаторы, n -бутан, Al_2O_3

DOI: 10.31857/S0453881123050027, EDN: MUHVDC

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей охраны окружающей среды является очистка отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта от примесей летучих органических соединений (ЛОС). Один из наиболее перспективных методов нейтрализации таких соединений — каталитическое окисление ЛОС с участием озона (ОЗКО) [1]. Благодаря высокой окислительной активности O_3 ОЗКО позволяет эффективно удалять даже такие мало-реакционноспособные соединения, как алканы, при температурах 50–100°C [2]. В качестве катализаторов процесса ОЗКО обычно используются оксиды переходных металлов, нанесенные на различные оксидные или цеолитные носители, активность которых в окислении ЛОС непосредственно связывают с их способностью разлагать озон с образованием высокореакционноспособного атомарного кислорода O^* [3]. Следует, однако, отметить, что систематические данные о зависимости каталитических свойств оксидов переходных металлов в ОЗКО от их активности в разложении

озона, полученные для широкого круга оксидов переходных металлов в идентичных условиях, на настоящий момент в литературе отсутствуют. В настоящем письме мы сообщаем о выявленных нами закономерностях, связывающих активность нанесенных оксидов переходных металлов 4 периода в разложении озона и ОЗКО n -бутана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные катализаторы, содержащие 10 мас. % оксида переходного металла, были приготовлены методом пропитки по влагоемкости водными растворами $VOCl_3$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В качестве носителя использовали γ - Al_2O_3 ($S_{ВЕТ} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$, UOP, Versal Alumina VGL-25), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°C. После пропитки образцы сушили при комнатной температуре, затем прокаливали в течение 3 ч при 500°C.

Структура катализаторов была исследована методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4, НПП “Буревестник”, Россия) и температурно-про-

Сокращения и обозначения: озон-каталитическое окисление — ОЗКО; летучие органические соединения — ЛОС.

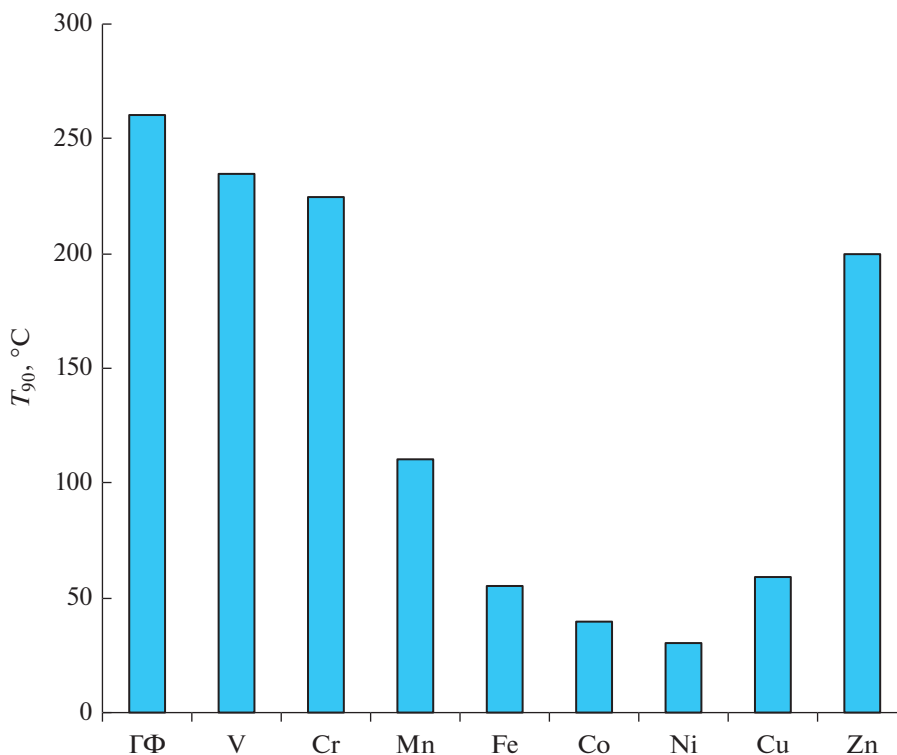


Рис. 1. Температура 90% конверсии озона для оксидов переходных металлов, нанесенных на Al_2O_3 (ГФ — газофазное разложение O_3 в отсутствие катализатора).

граммированного восстановления (УСГА-101, ООО “Унисит”, Россия). Для соответствующих образцов было установлено образование оксидов V_2O_5 , Cr_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$, Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO и ZnO .

ОЗКО бутана проводили на установке проточного типа, оснащенной трубчатым кварцевым реактором ($d_{\text{внутр}} = 10$ мм) с неподвижным слоем катализатора. Подробное описание методики каталитического эксперимента приведено в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно современным представлениям о механизме ОЗКО, протекающего на поверхности оксида переходного металла [1], процесс включает две основные стадии. На первой озон разлагается на молекулярный кислород и его высокореакционноспособную атомарную форму O^* на поверхности оксида, на второй происходит адсорбция ЛОС, его реакция с атомарным кислородом и образование продуктов окисления. Соответственно, процесс разложения O_3 является ключевой стадией ОЗКО и определяет его скорость.

В качестве критерия активности нанесенных оксидов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, и Zn в процессе разложения O_3 использовали температуру дости-

жения 90% конверсии O_3 (T_{90}). Полученные данные (рис. 1) позволяют заключить, что при переходе от катализаторов, содержащих оксиды “ранних” переходных металлов, таких как V и Cr ($T_{90} = 260$, 235°C), к образцам на основе оксидов Mn, Fe, Co и Ni каталитическая активность в разложения озона значительно возрастает, и T_{90} снижается до 30 – 50°C . Для Cu- и Zn-содержащих катализаторов наблюдается повышение T_{90} , свидетельствующее о снижении их активности. Эти результаты указывают на то, что наибольшая скорость в разложении озона наблюдается для $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, для которого, согласно [1], можно ожидать максимальной эффективности в ОЗКО *n*-бутана.

Было проведено сравнение каталитических характеристик образцов с высокой, низкой и промежуточной активностью в разложении озона ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 35^\circ\text{C}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 235^\circ\text{C}$ и $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{90} = 115^\circ\text{C}$) с их свойствами в ОЗКО *n*-бутана. Как показали результаты экспериментов, взаимосвязь каталитических свойств исследуемых образцов в этих двух процессах носит сложный характер (рис. 2).

Для катализатора $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, активность которого O_3 максимальна, действительно наблюдается наибольшая конверсия *n*- C_4H_{10} при температуре

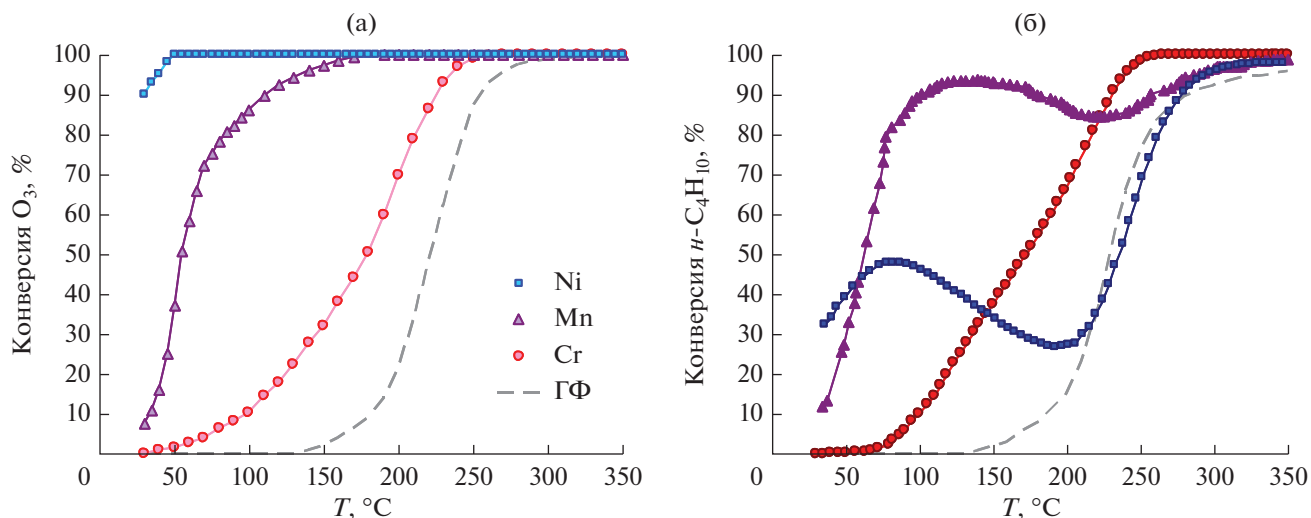


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии озона в реакции его разложения (а) и конверсии *n*-бутана в ОЗКО (б) для катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Пунктирная линия (ГФ — газозное разложение) соответствует протеканию некаталитического процесса в газовой фазе.

35°C (~32%), тогда как катализатор $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказался неактивен. Для $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия *n*- C_4H_{10} при 35°C не превышает 15%. Однако при повышении температуры выше 80°C степень превращения углеводорода на $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ быстро снижается, и при $T_{\text{реакции}} > 200^\circ\text{C}$ конверсионный профиль полностью совпадает с таковым для газозного процесса. Это указывает, что вклад O_3 -каталитического окисления становится пренебрежимо мал.

Оптимальные каталитические свойства проявляет $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в присутствии которого конверсия *n*- C_4H_{10} превышает 90% уже при 100°C, тогда как в случае катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ его низкая активность в разложении озона ожидаемо приводит к незначительной конверсии бутана в ОЗКО при $T \leq 150^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Полученные результаты можно объяснить, используя следующую схему протекания процесса O_3 -каталитического окисления углеводородов (схема 1):

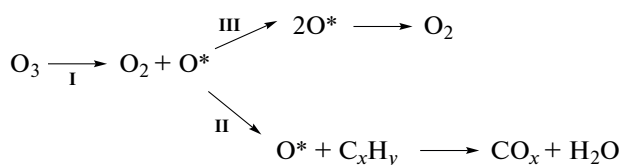


Схема 1. Маршруты протекания процесса ОЗКО углеводородов.

Поскольку необходимым условием реализации ОЗКО является образование атомарного кислорода O^* (реакция I), то из-за низкой активности $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в этой реакции при температурах

<80°C окисления углеводорода не происходит. Напротив, высокая активность катализатора $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ведет к тому, что ОЗКО происходит уже в области 35–50°C. Однако образование O^* , проходящее со значительной скоростью, сопровождается процессом его рекомбинации (реакция III) [4], который конкурирует с ОЗКО (II). В результате концентрация O_3 в реакционной смеси уменьшается, что приводит к снижению скорости ОЗКО (II). Наилучшие же каталитические характеристики имеет катализатор $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, оптимальная активность которого в реакции разложения озона способствует эффективному протеканию реакции ОЗКО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00214, <https://rscf.ru/project/23-13-00214/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu B., Ji J., Zhang B., Huang W., Gan Y., Leung D.Y.C., Huang H. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 422. P. 126847.
2. Mytareva A.I., Mashkovsky I.S., Kanaev S.A., Bokarev D.A., Baeva G.N., Kazakov A.V., Stakheev A.Y. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 506.
3. Lin F., Wang Z., Zhang Z., He Y., Zhu Y., Shao J., Yuan D., Chen G., Cen K. // Chem. Eng. J. 2020. V. 382. P. 123030.
4. Einaga H., Maeda N., Nagai Y. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3147.

Decomposition and O₃-Catalytic Oxidation of *n*-C₄H₁₀**D. A. Bokarev¹, I. V. Paramoshin¹, S. A. Kanaev¹, and A. Y. Stakheev¹, ****¹N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS,
Leninsky prospekt, 47, Moscow, 119991 Russia***e-mail: st@ioc.ac.ru*

The activity of transition metal oxides (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) deposited on γ -Al₂O₃ in the ozone decomposition reaction has been studied. The catalytic characteristics of samples with high (NiO/Al₂O₃), low (Cr₂O₃/Al₂O₃) and intermediate (MnO_x/Al₂O₃) activity in ozone decomposition were studied in the process of ozone-catalytic oxidation (OZCO) of butane. The obtained results allow us to conclude that the optimal activity of transition metal oxide in the decomposition of O₃ is of key importance in the OZCO process. At a low rate of ozone decomposition, the oxidation of hydrocarbons is limited by the rate of formation of atomic oxygen, in the case of too high - the conversion of hydrocarbons is reduced due to the "inappropriate" process of recombination of atomic oxygen. The best catalytic characteristics in the oxidation of *n*-C₄H₁₀ have been established for a catalyst based on Mn oxide, which has optimal activity in the decomposition of O₃.

Keywords: ozone-catalytic oxidation (OZCO), transition metal oxides, heterogeneous catalysts, *n*-butane, Al₂O₃